

CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DE LANTHANIDES

MARIA ODETTE MAIA* ET R. A. GUEDES DE CARVALHO

Centro de Estudos de Quimica Nuclear, Porto (Portugal)

(Reçu le 2 août 1961)

La séparation chromatographique sur papier de tous les lanthanides n'a pas encore été réalisée. Il existe des résultats partiels permettant la séparation de quelques éléments entre eux, mais non la séparation complète des 15 éléments constituant le groupe des lanthanides.

Les travaux de LEDERER¹ sur la chromatographie de lanthanides non-complexés (milieu chlorhydrique-éthanol), ou complexés au thiocyanate² et à l'acétylacétone³, aussi bien que les travaux de POLLARD et collaborateurs⁴⁻⁶ utilisant la 8-hydroxyquinoléine comme complexant, sont les plus importants publiés jusqu'à ce moment sur ce sujet.

Dans un travail publié par l'un des auteurs⁷ on a vérifié que, avec l'éluant étudié (butanol + HCl), la courbe sinusoïdale remarquée par LEDERER pour la succession des lanthanides, était plus ou moins accentuée selon la concentration en acide de l'éluant. Cela nous a donné l'idée d'effectuer une investigation systématique de l'influence de la concentration de l'acide, du ratio acide/alcool et du type d'alcool utilisé.

Ce travail sera suivi d'autres utilisant les acides nitrique, sulfurique, etc., aussi bien que les acides organiques citrique, lactique, glycolique, etc.

Dans ce travail et dans ceux qui le suivront, on a expérimenté les 14 lanthanides (le prométhium n'a pas pu être obtenu) et aussi les éléments suivants: scandium, yttrium, thorium, zirconium et uranium (VI et IV), étant donné que ces éléments se rencontrent très fréquemment ensemble, et que leur séparation présente toujours un grand intérêt.

Dans tout ce travail, on s'est maintenu en conditions homogènes, c'est-à-dire que l'on a conservé comme anions des sels utilisés l'anion de l'éluant.

I. CHLORURES EN HCl + ALCOOL

Plan général des essais

On a établi le plan général des essais suivant, qui a été reproduit pour chaque alcool essayé (Tableau I).

Ce plan a été suivi pour le méthanol, l'éthanol et le *n*-propanol. Pour les autres alcools la première et troisième colonne ont été substituées, respectivement, par 20:80 et 80:20.

De même, les essais se rapportant à la dernière colonne n'ont été effectués qu'une seule fois.

* Adresse actuel: Instituto Industrial do Porto, Porto, Portugal.

TABLEAU I
PLAN GÉNÉRAL DES ESSAIS

HCl	Acide: alcool (v:v)			
	10:90	50:50	90:10	100:0
1 N	1	5	9	13
4 N	2	6	10	14
8 N	3	7	11	15
12 N	4	8	12	16

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Technique

On a utilisé la technique de chromatographie ascendante.

On a employé des feuilles de papier Whatman No. 1 (57×47 cm). Les taches ont été placées sur une ligne tracée à 2.5 cm du bord inférieur de la feuille et avec un intervalle de 2.5 cm entre taches. Le diamètre final des taches initiales était de 6 à 8 mm. Les feuilles enroulées en forme cylindrique ont été placées dans des cuves cylindriques en verre de 36 cm de diamètre par 63 cm de hauteur.

Les essais ont été conduits par séries de quatre (chaque colonne du plan général à la fois), en maintenant, aussi bien que possible, les mêmes conditions extérieures.

Les solutions pour le développement étaient introduites dans les cuves quatre heures avant le début des essais.

Après un développement de 25 à 30 cm, les feuilles étaient retirées des cuves, séchées immédiatement avec des lampes infra-rouges et un séchoir à air chaud. Les taches étaient ensuite révélées par immersion dans une solution alcoolique-ammoniacale de 8-hydroxyquinoléine.

Réactifs

Acide chlorhydrique et alcools. Qualité "pour analyse".

Chlorures de terres rares, scandium et yttrium. Obtenus par dissolution dans HCl des oxydes spectrographiquement purs (Johnson, Matthey & Co., Londres) et amenés tous à une concentration 0.2 M en élément et 0.05 M en acide chlorhydrique.

Chlorures d'uranium (VI), de thorium et de zirconium. On a préparé des solutions à la même concentration que ci-dessus, mais en partant des nitrates (p.a.) en chassant l'ion nitrate par des évaporations répétées avec HCl.

Chlorure d'uranium (IV). Préparé chaque fois au moment du placement des taches, en traitant quelques gouttes de chlorure d'uranium (VI) par un petit morceau de zinc métallique.

Résultats expérimentaux

On a adopté le mode de représentation graphique des résultats, plus condensé et permettant une comparaison plus facile. Dans cette représentation, les traits montrent l'allongement des taches, exprimé en unités de R_F .

I. ÉLUANT HCl + MÉTHANOL

Le schéma suivi a été celui indiqué comme plan général. Les résultats obtenus sont représentés dans la Fig. 1. Sur cette même figure sont aussi représentés les résultats de la série 2 (HCl-éthanol).

*Observations**Lanthanides*

(a) En observant les résultats des colonnes (1-4, 5-8, 9-12, 13-16) on peut noter un abaissement général des R_F et un allongement des taches quand on descend dans chaque colonne. Ces abaissements et allongements sont plus accentués dans la première colonne et de moins en moins prononcés dans les suivantes. Ceci doit être attribué à l'influence de la concentration en eau du solvant qui diminue du haut en bas des colonnes et, par suite, fait baisser les R_F et allonger les taches. Un essai fait avec du méthanol pur, a fourni des taches très allongées depuis l'origine presque jusqu'au front du solvant.

Dans un autre travail d'un des auteurs⁸ on a observé pour les lanthanides et le thorium un comportement similaire à celui des alcalins, d'où l'on déduit que l'existence de complexes chlorés n'est pas probable, mais qu'on a à faire avec des complexes à des degrés différents d'hydratation.

Les essais 9 à 16, à cause de la grande concentration en eau du solvant, ont donné des R_F très élevés (0.8-1.0), donc sans aucun intérêt.

Si l'on compare les résultats des lignes (essais 1-5-9-13, etc.) on observe une augmentation générale des R_F , ce qui confirme l'influence de l'eau sur les valeurs des R_F .

(b) Les sinusoïdes des lanthanides s'accroissent quand on descend dans les colonnes mais, malheureusement, les taches s'allongent beaucoup. Cet accroissement est plus net dans la première colonne et de moins en moins net dans les autres.

On note aussi une dilution de la sinusoïde quand on parcourt les lignes du tableau des résultats.

Le minimum de la sinusoïde est dans la zone Ce-Pr, tandis que le maximum est situé dans la zone Tb-Dy. Après ce maximum la courbe descend jusqu'au lutécium. Ces résultats sont en accord avec ceux que LEDERER a obtenus avec l'éthanol¹.

