

298. Extraction liquide-liquide par des esters alkylphosphoriques II. ¹⁾ Extraction des nitrates de béryllium et des autres alcalino-terreux par le tri-*n*-butylphosphate

par G. Brunisholz, W. Hirsbrunner et J. Aerny²⁾

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(11 IX 72)

Summary. The solvent extraction systems $\text{Be}(\text{NO}_3)_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O--TBP/kerosene}$ and $\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O--TBP/kerosene}$ (TBP = tri-*n*-butylphosphate, M = Be, Mg, Ca and Sr) have been studied. The alkaline earths elements are poorly extracted. Only very high acidities allow better extraction of beryllium. The sequence of extraction of the alkaline earths elements by the TBP depends on the concentration of the cations and is $\text{Ca} > \text{Be} > \text{Sr} > \text{Mg}$ if the metal concentration is lower than 2 M.

1. Introduction. – Le béryllium est un des constituants principaux de la gadolinite, minéral important des terres yttriques, de formule $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Y}^{\text{III}})\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Il accompagne donc les terres rares dans les solutions obtenues après attaque du minéral par HNO_3 . Les méthodes classiques d'élaboration de la gadolinite font intervenir des précipitations sélectives [2]. Actuellement, de nombreux procédés de séparation des nitrates de terres rares, en particulier de l'yttrium, font intervenir des processus d'extraction liquide/liquide [3]. L'extractant le plus utilisé semble être le tri-*n*-butylphosphate (TBP) [4]. A notre connaissance, aucune étude sur l'extraction du béryllium par le TBP n'a été publiée.

Dans ce mémoire, nous donnons les résultats d'une étude de l'extraction de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ en présence de HNO_3 par le TBP. A titre de comparaison, nous avons examiné l'extraction des nitrates de Mg, Ca et Sr par le TBP à 50 vol. % dans le kérosène.

2. Système $\text{Be}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{kérosène}$. – Les résultats sont reportés dans les tableaux 1 et 2. Les phases organiques n'ayant en général pas été pré-équilibrées par une solution aqueuse (voir partie exp.), il y a extraction d'eau par le TBP. Ce fait provoque une variation non négligeable du volume des phases; celle-ci peut être calculée à partir du bilan de masse du béryllium. Elle est reportée dans la colonne *A* vol. % des tableaux 1 et 2.

Discussion. De façon générale, le béryllium est très peu extrait par le TBP. Ses coefficients de partage sont inférieurs à celui de HNO_3 ($D_{\text{HNO}_3} = 0,20$), même aux concentrations élevées de Be^{2+} . Pour une concentration initiale donnée de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, l'augmentation de l'acidité provoque d'abord une diminution de l'extraction jusqu'à une concentration 5M de HNO_3 , puis une augmentation. Aux acidités supérieures à 10M, le béryllium est extrait dans une proportion beaucoup plus grande.

¹⁾ Communication précédente v. [1].

²⁾ Adresse actuelle: Service Fédéral de l'Hygiène Publique Berne.

Tableau 1. *Extraction de Be(NO₃)₂ en présence de HNO₃ par le TBP (50 vol. %) dans le kérosène*

Extn. N°	[Be] _{aq} ^{init}	[HNO ₃] _{aq} ^{init} (mole/l)	[Be] _{aq} ^{fin}	[Be] _{org} ^{fin}	D _{Be}	Δ vol. %
1	0,0975	1,00	0,101	0,00 ^{a)}	0,0	3,9
2	0,488	1,00	0,518	4,12·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻³	5,9
3	1,95	1,00	2,03	0,0109	5,4·10 ⁻³	4,5
4	2,93	1,00	3,04	0,0555	1,8·10 ⁻²	5,7
5	3,90	1,00	4,03	0,139	3,5·10 ⁻²	7,0
6	4,88	1,00	5,14	0,257	5,0·10 ⁻²	10,7
7	0,102	10,0	0,110	0,00 ^{a)}	0,0	7,4
8	0,203	10,0	0,222	0,00 ^{a)}	0,0	8,4
9	0,508	10,0	0,552	3,08·10 ⁻⁴	5,6·10 ⁻⁴	8,1
10	1,02	10,0	1,10	1,77·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	7,8
11	2,03	10,0	2,25	4,04·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	11,6
12	0,98	0,101	1,00	7,9·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³	2,6
13	0,98	1,01	1,02	1,52·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	3,7
14	0,98	3,02	1,04	5,6·10 ⁻⁴	5,4·10 ⁻⁴	5,9
15	0,98	6,04	1,06	4,8·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁴	7,0
16	0,98	10,1	1,09	2,42·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	9,8
17	0,98	9,51	0,96	4,76·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³	b)
18	0,98	11,9	0,94	4,71·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²	b)
19	0,98	14,3	0,82	2,18·10 ⁻¹	2,7·10 ⁻¹	b)

