

*Etude sur l'Équilibre de l'Échange d'Ion des Terres Rares avec la
Solution Complexe des Métaux Lourds et des Acides
Aminopolycarboxyliques*

Par Haruo NATSUME*

(Reçu le 16 Février, 1962)

L'acide éthylènediaminetétraacétique a été, ainsi que d'autres acides complexants, un des premiers éluants essayés pour la séparation de terres rares en microquantité sur résine échangeuse d'ion. Son efficacité s'était révélée bien supérieure à celle d'autres acides, cependant on avait renoncé à l'employer à cause de son insuffisante solubilité dans le domaine utile de pH¹⁾. Plus tard, Ichikawa a séparé le Ce et le Pm à l'aide de cet acide²⁾ et Suzuki a constaté une anomalie³⁾, c'est que lorsque

l'on baisse progressivement le pH de la solution éluante pour les mieux séparer, l'élution devient tout d'un coup impossible vers pH 3.2. Nous en concluons que cet acide se trouverait sous forme cationique par les atomes d'azote au dessous d'une certaine valeur de pH, et pourrait être fixé lui-même sur la colonne de résine⁴⁾. Dans ces expériences on n'est jamais arrivé à l'efficacité de séparation que faisaient espérer les constantes de formation des complexes que forment cet acide avec les terres rares.

Pendant ce temps l'utilisation de cet acide, et des acides aminopolycarboxyliques en

* Adresse présente, Institut de Recherche de l'Energie Atomique du Japon, Tokai, Ibaraki.

1) S. W. Mayer et F. C. Freiling, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5647 (1953).

2) K. Noguchi et F. Ishikawa, "Traité des Expériences Chimiques", Vol. 12 Radiochimie (en Japonais), Maruzén, Tokyo (1956), p. 385.

3) Y. Suzuki, non publié.

4) Ce phénomène a été constaté dans le cas de l'acide hydroxyéthyléthylènediametriacétique; communication privée par Z. Hagiwara.

générale, a donné lieu à de remarquables succès dans le cas de séparations et de purifications de terres rares en grande quantité. De ces nombreuses communications nous citons ici la découverte de l'élation du Cd dans les fractions de terres rares pour le cas de l'acide iminodiacétique⁵⁾, les interpolations de métaux lourds⁶⁾ et l'utilisation de résine cuivrue pour éviter la précipitation de l'acide libre dans le cas de l'acide éthylènediaminetétraacétique⁷⁾. Fugér a publié récemment les résultats de recherches sur les réactions d'équilibre entre l'acide éthylènediaminetétraacétique et les éléments transuraniens en présence de résine échangeuse⁸⁾, puis plus tard il a proposé comme solution éluante le complexe entre cet acide et le Zn, la résine étant aussi sous forme zincique pour la séparation de terres rares⁹⁾. Loriers a montré la possibilité d'employer comme la solution complexe de l'acide éthylènediaminetétraacétique et du Cu¹⁰⁾.

L'auteur aussi était déjà arrivé à cette méthode d'employer les solution de complexes de l'acide éthylènediaminetétraacétique avec les métaux lourds¹¹⁾. Il a montré une étude sur les réactions d'équilibres qui ont lieu sur le Ce et l'Y sans entraîneur entre la résine sous forme ammonium et les solutions de complexes du Mn²⁺, du Co²⁺ et du Cu²⁺ avec l'acide éthylènediaminetétraacétique. Il a essayé la séparation de ces deux éléments sur colonne en employant comme la solution éluante le complexe du Co²⁺ avec l'acide éthylènediaminetétraacétique, on a trouvé alors une longue trainée de l'Y après son élation due probablement à l'effet des ions libres du Co²⁺, le Ce radioactif était cependant resté fixé près du sommet de la colonne après l'élation complète de l'Y. Il semblait que l'on eût obtenu l'efficacité à peu près raisonnable, quoique l'on n'eût pas précisé le facteur de séparation à cause de l'élation impossible à la même condition.

Nous allons maintenant considérer les différentes caractéristiques de l'acide éthylènediaminetétraacétique. Il fait partie des acides aminopolycarboxyliques, parmi lesquels se trouvent les acides nitriletriacétique, cyclohexanediaminetétraacétique etc., à la différence

des acides hydroxycarboxyliques tels que les acides lactique, α -hydroxyisobutylique généralement employés pour les séparations de terres rares et d'éléments alcalinoterreux.