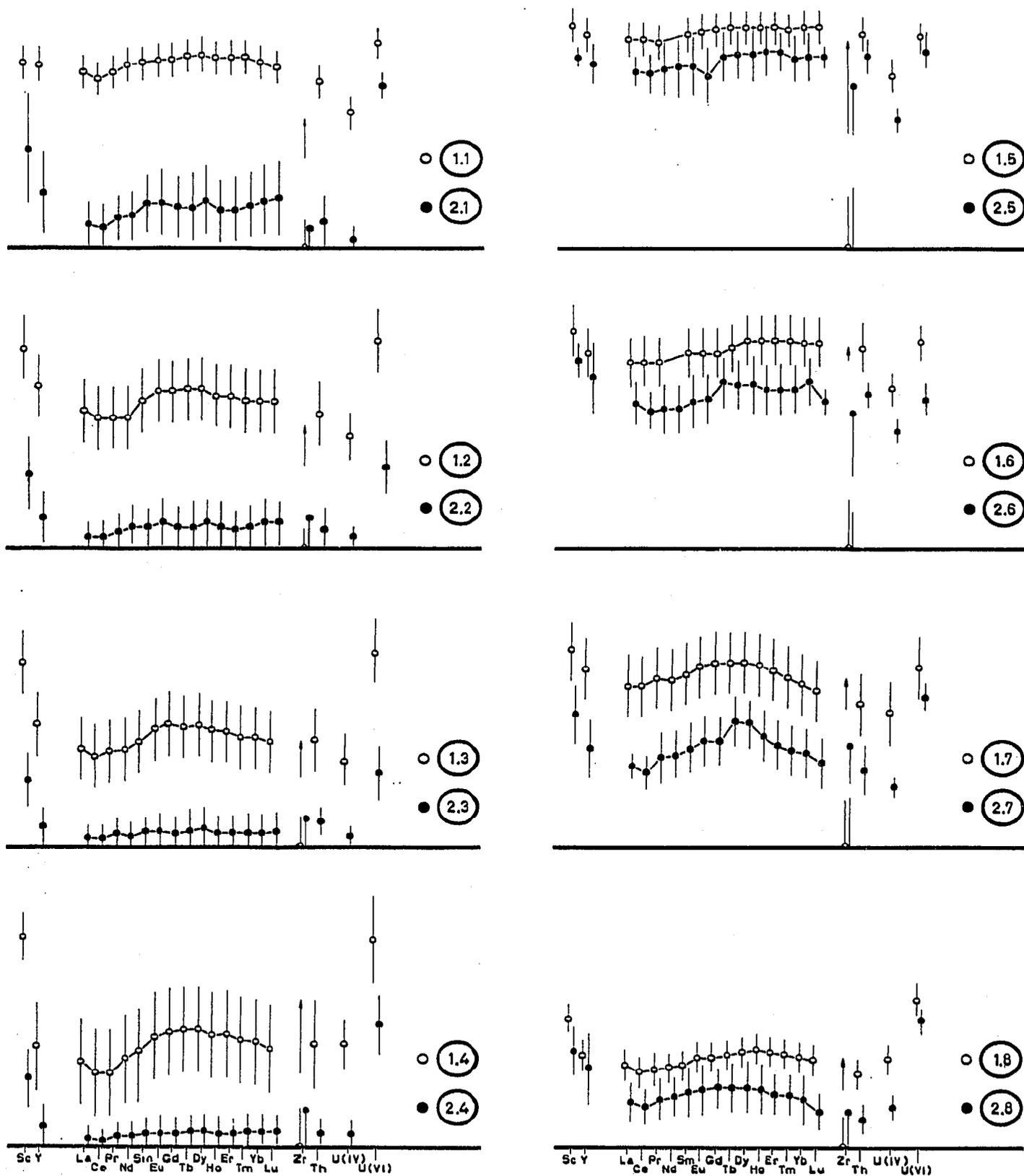
(c) L'allongement des taches dans les conditions des essais varie de 1.5 à 3 unités de R_F , ce qui rend impossible des séparations, même en chromatographie descendante, comme nous avons eu occasion de vérifier.

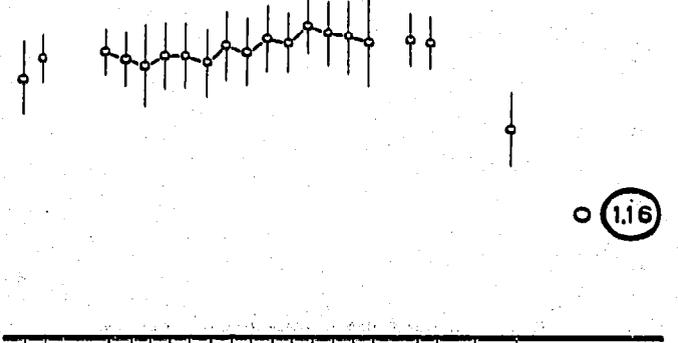
