

The author wishes to acknowledge his indebtedness to Prof. *W. Keller-Schierlein* for providing the sample and to Mr. *Paul Seiler* and Dr. *Fritz Winkler* for their help at various stages of this work. He also thanks Prof. *W. Keller* and Prof. *J. D. Dunitz* for providing laboratory facilities and the ETH Zürich for the award of a research Fellowship.

REFERENCES

- [1] *F. Benz, F. Knüsel, J. Nüesch, H. Treichler, W. Voser, R. Nyfeler & W. Keller-Schierlein*, *Helv.* 57, 2459 (1974).
[2] *I. L. Karle & J. Karle*, *Acta crystallogr.* 17, 835 (1964); *J. Karle & I. L. Karle*, *ibid.* 21, 849 (1966).
[3] *G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson*, *Acta crystallogr.* A27, 368 (1971).
[4] *T. E. Koetzle, M. S. Lehmann & W. C. Hamilton*, *Acta crystallogr.* B29, 231 (1973).
[5] *I. L. Karle*, *Acta crystallogr.* B26, 765 (1970).

269. Extraction liquide-liquide par des esters alkylphosphoriques.**III¹⁾ Séparation de la paire yttrium – gadolinium par l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique²⁾**par **G. Brunisholz** et **W. Hirsbrunner**

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne

(19. IX. 74)

Summary. The separation of yttrium and gadolinium by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (H(DEHP)) from solutions in HNO₃ has been studied. The extraction takes place by the same mechanism for both elements. The extraction by the ion-exchange reaction is more selective than the extraction by the solvation reaction. Methyl isobutyl ketone, compared to kerosene as diluent for H(DEHP), reduces more the extraction of Y than that of Gd, without affecting the mechanisms.

Introduction. – Dans un mémoire précédent [3], nous avons communiqué les résultats des extractions de Y(NO₃)₃ et de Y(ClO₄)₃ par l'acide di-(2-éthylhexyl)-phosphorique (H(DEHP)). Dans le présent travail nous démontrons les possibilités d'appliquer cet extractant à la séparation de la paire yttrium-gadolinium, les deux constituants principaux de la gadolinite.

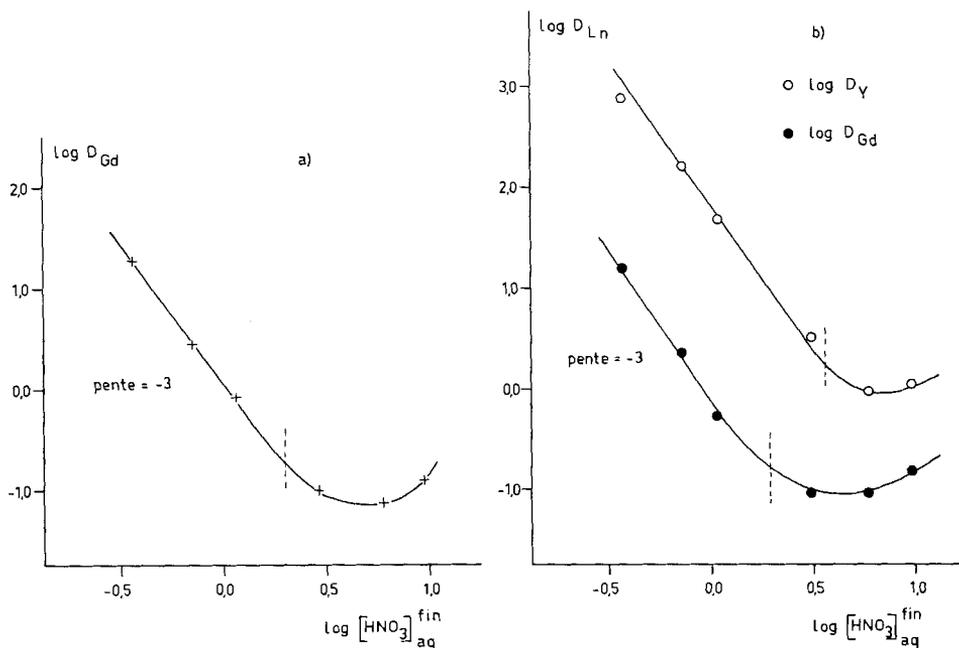
1. Système Gd³⁺ – H⁺ – NO₃[–] – H₂O – H(DEHP)/kérosène. – Nos résultats sont compilés dans le tableau 1, et les essais Nos 1 à 6 sont transposés dans la fig. 1 a. Le comportement de Gd(NO₃)₃ est analogue à celui de Y(NO₃)₃ [3]. Cependant, les coefficients de partage sont considérablement plus faibles; le domaine d'acidité où il y a extraction par échange d'ions uniquement est plus restreint ([HNO₃] < 2 M au lieu de < 3 M) et le minimum d'extraction se situe à une acidité plus faible ([HNO₃] = 5–6 M au lieu de 7–8 M dans le cas de Y(NO₃)₃).