L'acide éthylènediaminetétraacétique :

1. Il a la solubilité minimum au pH correspondant au point isoélectrique, vers pH 2.5~3.0, au dessous duquel il pourrait être à l'état cationique.

2. Il n'a pas beaucoup d'action de temponnement.

3. Il est capable de complexer presque complètement les terres rares, et la plupart des métaux lourds. Ce fait n'est pas toujours favorable, en provoquant les changements brusques de conditions à la solution tels que l'abaissement relativement grand de pH, la diminution à la concentration de l'anion.

En remplaçant cet acide par ses complexes avec les métaux lourds, il est possible d'améliorer ces caractéristiques mais par contre un problème se pose, celui de la présence d'ions libres des métaux lourds. Il est plutôt curieux qu'aucune étude poussée n'ait été faite sur ce sujet jusqu'à présent, où l'on a des succès assez remarquables, mais seulement partiels de divers points de vue. Ces expériences sont justement destinées à éclaircir les caractéristiques de ces solutions complexes plus systématiquement. Nous avons cherché à connaître le comportement des coefficients de répartition et des facteurs de séparation en fonction des diverses variables.

A partir de considérations sur les constantes de formation des complexes et sur les différences d'affinité pour la résine entre les terres rares et les métaux lourds, on aurait trois ions convenables, Co²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺. L'auteur a préféré utiliser l'ion Co²⁺ parce qu'il est facile d'en observer le comportement de l'ion libre sur la résine grâce à sa couleur, quoique les deux autres ions, Cd²⁺ et Zn²⁺, soient très faciles à éliminer par la fixation sur résine anionique en milieu chlorhydrique, s'il est nécessaire. Cependant nous avons expecté qu'il n'y aurait pas très grande différence sur les réactions d'équilibres entre le complexe du Co²⁺ et les deux autres.

Procédé Experimental

Procédé Général d'Expérience.—Toutes les mesures des coefficients de répartition ont été effectuées par la méthode qui consiste à mesurer la répartition des activités des deux terres rares, le Sm et l'Eu, entre la résine et la solution éluante, équilibrées en tube à essai.

Une certaine quantité de résine séchée à l'air, équilibrée pour l'humidité atmosphérique, dont le poids correspondra à environ 0.5 g. de résine sous forme de sel d'ammonium séchée en étuve, autrement dit la même capacité d'échange pour les

5) F. T. Fitch et S. Russel, *Can. J. Chem.*, 29, 363 (1951).

6) R. C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4357.

7) F. H. Spedding, J. E. Powell et E. J. Wheelwright, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2557 (1954).

8) J. Fugér, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 332 (1958).

9) J. Fourage et J. Fugér, "Radioisotopes in Scientific Research", Vol. II, Proceeding of the First (UNESCO) International Conference, Pergamon Press, London (1957), p. 211.

10) J. Loriers et C. Lenoir, *Compt. rend.*, 247, 468 (1958).

11) H. Natsume, Conférences de la Société de la Chimie Analytique du Japon (1954); Conférences de la Société Chimique du Japon (1956).

diverses formes, est introduite dans un tube à essai en lustéroïde général ou en verre si c'est nécessaire. On y ajoute le mélange de deux solutions en proportion variable suivant la composition à obtenir, de façon à avoir la composition prévue dans le volume total de 10 ml. avec la dilution par addition de 2 ml. de la solution de l'activité mélangée de l'Eu et du Sm. Outre un certain nombre de tubes préparés ainsi, on en prépare quelques autres de l'activité mélangée tout à fait de même que les précédents contenant une solution de composition moyenne ou bien des compositions représentatives, en général des deux solution à mélanger, sans résine qui serviront de témoins, et enfin quelques autres contenant un seul radioélément afin de déterminer l'efficacité de comptage et de déceler la présence d'impuretés.

Ces tubes sont agités pendant une vingtaine d'heures de manière discontinue, puis on laisse sédimentier les particules de résine, on prend une partie aliquote de la solution surnageante que l'on verse dans une coupelle en aluminium et on la séche sous une lampe infrarouge. On en mesure d'abord l'activité qui est au début celle du mélange Sm-Eu, d'une part au moyen d'un spectromètre γ à un canal et/ou d'autre part au compteur G. M., puis plus tard après décroissances suffisamment complète du Sm, on mesure l'activité de l'Eu seule au compteur à scintillateur et/ou au compteur G. M. Ayant comparé l'activité de ces sources à celles du témoin, on peut calculer le coefficient de répartition. On mesure aussi le pH de la solution restée dans le tube après la décroissance de la plupart du Sm.