a) non décelable par la méthode d'analyse.

b) dans les extractions 17 à 19, les phases organiques ont été prééquilibrées trois fois successivement par HNO₃ 65%; [HNO₃]_{org}^{init} vaut alors 2,86M, ce qui correspond à D_{HNO₃} = 0,20.

Tableau 2. *Extraction de Be(NO₃)₂ en présence de HNO₃ par le TBP (10–100 vol. %) dans le kérosène*

Extn. N°	[Be] _{aq} ^{init}	[HNO ₃] _{aq} ^{init} (mole/l)	[TBP] _{org}	[Be] _{aq} ^{fin}	[Be] _{org} ^{fin}	D _{Be}	Δ vol. %
20	1,00	1,00	0,365	1,00	0,00 ^{a)}	0,0	0,3
21	1,00	1,00	0,731	1,00	2,44·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	0,4
22	1,00	1,00	1,46	1,04	8,52·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻⁴	4,3
23	1,00	1,00	2,19	1,06	2,98·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	6,9
24	1,00	1,00	2,92	1,08	1,02·10 ⁻²	9,4·10 ⁻³	7,8
25	1,00	1,00	3,29	1,08	1,84·10 ⁻²	1,7·10 ⁻²	9,1
26	1,00	1,00	3,65	1,08	3,15·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²	10,9
27	1,01	10,0	0,365	1,03	0,00 ^{a)}	0,0	1,7
28	1,01	10,0	0,731	1,04	0,39·10 ⁻³	3,8·10 ⁻⁴	2,7
29	1,01	10,0	1,46	1,09	1,42·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³	7,1
30	1,01	10,0	2,19	1,13	3,29·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³	10,5
31	1,01	10,0	2,92	1,19	6,31·10 ⁻³	5,3·10 ⁻³	15,2
32	1,01	10,0	3,29	1,21	8,51·10 ⁻³	7,0·10 ⁻³	17,3
33	1,01	10,0	3,65	1,22	1,12·10 ⁻²	9,2·10 ⁻³	17,8

a) non décelable par la méthode d'analyse.

La variation des volumes des phases des extractions 12 à 16 est linéaire en fonction de la concentration de HNO_3 (fig. 1). L'ordonnée à l'origine de la droite indique une

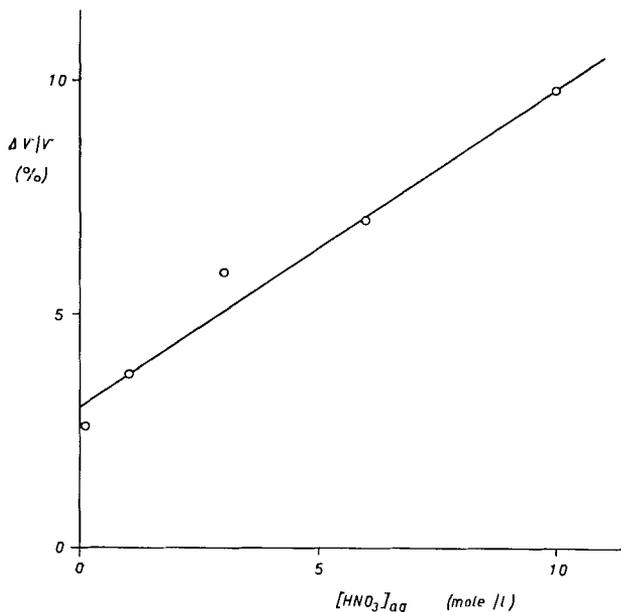
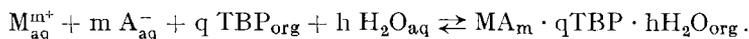


Fig. 1. Variation des volumes des phases lors de l'extraction de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 0,98 M par le TBP (50 vol. %) dans le kérosène

extraction d'eau de 3,0%. Le rapport molaire TBP/ H_2O dans la phase organique vaut alors 1,1, ce qui correspondrait à la formation d'un composé d'addition $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Une constante de formation de 0,1 pour ce complexe a été déterminée par *Bramer & Högfeldt* [5].