¹⁾ Communication précédente: [1].

²⁾ Extrait de la thèse de *W. Hirsbrunner* [2].

Tableau 1. *Système Gd³⁺ – H⁺ – NO₃⁻ – H₂O – H(DEHP)/kérosène*

| No | [Gd] _{aq} ^{init} | [HNO ₃] _{aq} ^{init} | [Gd] _{aq} ^{fin} | [Gd] _{org} ^{fin} | [HNO ₃] _{aq} ^{fin} | D _{Gd} |
|-----------------------|------------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|--|-----------------|
| a) [H(DEHP)] = 1,00 M | | | | | | |
| 1 | 0,0995 | 0,100 | 0,0052 | 0,092 | 0,36 | 18 |
| 2 | 0,0995 | 0,500 | 0,0252 | 0,072 | 0,71 | 2,8 |
| 3 | 0,0995 | 1,00 | 0,0522 | 0,0445 | 1,13 | 0,85 |
| 4 | 0,0995 | 3,00 | 0,087 | 0,0087 | 2,94 | 0,10 |
| 5 | 0,0995 | 6,00 | 0,090 | 0,0066 | 5,9 | 0,07 |
| 6 | 0,0995 | 10,0 | 0,085 | 0,0121 | 9,4 | 0,14 |
| b) [H(DEHP)] = 0,50 M | | | | | | |
| 7 | 0,00995 | 1,00 | 0,0060 | 0,0031 | 1,00 | 0,52 |
| 8 | 0,0199 | 1,00 | 0,0134 | 0,0067 | 1,02 | 0,50 |
| 9 | 0,0498 | 1,00 | 0,0352 | 0,0130 | 1,04 | 0,37 |
| 10 | 0,0746 | 1,00 | 0,0556 | 0,0178 | 1,05 | 0,32 |
| 11 | 0,0995 | 1,00 | 0,0783 | 0,0206 | 1,06 | 0,26 |

Fig. 1. *Influence de l'acidité sur l'extraction de: a) Gd(NO₃)₃ 0,10 M (+) seul et b) Y(NO₃)₃ 0,05 M (○) + Gd(NO₃)₃ 0,05 M (●) en présence simultanée, par H(DEHP) 1,0 M/kérosène*

En augmentant la concentration de Gd(NO₃)₃ de $\sim 0,01$ M à $\sim 0,1$ M le coefficient du partage diminue d'un facteur 2, contre 17 pour Y(NO₃)₃ dans les conditions pratiquement identiques.

2. Système Y³⁺ – Gd³⁺ – H⁺ – NO₃⁻ – H₂O – H(DEHP)/kérosène. – 2.1. *Mécanismes d'extraction.* Le tableau 2 donne les résultats de nos expériences; les essais 1 à 6,

transcrits dans la fig. 1b, montrent que la présence du gadolinium n'a pas d'influence sur les mécanismes d'extraction de l'yttrium ni *vice-versa*, ni sur leurs domaines de validité.