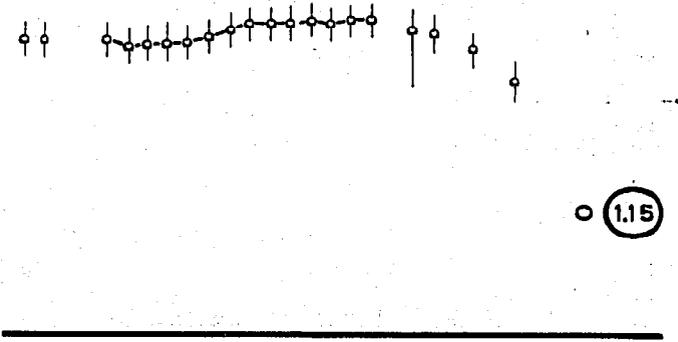
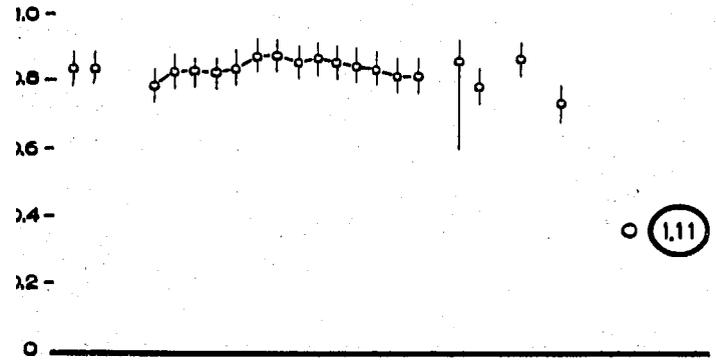
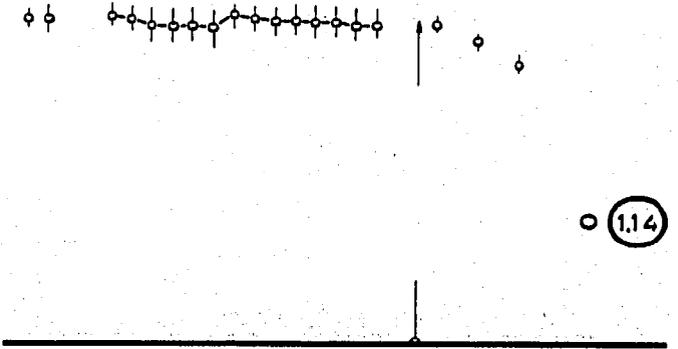
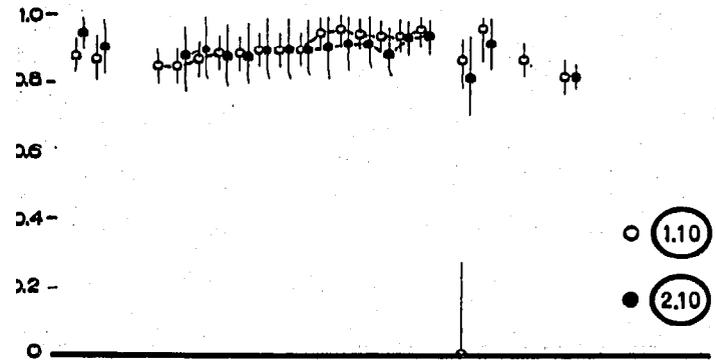
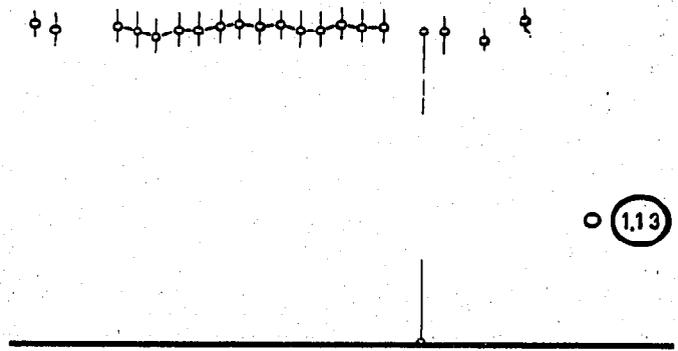
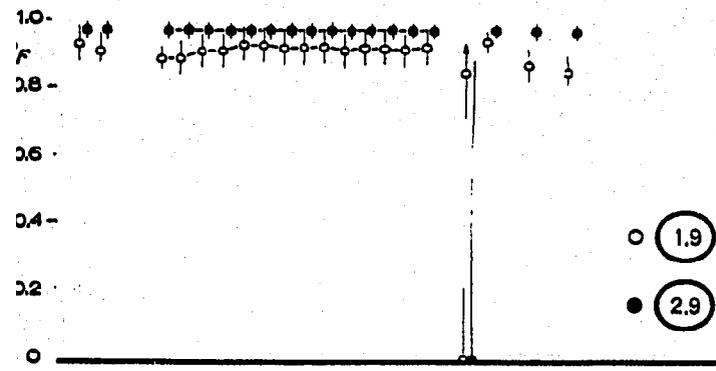
Autres éléments