La Résine Échangeuse d'Ion.—La résine échangeuse d'ion utilisées pour toutes ces expériences est la Diaion SK-1 de la classe analytique, spécialement fabriquée par la Section de Réactif Analytique, Institut de Recherche, Société Industrielle de Produits Chimiques Mitsubishi. Elle est essentiellement identique à la Dowex 50W, X-8, c'est-à-dire une résine brune claire copolymérisées de styrène contenant 8% de divinylebenzène, ayant l'acide sulfonique comme groupement fonctionnel mais préparés très soigneusement, particulièrement au point de vue de la polymérisation uniforme et de l'élimination des impuretés. La taille des grains était de 60~80 mesh autant que possible triées par sédimentation dans l'eau.

Dans la plupart des expériences la résine employée est sous forme de sel d'ammonium. La nouvelle résine, on l'a traitée dans un bêcher successivement par les solutions suivantes ; NH₄OH 3 N, eau distillée, HCl 3 N et eau distillée, ce traitement est répété 2 fois, puis, on l'a transformée sous forme ammonium sur colonne par la solution NH₄Cl 2 N, finalement la résine est bien lavée, filtrée sur un filtre en verre fritté et séchée à l'air dans un cristallisoir à l'abri des poussières. La résine après avoir fixé les radioéléments peut être décontaminée au moyen d'une solution à peu près neutre d'éthylénediaminetétracétate d'ammonium, c'est très efficace surtout avec un léger chauffage sur bain-marie pendant plusieurs heures; on peut ainsi décontaminer parfaitement la résine jusqu'à avoir une activité inférieure à 0.5 coups par minute

par gramme de résine au compteur γ , pour une contamination par l'Eu de quelques centaines de milliers de coups.

La résine sous forme de sel cobalteux a été préparée par passage sur colonne d'une solution de chlorure de cobalt 1 N jusqu'à saturation complète. Pour la préparation des résines sous forme de sel de terre rare, on expliquera à l'expérience concernante.

Un certain nombre de parties de résine, dont le poids correspondra à 0.5 g. de résine séchée à l'étuve, sont pesées à l'aide d'une balance Metler B5. La teneur en eau de la résine sous forme ammonium variait de 8.5% à 17% suivant la durée de séchage et l'humidité atmosphérique; sous forme cobalteuse elle variait entre 18 et 27%; c'est pourquoi il faut la mesurer chaque fois sur une autre fraction de résine de 0.5 à 2 g. Cette dernière fraction de résine est utilisée aussi pour mesurer la capacité spécifique d'échange et pour contrôler la différence de poids due à la perte en eau de la résine au cours de pesée; cette perte en effet, mesurée avant et après une vingtaine de prises au moins pendant une heure, était inférieure à 0.1%, donc négligeable.

La mesure de la capacité spécifique d'échange est nécessaire pour savoir le poids équivalent de résine sous forme cabalteuse et sous forme ammonium. Elle est faite ainsi : après avoir mesuré la teneur en eau de la résine par séchage à poids constant à 110°C, en général pendant 1.5 à 2 heures, on en remplit une petite colonne, sur laquelle on passe environ 30 ml. de HCl 3 N, on lave parfaitement à l'eau distillée jusqu'à ce que la solution éluee ait le même pH, on passe ensuite environ 30 ml. de la solution de NaCl 2 N, on détermine enfin la capacité totale d'échange par titrage de l'acide dans cette dernière solution éluee à l'aide d'une solution de NaOH N/4. On peut de ces données calculer la capacité spécifique connaissant la teneur en eau. La capacité spécifique était de 4.81_s mEq. pour la résine sous forme ammonium, 4.50_s mEq. pour la résine sous forme cobalteuse.

Préparation de Terres Rares Radioactives.—Les terres rares ont été employées à partir d'oxydes de qualité "Specpure" de la Société Johnson Mathey sans plus de purification. En cas de nécessité de connaître le poids précis, ces échantillons sont calcinés pour éliminer le gaz carbonique contenu.

Eu—10.0 mg. de Eu₂O₃ calciné est irradié pendant 4 semaines sous un flux de neutrons de 1.5×10^{12} n/cm²/sec. dans le réacteur EL-2, puis laissé plusieurs mois pour faire décroître les activités possibles de période courte provenant des impuretés, dissous dans un petit bêcher par 1 ml. de HCl concentré en chauffant légèrement au bain-marie, puis dilué à 10 ml. A partir de cette solution on prépare une deuxième solution 25 fois diluée.