 Tableau 2. Système $Y^{3+} - Gd^{3+} - H^+ - NO_3^- - H_2O - H(DEHP)/kérosène$

| No | $[Y]_{aq}^{init}$ | $[Gd]_{aq}^{init}$ | $[HNO_3]_{aq}^{init}$ | $[Ln]_{aq}^{fin}$ | $[HNO_3]_{aq}^{fin}$ | D_Y^* | D_{Gd}^* |
|------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|---------|------------|
| a) $[H(DEHP)] = 1,00M$ | | | | | | | |
| 1 | 0,050 | 0,050 | 0,100 | 0,0030 | 0,38 | 810 | 16 |
| 2 | 0,050 | 0,050 | 0,500 | 0,0157 | 0,74 | 170 | 2,2 |
| 3 | 0,050 | 0,050 | 1,00 | 0,0333 | 1,21 | 46 | 0,55 |
| 4 | 0,050 | 0,050 | 3,00 | 0,0575 | 3,07 | 3,2 | 0,09 |
| 5 | 0,050 | 0,050 | 6,00 | 0,0717 | 5,9 | 0,9 | 0,09 |
| 6 | 0,050 | 0,050 | 10,0 | 0,0675 | 9,7 | 1,1 | 0,14 |
| b) $[H(DEHP)] = 0,50M$ | | | | | | | |
| 7 | 0,0050 | 0,0050 | 1,00 | 0,0033 | 1,03 | 48 | 0,52 |
| 8 | 0,010 | 0,010 | 1,00 | 0,0072 | 1,03 | 39 | 0,42 |
| 9 | 0,025 | 0,025 | 1,00 | 0,0210 | 1,07 | 21 | 0,25 |
| 10 | 0,0375 | 0,0375 | 1,00 | 0,0360 | 1,12 | 12 | 0,13 |
| 11 | 0,050 | 0,050 | 1,00 | 0,0521 | 1,14 | 6,7 | 0,09 |

D^* = coefficient de partage en présence de la seconde terre rare.

2.2. *Facteurs de sélectivité.* Il faut distinguer les facteurs de sélectivité théoriques, $S_{Y-Gd} = D_Y/D_{Gd}$, calculés à partir des coefficients de partage des systèmes ne comprenant qu'une terre rare, et les facteurs de sélectivité pratiques (ou réels), $S_{Y-Gd}^* = D_Y^*/D_{Gd}^*$, déterminés à partir des systèmes comprenant les 2 terres rares. La fig. 1b montre que S_{Y-Gd}^* ne varie pas avec l'augmentation de l'acidité des phases aqueuses tant que l'extraction a lieu selon le mécanisme d'échange d'ions pour les 2 terres rares. Dans les conditions de la fig. 1b, S_{Y-Gd}^* vaut 80 pour $[HNO_3] < 2M$; pour des solutions plus acides, le facteur de sélectivité diminue au fur et à mesure que l'extraction par solvatation devient plus importante.

Dans la fig. 2 nous avons reporté les résultats des extractions par H(DEHP) 0,5M/kérosène des solutions d'acidité initiale 1M en HNO_3 . On constate que l'extraction de $Y(NO_3)_3$ n'est pas influencée par la présence de gadolinium (courbe 2 confondue avec courbe 1 établie pour $Y(NO_3)_3$ seul). Par contre, la présence de $Y(NO_3)_3$ défavorise fortement l'extraction de $Gd(NO_3)_3$ (courbe 4). Par conséquent, l'yttrium a, dans la phase organique, un effet antirelégant marqué sur le gadolinium.

 Tableau 3. *Facteurs de sélectivité théoriques et pratiques* dans les conditions suivantes: $[HNO_3]_{aq}^{init} = 1M$, $[H(DEHP)] = 0,5M/kérosène$ et $[Y]_{aq}^{init} = [Gd]_{aq}^{init}$

| $[Ln]_{aq}^{init}$ | 0,010 | 0,020 | 0,050 | 0,075 | 0,100 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $S = D_Y/D_{Gd}$ | 69 | 55 | 30 | 20 | 18 |
| $S^* = D_Y^*/D_{Gd}^*$ | 92 | 92 | 82 | 90 | 73 |

D_Y : réf. [3], D_{Gd} : tabl. 1, D_Y^* et D_{Gd}^* : tabl. 2.