L'yttrium, le thorium et l'uranium (IV) ont un comportement tout à fait semblable à celui des lanthanides, ce qui rend impossible la séparation entre eux et les lanthanides.

Le zirconium s'hydrolyse facilement et donne des comètes et des rétentions à l'origine dans tous les essais de faible concentration en acide.

Scandium et uranium (VI) se comportent d'une façon très semblable en donnant toujours des R_F supérieurs à ceux des lanthanides et sans grandes variations avec la composition du solvant. Tandis que la concentration d'eau dans l'éluant a une nette influence sur les R_F des lanthanides, elle a une influence presque nulle sur le R_F de ces

Fig. 1. Valeurs de R_F avec éluant HCl + méthanol (essais 1)



t HCl + éthanol (essais 2) (voir Tableau I).

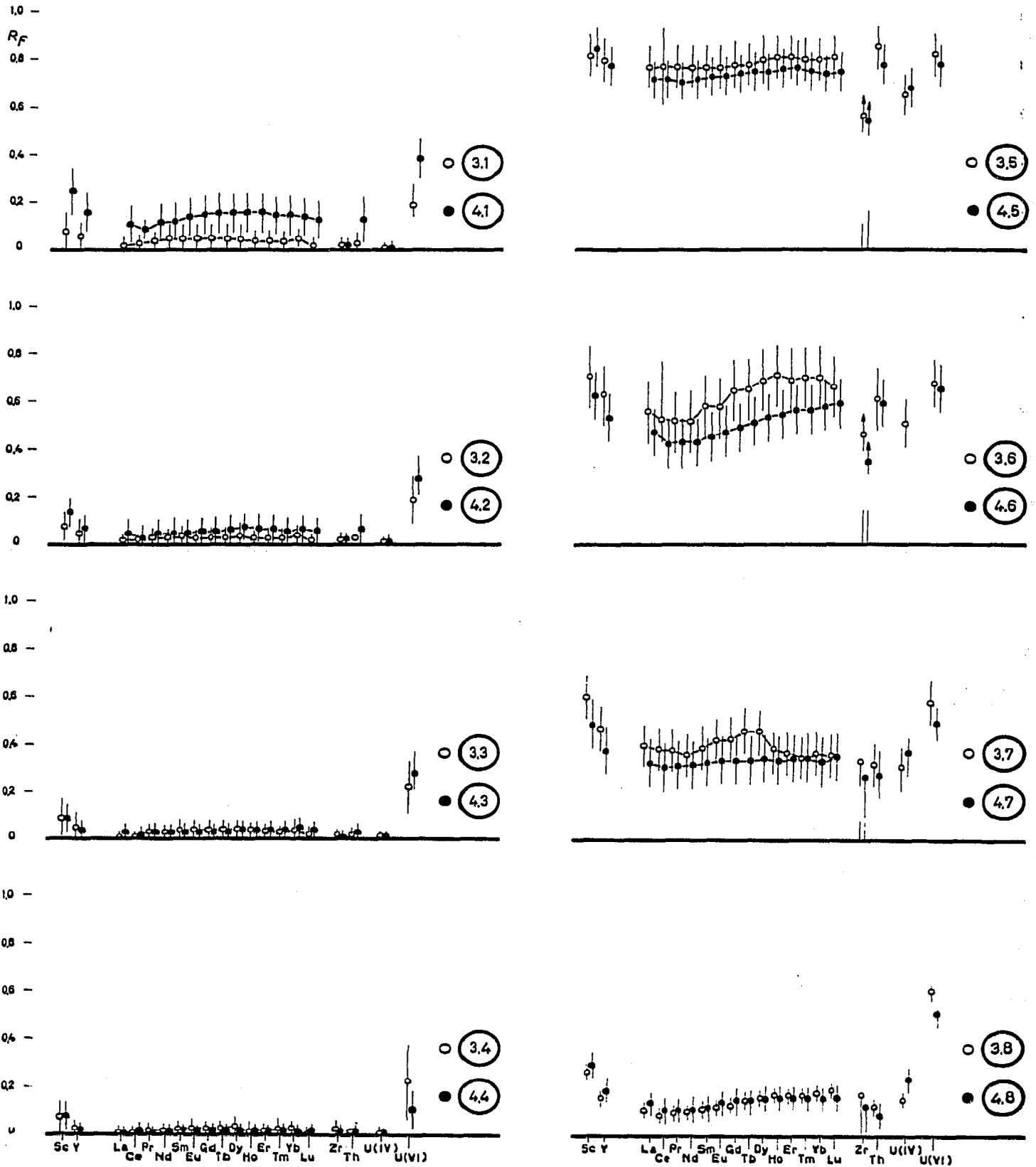
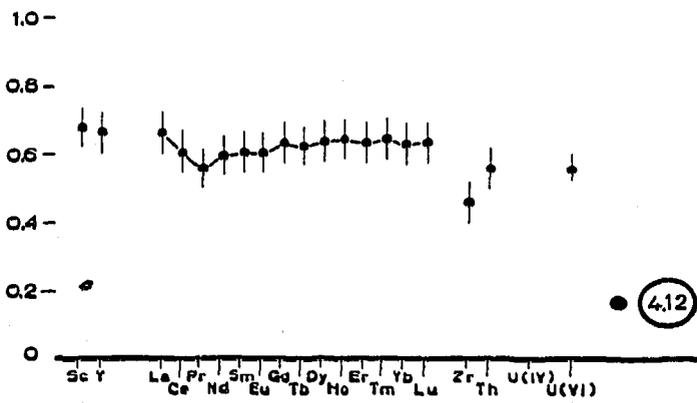
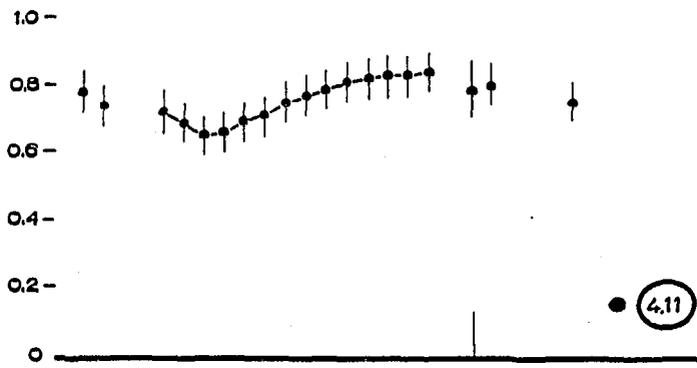
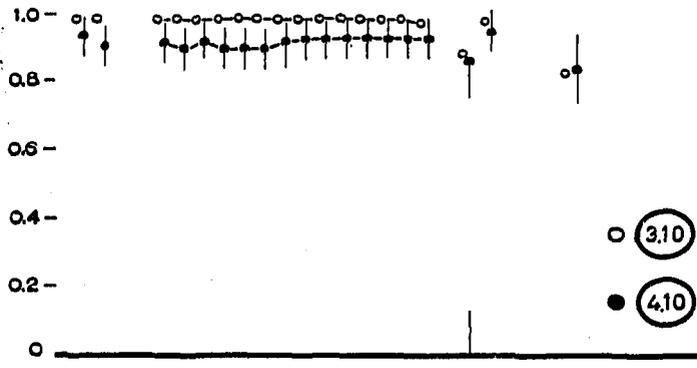
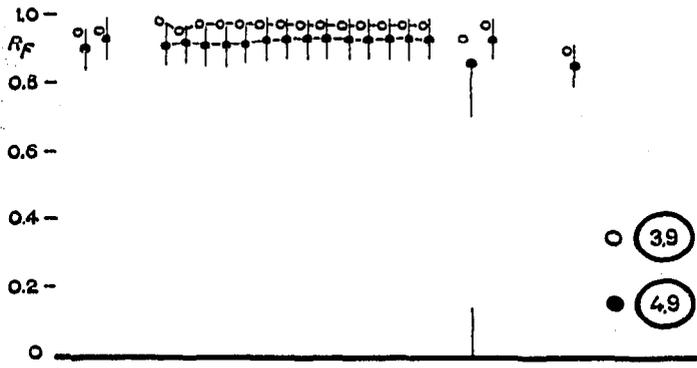


Fig. 2. Valeurs de R_f avec les éluants HCl + *n*-propanol (essais 3)



et HCl + isopropanol (essais 4) (voir Tableau I).