L'extraction d'un sel MA_m par le TBP peut être représentée par une équation générale:



Dans la fig. 2, nous avons reporté la variation du logarithme du coefficient de partage du béryllium en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. La pente de la droite pour l'extraction de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ en présence de HNO_3 10M vaut $2,0 + 0,1$; on en déduit que le coefficient q est égal à 2 dans ces conditions. Pour une solution aqueuse de HNO_3 1 M, le coefficient q vaut également 2, mais uniquement jusqu'à une concentration 2M du TBP dans le kérosène (55 vol. % dans le diluant). Aux concentrations plus élevées du TBP, un rapport molaire TBP/ $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ plus grand intervient dans l'extraction; q vaut alors $4,3 + 0,5$.

Le TBP possède un pouvoir d'extraction considérablement plus élevé pour les terres rares que pour le béryllium [6]. Leur séparation dans les solutions nitriques obtenues par attaque de la gadolinite doit donc être facilement réalisable.

3. Systèmes $M(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{kérosène}$ ($M = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba). – Les résultats de ces systèmes sont reportés dans le tableau 3. La seule variable est la

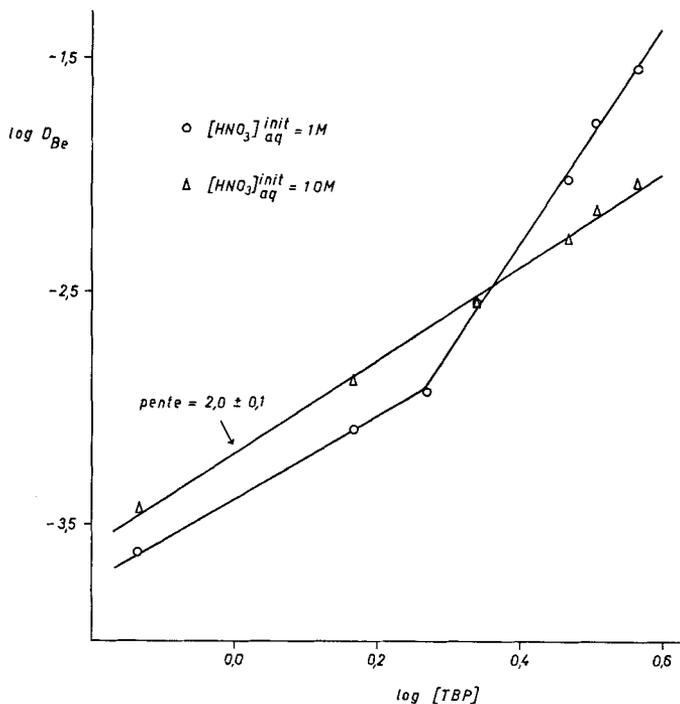


Fig. 2. Influence de la concentration du TBP sur l'extraction de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 1,0M en présence de HNO_3 1,00M ou 10,0M

concentration du cation alcalino-terreux. Elle augmente jusqu'à la limite de solubilité de chacun des sels.