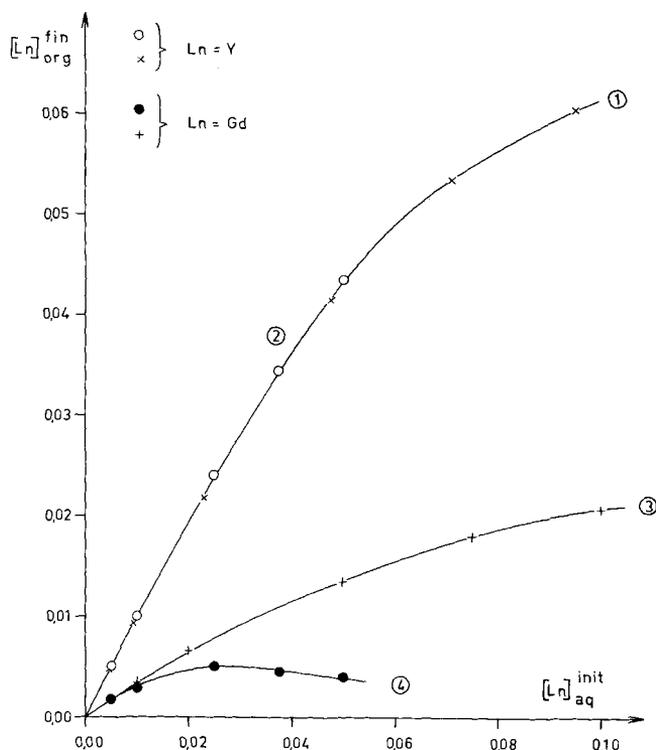


Fig. 2. Courbes de partage pour l'extraction individuelle de $Y(NO_3)_3$ (courbe 1: x), de $Gd(NO_3)_3$ (courbe 3: +) et pour l'extraction simultanée de $Y(NO_3)_3$ (courbe 2: o) et de $Gd(NO_3)_3$ (courbe 4: •) par $H(DEHP)$ 0,50M [hérosène] ($[HNO_3]_{aq}^{init} = 1,00M$; mêmes concentrations initiales des deux terres rares pour les courbes 2 et 4)

Le facteur de sélectivité pratique est plus grand que le facteur de sélectivité théorique (voir tableau 3).

Dans la séquence d'extraction des terres rares par $H(DEHP)$, l'yttrium se place entre l'holmium et l'erbium [4]. Aux concentrations de traceurs ($< 10^{-5}M$), Kolarik & Pankova [5] ont trouvé que les facteurs de sélectivité pour les terres rares adjacentes sont constants du Pm au Lu et valent $2,99 \pm 0,11$. En admettant que cette constance soit maintenue aux concentrations que nous avons utilisées, nous trouvons à partir de $S_{Y,Gd}^* = 80$ un facteur de sélectivité entre 2 terres rares adjacentes de $3,0 \pm 0,1$. Ceci confirme donc le fait que les facteurs de sélectivité, contrairement aux coefficients de partage, ne varient pas avec les concentrations des terres rares (voir par exemple [6] et [7]).

3. Partie expérimentale

3.1. *Produits.* Les produits utilisés sont les mêmes que précédemment [3]. Le nitrate de gadolinium a été préparé à partir du Gd_2O_3 (puriss. Fluka).

3.2. *Méthodes d'analyse.* L'yttrium a été dosé par une méthode radiométrique, comme décrit dans [3]. Le gadolinium a été analysé par complexométrie [8] (EDTA 0,01 ou 0,001M), après évaporation de HNO_3 au bain-marie. Le dosage de la somme des terres rares a été effectué de manière semblable.