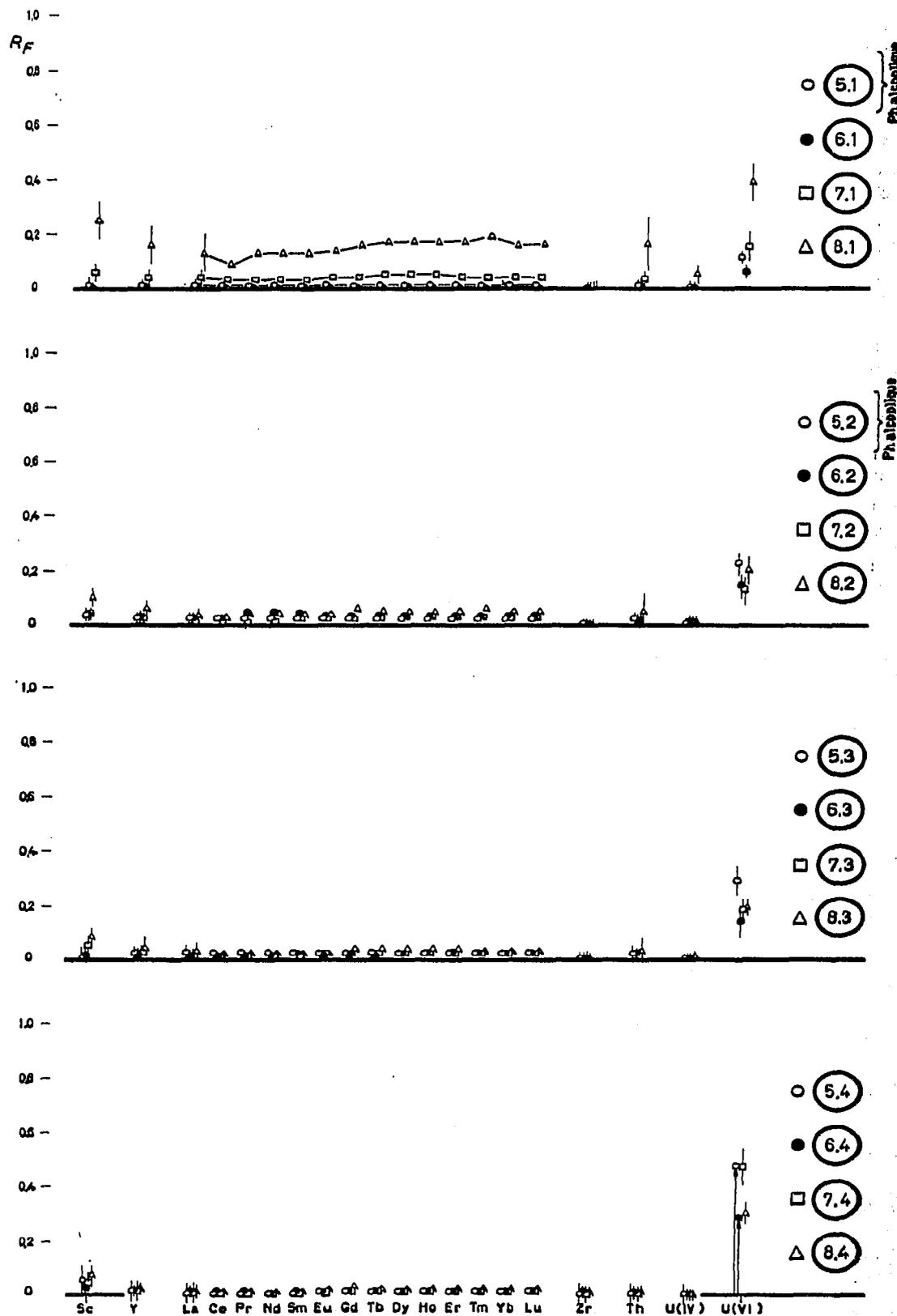
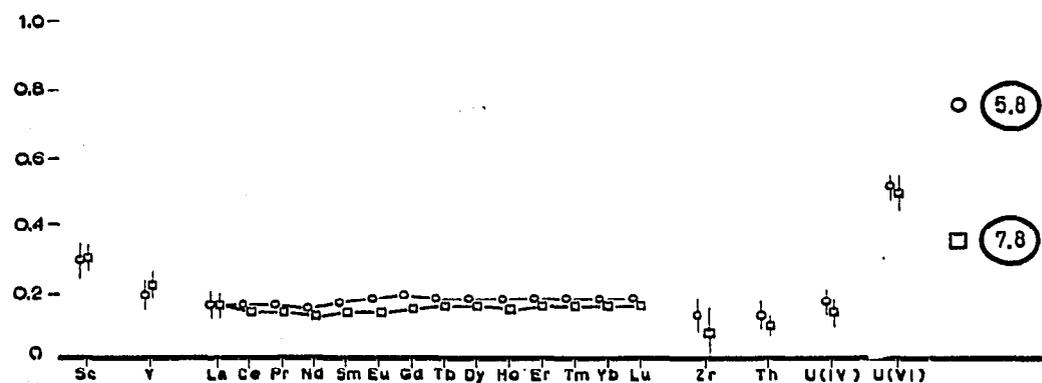
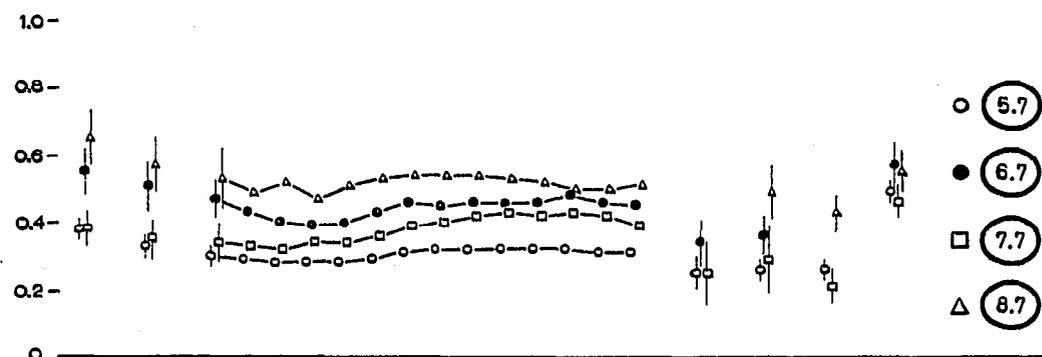
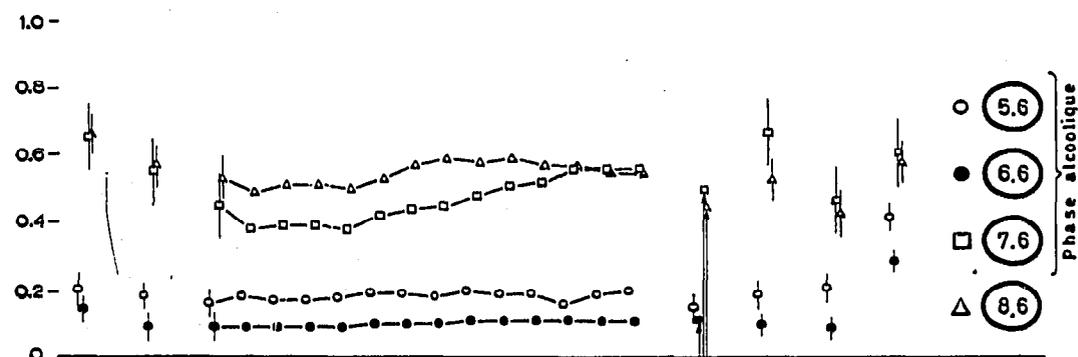
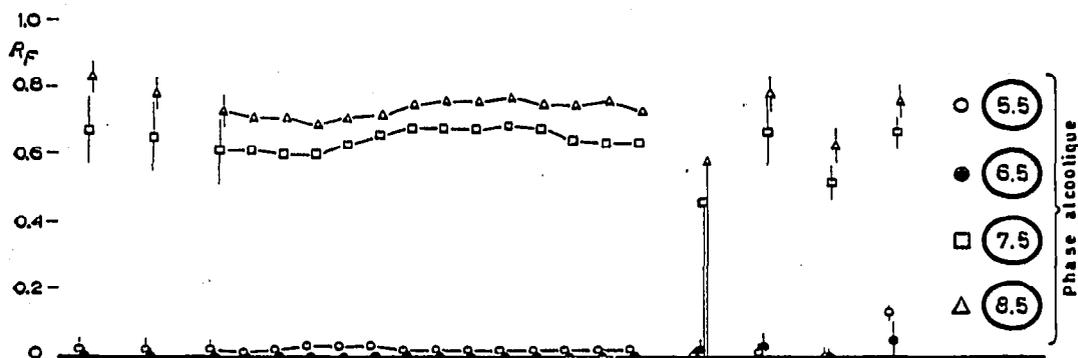


Fig. 3. Valeurs de R_F avec éluants: HCl + *n*-butanol (essais 5); HCl + isobutanol (essais 6);



HCl + *sec.*-butanol (essais 7); HCl + *tert.*-butanol (essais 8). (Voir suite p. 254).