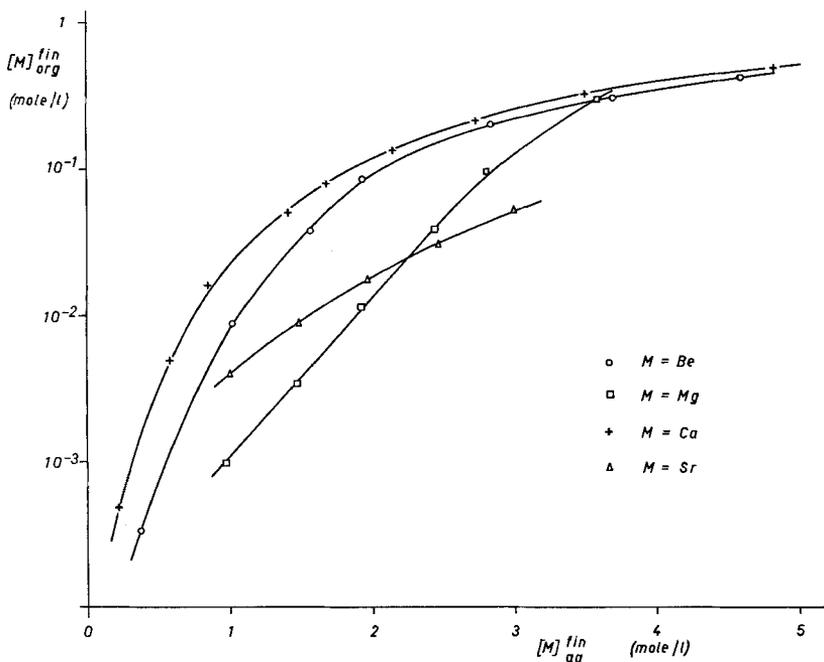
Discussion. Les courbes de partage de quatre éléments alcalino-terreux (du Be au Sr) sont représentées dans la fig. 3. Les nitrates de ces éléments ne sont que très faiblement extraits par le TBP, avec des coefficients de partage inférieurs à 0,1. La fig. 3 montre que la séquence d'extraction dépend de la concentration de métal. Lorsque celle-ci est inférieure à 2M, cette séquence est $\text{Ca} > \text{Be} > \text{Sr} > \text{Mg}$. Si la concentration initiale de métal est supérieure à 2M, il y a intervention du Mg et du Sr, ce dernier devenant alors l'élément le moins extrait. Nous n'avons pas inclus le baryum dans la séquence à cause de la faible solubilité de son sel.

Il y a peu de différence entre le comportement du béryllium et celui du calcium. Par contre, le magnésium, qui devrait occuper une position intermédiaire, est moins extrait que ces 2 éléments.

Signalons que *Mikhailichenko et coll.* [6] ont aussi étudié l'extraction des nitrates de Mg, Ca, Sr et Ba, mais avec du TBP non dilué. Dans ces conditions, les coefficients de partage sont plus élevés. Le comportement de ces éléments est analogue à celui que nous avons observé, sauf que l'inversion du Mg et du Sr dans la séquence d'extraction intervient à la concentration 1M au lieu de 2M.

Tableau 3. *Extraction des nitrates alcalino-terreux par le TBP (50 vol. %) dans le kérosène*

$[M(NO_3)_2]_{aq}^{init}$ (mole/l)	$[M]_{aq}^{fin}$	$[M]_{org}^{fin}$	$[M(NO_3)_2]_{aq}^{init}$ (mole/l)	$[M]_{aq}^{fin}$	$[M]_{org}^{fin}$
1) béryllium			3) calcium		
0,098	0,102	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,228	0,228	$4,8 \cdot 10^{-4}$
0,295	0,307	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,588	0,574	$5,0 \cdot 10^{-3}$
1,10	1,05	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,88	0,86	$1,6 \cdot 10^{-2}$
1,54	1,56	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,47	1,41	$5,0 \cdot 10^{-2}$
2,05	1,94	$8,4 \cdot 10^{-2}$	1,76	1,68	$7,8 \cdot 10^{-2}$
3,08	2,83	0,202	2,28	2,15	0,133
4,11	3,69	0,313	2,94	2,73	0,216
5,13	4,62	0,434	3,28	3,50	0,330
			5,43	4,84	0,492
2) magnésium			4) strontium		
0,98	0,97	$9,7 \cdot 10^{-4}$	1,00	1,00	$4,0 \cdot 10^{-3}$
1,46	1,46	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1,50	1,49	$9,3 \cdot 10^{-3}$
1,95	1,92	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,98	1,97	$1,8 \cdot 10^{-2}$
2,49	2,43	$4,0 \cdot 10^{-2}$	2,49	2,46	$3,1 \cdot 10^{-2}$
2,93	2,79	$9,7 \cdot 10^{-2}$	3,06	3,00	$5,4 \cdot 10^{-2}$
3,90	3,58	0,314	5) baryum (solution saturée)		
			0,373	0,371	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Fig. 3. *Courbes de partage des nitrates alcalino-terreux dans les systèmes $M(NO_3)_2-H_2O-TBP$ (50 vol. %) dans le kérosène*

Pour favoriser l'extraction des terres rares par le TBP, on a recours en général à l'emploi d'un relarguant. Celui-ci doit être très peu soluble dans le solvant organique. De ce point de vue, le meilleur relarguant dans la famille des alcalino-terreux est le magnésium, pour des concentrations inférieures à 2 M.