3.3. *Techniques de travail.* – a) Système ne contenant qu'une terre rare (Gd). Les phases organiques sont prééquilibrées par une solution aqueuse de HNO_3 1M. Les extractions de volumes égaux des deux phases (9 à 23 ml) se font à température ambiante ($22 \pm 3^\circ$). On agite pendant 1 h et laisse au repos durant 12 h au moins. Le gadolinium contenu dans les phases organiques à l'équilibre est réextrait quatre fois successivement par HNO_3 6M avant d'être dosé. Le coefficient de partage de cet élément est donné par le rapport de ses concentrations dans les phases organique ($[\text{Gd}]_{\text{org}}^{\text{fin}}$) et aqueuse ($[\text{Gd}]_{\text{aq}}^{\text{fin}}$) à l'équilibre d'extraction.

b) Systèmes contenant deux terres rares (Y + Gd). La technique de travail est la même que décrite précédemment [3] avec un dosage supplémentaire: la somme des terres rares dans les phases aqueuses à l'équilibre, ce qui donne $[\text{Ln}]_{\text{aq}}^{\text{fin}}$. Le coefficient de partage du gadolinium est donné par le rapport de ses concentrations dans les deux phases, calculées selon les équations suivantes:

$$[\text{Gd}]_{\text{aq}}^{\text{fin}} = [\text{Ln}]_{\text{aq}}^{\text{fin}} (\text{dosage}) - [\text{Y}]_{\text{aq}}^{\text{fin}} (\text{comptage})$$

$$[\text{Gd}]_{\text{org}}^{\text{fin}} = [\text{Gd}]_{\text{aq}}^{\text{init}} (\text{donné}) - [\text{Gd}]_{\text{aq}}^{\text{fin}} (\text{calcul})$$

Le coefficient de partage de l'yttrium est le rapport des taux de comptage des deux phases.

3.4. *Précision des résultats.* – a) Système ne contenant que le gadolinium. Les coefficients de partage étant de valeur moyenne, les erreurs ne dépassent pas $\pm 4\%$. b) Systèmes contenant yttrium et gadolinium. L'erreur sur D_Y^* est de l'ordre de $\pm 4\%$. L'erreur sur D_{Gd}^* , dans le calcul duquel interviennent des différences, est plus élevée (environ $\pm 6\%$). L'erreur relative sur les facteurs de sélectivité est donc en général inférieure à $\pm 10\%$.

Nous remercions l'Institut de Radiophysique appliquée (Directeur: Prof. Dr P. Lerch) de la mise à disposition de son compteur TRICARB, ainsi que le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de l'appui accordé à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Brunisholz, W. Hirsbrunner & J. Aerny, *Helv.* 55, 2956 (1972).
- [2] W. Hirsbrunner, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1972.
- [3] G. Brunisholz, W. Hirsbrunner & R. Roulet, *Helv.* 55, 2947 (1972).
- [4] D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier & W. J. Driscoll, *J. inorg. nucl. Chemistry* 4, 334 (1957); O. B. Michelsen & M. Smutz, *J. inorg. nucl. Chemistry* 33, 265 (1971).
- [5] Z. Kolarik & H. Pankova, *J. inorg. nucl. Chemistry* 28, 2325 (1966).
- [6] T. Goto & M. Smutz, *J. inorg. nucl. Chemistry* 27, 1369 (1965).
- [7] N. E. Thomas, M. Smutz & L. Burkhart, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 10, 453 (1971).
- [8] G. Brunisholz & M. Randin, *Helv.* 42, 1932 (1959).

270. Asymmetrische homogene Hydrierung am Beispiel der Hydrierung eines Thiophenderivates

von André P. Stoll und Rudolf Süess

Sandoz AG., Pharma-Departement, Chemische Forschung, Basel, Schweiz

(29. X. 74)

Summary. (+)-2-(4-Methoxy-5-phenyl-3-thienyl)propionic acid (**1**) was obtained by asymmetric hydrogenation of 2-(4-methoxy-5-phenyl-3-thienyl)acrylic acid (**11**) in 97% yield and with an optical purity of 88% using Kagan's catalyst. The racemic acid **1** was also prepared by an independent route and resolved by classical techniques.

¹) Auch «Diop» genannt.

²) Bezogen auf die Drehung des (-)-Antipoden ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -78^\circ$).