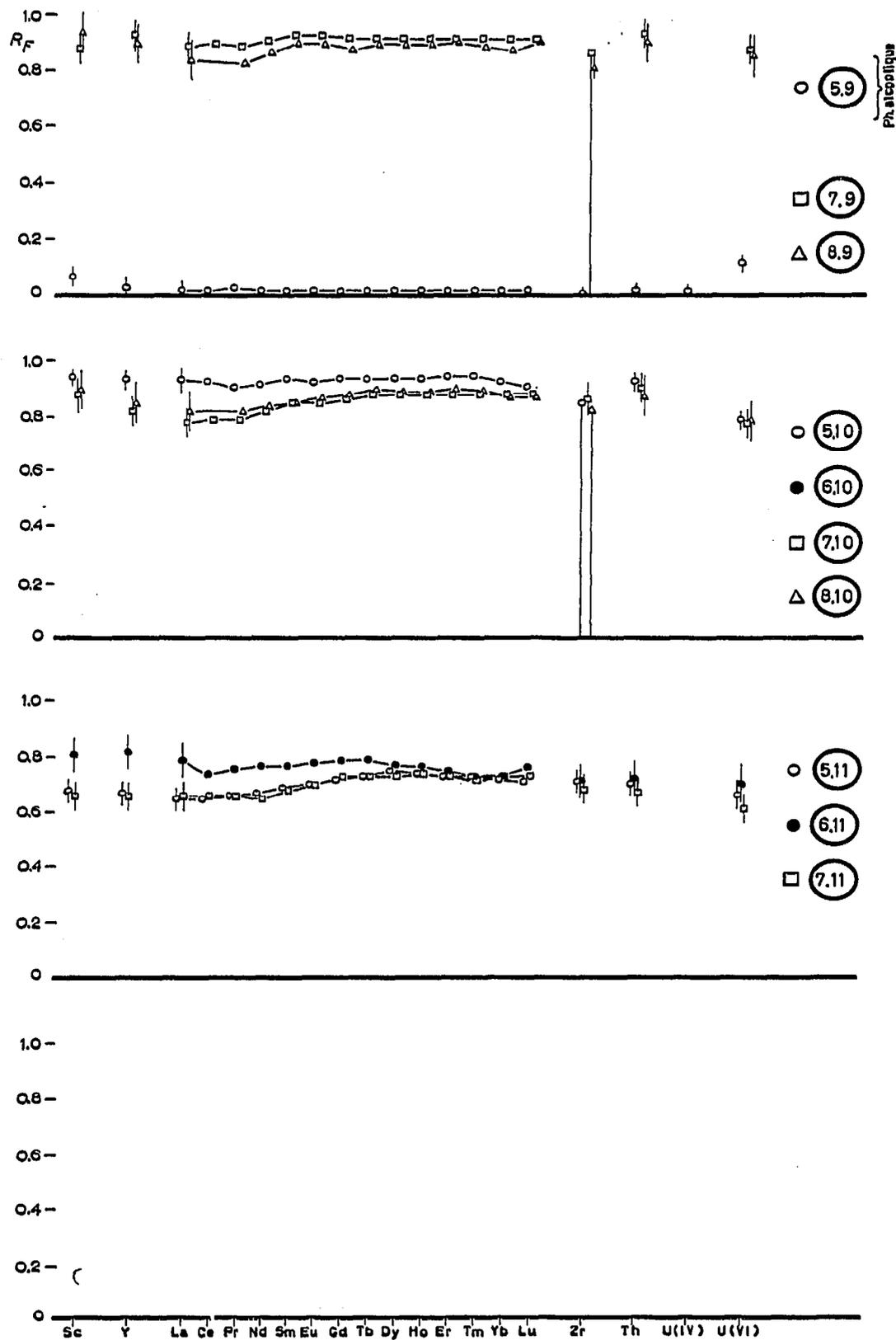


Fig. 3 (suite). Valeurs de R_F avec éluants: HCl + *n*-butanol (essais 5); HCl + isobutanol (essais 6); HCl + *sec.*-butanol (essais 7); HCl + *tert.*-butanol (essais 8).

deux éléments. Cela rend possible la séparation de Sc et de l'U (VI) des autres éléments cités dans presque toutes les conditions étudiées. La séparation Sc-U (VI) serait à peine possible dans les essais 1.13 à 1.15.

2. ÉLUANT HCl + ÉTHANOL

Les valeurs obtenues sont représentées dans la Fig. 1.

Toutes les remarques qui ont été faites pour la série du méthanol peuvent être appliquées aux résultats de cette série.

On note simplement, en général, un moindre allongement des taches et des valeurs légèrement moins élevées des R_F .

3. ÉLUANTS: HCl + *n*-PROPANOL; HCl + ISOPROPANOL

Les valeurs obtenues se trouvent représentées dans la Fig. 2.

On peut faire à peu près les mêmes remarques que dans les séries antérieures. Les taches obtenues sont plus compactes que dans l'éthanol et les valeurs des R_F sont plus basses.

La différence entre les deux alcools est presque nulle, l'isopropanol donnant des valeurs un peu plus faibles.

Il semble que la forme des sinusoïdes est un peu différente avec ces éluants pour les lanthanides lourds qui montrent, en général, des R_F de la même valeur, ou même légèrement plus élevés vers le lutécium, au contraire des éluants antérieurs où l'on observait un abaissement des R_F vers la fin de la série des lanthanides.

4. ÉLUANTS: HCl + *n*-BUTANOL; HCl + ISOBUTANOL; HCl + *sec.*-BUTANOL; HCl + *tert.*-BUTANOL

Les résultats sont représentés graphiquement dans la Fig. 3.

Observations

(a) Dans les essais 5.1, 5.2, 5.5, 5.6, 5.9, 6.5, 6.6, 6.9, 7.5, 7.6 et 8.5, il y avait séparation en deux phases quand on préparait l'éluant. On a employé toujours la phase alcoolique.

(b) Les remarques suivantes sont applicables à tous les éluants de cette série:

Dans les essais 1 à 4, les éléments ne se déplacent presque pas, sauf l'U (VI) et le Sc. Toutefois il existe de légères différences entre les alcools puisqu'on note:

$$\begin{aligned} R_F &= 0 && \text{pour l'isobutanol} \\ R_F &\approx 0 && \text{pour le } n\text{-butanol} \\ R_F &\approx 0.04 && \text{pour le } sec\text{-butanol} \\ R_F &\approx 0.15 && \text{pour le } tert\text{-butanol} \end{aligned}$$

Dans les séries 5 à 8 il y a mouvement, mais les sinusoïdes sont trop peu accentuées pour que les séparations soient possibles.

Dans les séries 9 à 12 les R_F sont trop élevés et sans aucun intérêt.

(c) Dans quelques essais avec le *tert.*-butanol (.3 et .4) on a observé des taches multiples (deux et trois) avec l'U(VI).

5. ÉLUANTS: HCl + ALCOOL ISO-AMYLIQUE; HCl + ALCOOL BENZYLIQUE

On a suivi avec ces deux éluants le schéma général des essais déjà indiqué. Les résultats ne présentent cependant aucun intérêt, puisque les R_F (sauf pour l'U(VI)) sont tous nuls. Dans presque tous les cas les éluants se sont séparés en deux phases, desquelles la phase alcoolique a été utilisée.

6. ÉLUANTS: HCl + 1,2-PROPYLÈNEGLYCOL; HCl + ÉTHYLÈNEGLYCOL; HCl + GLYCÉRINE

Ces essais ont donné toujours des valeurs très élevées de R_F (0.90-1.00), exception faite des essais avec éluants pauvres en alcool (essais 9 à 12) où l'on observait des comètes depuis l'origine.