Conventions: les indices «aq» et «org» représentent «phase aqueuse» et «phase organique», respectivement; les abréviations «init» et «fin» signifient «phase initiale (avant l'extraction)» et «phase à l'équilibre d'extraction».

4. Partie expérimentale

4.1. *Produits*. Le tri-*n*-butylphosphate (pratique, *Fluka*) a été purifié selon *Peppard* [5], sans distillation finale. Le kérosène est de qualité purum (*Fluka*). Les nitrates de Mg, Ca, Sr et Ba sont de qualité «pour analyse» (*Merck*), alors que $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ est «crist. très pur» (*Merck*). HNO_3 est de qualité «pour analyse» (*Merck*).

4.2. *Méthodes d'analyse*. **Mg**: titrage complexométrique par EDTA en présence de tampon pH 10 ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ selon *Schwarzenbach*); indicateur 125 mg jaune de méthyle + 500 mg noir ériochrome T dans 100 ml triéthanolamine. Ca: semblable, mais après adjonction de $\text{K}_2[\text{MgEDTA}]$. **Sr** et **Ba**: échangés contre H^+ sur résine acide Dowex X8 50–100 mesh; dosage acidimétrique par NaOH. **Be**: dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique dans une flamme $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ à l'aide d'un appareil *Perkin-Elmer* 303; la teneur en Be de chaque échantillon est calculée à partir de l'absorption correspondante à l'aide du programme ABSAT 1 [8]; afin d'éviter la précipitation de $\text{Be}(\text{OH})_2$, toutes les solutions sont 0,1 M en HNO_3 après dilution. Cet acide n'a pas d'influence sur le dosage de Be jusqu'à une concentration 1 M. A des concentrations plus élevées, HNO_3 a un effet dépressif sur l'absorption.

4.3. *Technique de travail*. Des volumes égaux (30 à 50 ml) des phases aqueuse et organique (non prééquilibrée) sont introduits dans une ampoule à décanter et agités mécaniquement durant 10 min. Après décantation, les phases sont toujours limpides. Toutes les extractions sont effectuées à température ambiante ($22 \pm 3^\circ$).

Pour la détermination des coefficients de partage, on prélève des volumes égaux de chacune des phases et détermine la concentration du métal. Pour l'analyse de la phase organique, on effectue d'abord 4 réextractions successives par des mêmes volumes d'eau.

Nous remercions l'Institut de Minéralogie (Dir.: Prof. R. *Woodlly*) de la mise à disposition de son spectrophotomètre d'absorption atomique. Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* que nous remercions de son appui.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. *Brunisholz*, W. *Hirsbrunner* & R. *Roulet*, *Helv.* 55, 2947 (1972).
- [2] R. H. A. *Plimmer* & W. J. N. *Burch*, *J. chem. Soc.* 1929, 292; B. C. *Purkayastha* & M. *Ganguli*, *J. Indian chem. Soc.* 35, 499 (1958).
- [3] B. *Weaver* dans «Progress in the Science and Technology of the Rare Earths», vol. 3, p. 129. Ed. LeRoy *Eyring*, Pergamon Press, London, 1968.
- [4] J. *Aerny*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1970.
- [5] E. *Brauer* & E. *Högfeldt*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 23, 115 (1961).
- [6] D. F. *Peppard*, W. J. *Driscoll*, R. *Sironen* & S. *McCarthy*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 4, 326 (1957) voir aussi *Aerny* [4].
- [7] A. I. *Mikhailichenko*, M. A. *Klimenko* & V. P. *Bulgakova*, *Russ. J. inorg. Chemistry* 16, 1363 (1971).
- [8] Bibliothèque des programmes, Institut de Chimie Minérale et Analytique, programme 17, Lausanne, 1969.