Les résultats n'ont aucun intérêt du point de vue de la séparation. L'explication du phénomène doit peut-être se baser sur l'existence de complexes formés avec les glycols⁹.

La diminution successive des valeurs des R_F en passant du méthanol à l'alcool amylique, doit être en rapport avec la diminution de la solubilité des chlorures des lanthanides dans ces alcools.

Cette diminution de solubilité a été vérifiée très récemment dans un travail de WENDLANDT ET MARQUAM¹⁰ avec le $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La brusque chute de solubilité entre le méthanol et l'éthanol et entre ce dernier et les autres alcools est parfaitement d'accord avec les résultats que nous avons obtenus.

Avec les deux propanols nos résultats sont aussi en accord avec les solubilités trouvées qui se suivent dans cette ordre: $n-$ > $iso-$.

Avec les butanols nous avons trouvé la succession: $tert.-$ > $sec.-$ > $n-$ > $iso-$, tandis que les auteurs cités trouvent pour le lanthane: $n-$ > $tert.-$ > $iso-$ > $sec.-$ et pour le cérium: $n-$ > $iso-$ > $sec.-$ > $tert.-$. Dans ce cas les différences de solubilité ne sont pas suffisantes pour donner l'explication des résultats trouvés.

POSSIBILITÉS DE SÉPARATION DES ÉLÉMENTS ÉTUDIÉS

Lanthanides

Dans aucun des cas on n'observe de séparation totale. Dans quelques cas (avec le méthanol et l'éthanol, en particulier les essais .7 et .8) on peut envisager des séparations partielles. De même, avec les propanols, et même les butanols, on a déjà signalé la possibilité de séparation des lanthanides lourds de quelques uns des légers.

Après examen général des résultats on a sélectionné les essais 3.8, 7.1, 7.2 et 8.3 pour effectuer une chromatographie descendante, étant donné que les valeurs des R_F et la sinusoïde qui se devinaient permettaient attendre une séparation. Les essais qui ont duré entre 7 et 20 jours, n'ont pas donné de résultats satisfaisants du point de vue de séparation.

Yttrium, thorium

Ces éléments ont un comportement toujours analogue aux lanthanides moyens.

La seule bonne séparation qu'on ait trouvé pour le Th a été dans le n -propanol (essai .8) en chromatographie descendante pendant 7 jours. Le Th se sépare de tous les autres avec un R_F plus faible. On obtient aussi dans cet essai une bonne séparation de l'Y du Ce.

Zirconium

Probablement à la suite d'une réaction d'hydrolyse cet élément se maintient dans la plupart des cas à l'origine et donne des comètes plus ou moins allongées. Cependant, malgré l'existence de ces comètes, on peut le séparer de tous les autres dans le méthanol (essais .1 et .2), l'isopropanol (essai .1) et le *tert.*-butanol (essai .1). Dans ces deux cas seulement l'U(IV) reste avec le Zr.

Scandium

Cet élément se comporte d'une façon à peu près semblable à celle de U(VI). Il donne des R_F presque toujours supérieurs à ceux des lanthanides, et l'influence de la concentration en H₂O et HCl de l'éluant est bien moins marquée que dans les autres éléments (sauf l'U(VI) lequel a les mêmes caractéristiques).

On peut réaliser de belles séparations (sauf de l'U(VI)) dans le méthanol (essais .3 et .4) et de tous les éléments dans le *sec.*-butanol (essai .8). De même dans l'essai en technique descendante déjà cité (essai 3.8), le Sc se sépare très bien de tous les autres éléments, avec un R_F plus élevé.

Uranium

L'*uranium* (IV) a un comportement très semblable à ceux des lanthanides. A noter toutefois les essais dans le méthanol (.1 et .5) et le *tert.*-butanol (.1) qui permettent de le séparer de tous les autres, et aussi l'essai dans le *sec.*-butanol (.7) qui permet de le séparer de tous sauf le Th et le Zr.

L'*uranium* (VI) se sépare bien de tous les autres éléments dans tous les éluants dans les essais .1 à .4. Parmi les essais .5 à .8, quelques uns ne permettent pas une bonne séparation. Dans les essais .9 à .12 la séparation des éléments est impossible.

INFLUENCE DE L'ION CHLORURE

Pour déterminer si la concentration en ion chlorure avait quelque influence sur le R_F (ce que nous ne pensions pas à la suite du travail d'un de nous⁸) on a réalisé deux séries d'expériences en utilisant, respectivement, du méthanol saturé de HCl anhydre et du méthanol avec des chlorures en solution. Dans la première série entraient en jeu l'influence simultanée de Cl⁻ et de H⁺ et dans la deuxième l'influence de Cl⁻ et des cations associés (Na⁺, Ca²⁺, etc.).

Éluant: méthanol saturé avec HCl gazeux anhydre

On a saturé pendant quatre heures du méthanol avec un courant de HCl gazeux préalablement déshydraté par le gel de silice. L'acidité après cette saturation a été déterminée: 4.21 N. Après deux mois l'acidité tombe à 3.92 N. S'il y a une esterification, elle est très lente.

On a effectué un essai avec du méthanol saturé d'acide et on a répété les essais 1.1 à 1.8 en employant à la place du méthanol normal le méthanol saturé d'acide.

On observe une baisse générale des valeurs de R_F des essais 1.1 à 1.4 par rapport à celles des mêmes essais normaux, en conservant cependant la même configuration de la sinusoïde. Pour les essais 1.5 à 1.8 on ne note presque pas de différence. Nous croyons que c'est l'hydratation du HCl contenu dans le méthanol qui fait baisser

la concentration en eau libre dans le solvant, ce qui fait, à son tour, diminuer les R_F .

L'essai avec le méthanol saturé d'acide comparé avec celui du méthanol normal, montre que les taches sont compactes et que les R_F de U(IV) et de Th sont supérieurs à ceux des lanthanides, ce qui permet de séparer avec une précision raisonnable ($\Delta R_F = 0.2$ et 0.1) ces deux éléments de ce groupe.

Éluants: solutions de chlorures de Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ba, Al, Sb, Sn et NH₄ en méthanol

On a sélectionné l'essai .4 (méthanol = 90, HCl (d 1.19) = 10) pour comparer des résultats. Les éluants ont été préparés en agitant pendant une heure le chlorure solide

TABLEAU II
ESSAIS AVEC MÉTHANOL (90 ml) + HCl (d 1.19) (10 ml) SATURÉ DE CHLORURE

Sel dissous	Concentration % (p/v)	R_F du cation du sel	Résultats
LiCl	3.4	0.90	Les R_F de tous les éléments restent à peu près les mêmes, exception faite de l'U(VI) qui est entraîné avec le front du solvant et l'U(IV) qui monte un peu.
NaCl	0.15	0.20	Pas d'altération sensible des R_F de tous les éléments.
KCl	0.072	0.22	Pas d'altération des R_F .
BeCl ₂	2.1	~ 1.0	On note un "effet de dragage" sur tous les éléments à l'exception du Sc et de l'U(VI) qui maintiennent leurs R_F élevés, en les situant sur une ligne de $R_F = 0.40-0.45$. On observe des queues légères sur les lanthanides légers, l'U(IV), le Zr et le Th.
MgCl ₂	10.7	0.90	Le Sc et l'U(VI) migrent avec le front du Mg. Tous les autres maintiennent la même position relative des R_F mais augmentés d'environ 0.1 de R_F .
CaCl ₂	8.6	0.55	Il y a "dragage" dans le front du Ca, à l'exception du Sc et de l'U(VI) qui présentent des R_F élevés.
BaCl ₂	0.06	0.02	Pas d'altérations des R_F .
AlCl ₃	6.8	0.90	Pas d'altérations des R_F .
SbCl ₃	0.9	~ 1.0	Les R_F sont très légèrement supérieurs aux normaux.
SnCl ₄	1.1	~ 1.0	Pas d'altération, sauf dans le Sc et U(VI) qui présentent des R_F légèrement moindres.
NH ₄ Cl	1.14	0.30	Même effet qu'avec le Ca: "dragage" pour tous exceptés le Sc et l'U(VI).

finement broyé et le mélange alcool-acide. On a ensuite filtré et on a déterminé la concentration du sel dissous. Dans le Tableau II sont condensés les résultats obtenus.

L'effet que nous appelons "dragage" a été nettement observé avec le Ca et le NH₄, et un peu moins avec le Be. Pour vérifier l'influence de la concentration du sel sur cet effet, on a essayé différentes concentrations (Tableau III).

Nous ne pouvons pas actuellement expliquer ce phénomène de dragage. Pourquoi observe-t-on ce phénomène, même avec des concentrations aussi faibles de certains cations à faible R_F (par exemple avec 0.19 % de NH₄Cl), alors que certains autres cations de R_F élevés à grande concentration (par exemple 6.8 % de AlCl₃ et 3.4 % de LiCl) ne produisent aucun effet? De même, pourquoi ne l'observe-t-on qu'avec les trois cations NH₄⁺, Ca²⁺ et Be²⁺? Ce sont là des questions à résoudre.

En conclusion finale de cette série d'essais pour vérifier l'influence de l'ion chlorure, on doit admettre que la concentration de cet ion n'a pas une influence nette sur les R_F des éléments étudiés. Et même dans les cas où des altérations étaient vérifiées, elles sont égales pour tous les éléments et non différentielles, ce qui permettrait leur séparation.

TABLEAU III
EFFET DE LA CONCENTRATION SUR LE DRAGAGE

NH_4Cl % (p/v)	Résultat	$CaCl_2$ % (p/v)	Résultat
1.14	Dragage	8.26	Dragage
0.57	Dragage	4.13	Dragage
0.19	Dragage	1.38	Dragage
		0.83	Dragage
		0.16	Pas de dragage

CONCLUSIONS

D'après les résultats qui viennent d'être présentés on peut résumer les principales conclusions obtenues:

(a) Les lanthanides forment toujours une sinusoïde qui est de moins en moins accentuée à mesure qu'on procède du méthanol jusqu'à l'alcool amylique. Nous croyons que cette sinusoïde doit être en rapport avec les solubilités des chlorures des lanthanides dans les éluants étudiés.

(b) Les taches qui sont très allongées dans le méthanol (éluant ayant une grande vitesse d'ascension et dans lequel la solubilité des chlorures est grande) deviennent de plus en plus compactes à mesure qu'augmente le poids moléculaire de l'alcool.

(c) Ces deux circonstances empêchent une séparation complète des lanthanides entre eux, permettant seulement d'envisager quelques séparations partielles.

(d) C'est la concentration en H_2O de l'éluant et non la concentration en HCl qui détermine fondamentalement la position des taches. Donc il ne doit pas y avoir différents complexes chlorurés de lanthanides.

(e) On n'a pas observé que le type d'alcool utilisé ait d'autre influence que celle déjà citée en (a). Entre les différents butanols employés il n'existe que de petites différences quantitatives des valeurs de R_F , qui sont plus élevées avec le *tert.*-butanol et plus faibles avec l'isobutanol.

(f) L'Y, le Th et l'U(IV) se comportent comme les lanthanides. Le Zr s'hydrolyse très souvent et aussi il se comporte d'une façon très semblable à celle des lanthanides.

(g) Le Sc et l'U(VI) se ressemblent beaucoup (l'uranium avec des R_F un peu plus grands que le scandium) ayant presque toujours des R_F plus élevés que les lanthanides. L'influence de la concentration de H_2O sur le R_F est beaucoup moins importante (parfois presque nulle) que chez les lanthanides. Cela nous fait croire que les complexes formés avec le Sc et l'U(VI) sont différents de ceux des lanthanides.

(h) Il existe un grand nombre de séparations possibles entre les éléments étudiés, qui apparaissent bien sur les figures et sont citées dans le texte.

(i) On a observé que en mélangeant des chlorures avec l'éluant, les R_F déterminés étaient à peu près les mêmes, sauf avec les $BeCl_2$, $CaCl_2$ et NH_4Cl , avec lesquels il se

produit un phénomène que nous avons appelé le "dragage", c'est à dire, que les taches des éléments sont entraînées avec le front du cation du chlorure. Nous ne connaissons pas la raison de ce phénomène ni pourquoi il est spécifique de ces trois éléments.

REMERCIEMENT

Nous adressons nos remerciements à M.A.S. JERÓNIMO pour la réalisation de la plus grande partie du travail expérimental.

RÉSUMÉ

On fait une étude systématique des valeurs des R_F (donc des possibilités de séparation) des lanthanides, Sc, Y, Th, Zr et U, avec les éluants HCl + H₂O + alcools. Le méthanol, l'éthanol, les propanols, les butanols, les alcools isoamylique et benzylique, les éthylène- et 1,2-propylèneglycols et la glycérine ont été essayés.

L'influence de la présence de différents chlorures dans l'éluant a été aussi étudiée.

Certaines considérations sont faites pour expliquer les résultats obtenus. Aussi les séparations possibles sont indiquées.

SUMMARY

A systematic study was made of the R_F values (and hence of the possibilities of separation) of the lanthanides, Sc, Y, Th, Zr and U, with HCl + H₂O + alcohols as eluants. Methanol, ethanol, propanols and butanols, isoamyl and benzyl alcohols, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol and glycerol were used.

The influence of the presence of various chlorides in the eluant was also studied.

An attempt was made to interpret some of the facts observed. Several separations of the elements studied are reported.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 46.
- ² M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 122.
- ³ M. LEDERER, *Compt. rend.*, 236 (1953) 1557.
- ⁴ F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE ET H. M. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, (1951) 1863.
- ⁵ F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE ET H. M. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, (1952) 4730.
- ⁶ F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE ET H. M. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3435.
- ⁷ R. A. GUEDES DE CARVALHO, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 555.
- ⁸ R. A. GUEDES DE CARVALHO, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 353.
- ⁹ F. R. DUKE ET R. F. BREMER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5179.
- ¹⁰ W. W. WENDLANDT ET W. E. MARQUAM, *Texas J. Sci.*, 12 (1960) 61.