Sm—499.2 mg. de Sm₂O₃ calciné est dissous par HCl concentré, l'excès d'acide est chassé doucement, puis la solution est étendue à 25 ml.; en la diluant de 12.5 fois on obtient une solution du Sm à 1.60 mg./ml. On irradie soit 1 ml. de cette solution dans un petit tube en polyéthylène pendant 1 week-end, c'est-à-dire 36 hr. au flux de neutrons

de $1.4 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$. dans EL-1, soit 0.35 ml. dans un petit tube en silice pendant 1 semaine par $1.5 \times 10^2 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$. dans EL-2. Pour ouvrir le tube en polyéthylène, il est convenable d'en couper par une lame de rasoir la partie supérieure sans toucher la solution, pour le tube en silice, on peut le casser de même à l'aide d'un couteau à verre. On transmet la solution dans un petit bêcher à l'aide d'une pipette à bout effilé en prenant soin de laver l'intérieur du tube.

On met 2 à 5 ml. de la solution d'E_u radioactif dans un petit bêcher, ajoute quelques gouttes de HCl concentré pour assurer l'absence de radio-colloïde, amène presqu'à sec. deux ou trois fois sur bain-marie en reprenant chaque fois par 5 ml. d'eau distillée, puis ajoute 0.1 ml. de HCl 0.1 N et 2 à 3 ml. d'eau, en mouillant soigneusement la paroi intérieure du bêcher on laisse refroidir, enfin on dilue à 25 ou 50 ml. dans une fiole jaugée. On prend une partie aliquote dans un tube à essai pour le contrôle de l'activité. Parallèlement on traite tout le volume de la solution du Sm irradié. Sauf pour les contrôles, on prend 2 ml. de la solution de l'activité par une seule pipette, après avoir bien mélangé ces deux solutions ci-dessus, afin de rendre plus petite l'erreur de pipetage pour les calculs de facteur de séparation. La solution radioactive a été ajoutée en général après l'addition de solution de complexe.

Les Solutions de Complexe de l'Acide Éthylène-diaminetétracétique avec les Métaux Lourds.—Après une quinzaine d'expériences sur colonne, on est arrivé au choix entre trois sels suivants : le sel acide de l'EDTA* et du métal, le sel double d'ammonium et du métal avec l'EDTA et le sel contenant plus de métal lourd. La présence des ions étrangers ne sera pas favorable à cause de la diminution du coefficient de répartition en général sans aucun intérêt, c'est pour cette raison que nous avons préféré les préparer sur colonne. Nous allons examiner d'abord le cas des complexes de l'EDTA et du Co.

A) La Solution Acide.—On dissout 25.000 g. de Na₂H₂Y·2H₂O c'est-à-dire 0.067186 mol. dans environ 800 ml. d'eau distillée, on fait passer la solution successivement sur deux colonnes, l'une de NH₄R (15 mmφ × 32.5 cm. ca. 58 ml. 78 mEq. de capacité) l'autre de CoR₂ (15 mm × 65 cm. ca. 115 ml. 155 mEq.), la première, servant à remplacer le Na⁺ par l'NH₄⁺, n'est peut être pas nécessaire. La solution éluee est étendue à 1 l. dans une fiole jaugée que l'on remplit jusqu'à la ligne marquée par la solution de lavage après avoir passé la solution de l'EDTA.

Plus tard le sel disodique a été remplacé par la quantité équivalente d'acide, c'est-à-dire 19.6254 g. de H₄Y plus convenable, car on peut le passer sur la colonne de CoR₂ tout de suite après l'avoir neutralisé par l'ammoniaque concentré jusqu'à pH 5 à 7. Cette neutralisation qualitative est représentée dans Fig. 1.

La solution acide du complexe de l'EDTA avec le Co, obtenue par cette méthode, a un pH de 1.9~2.0, elle ne contient pas d'ion ammonium

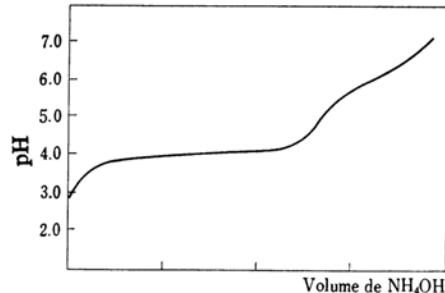


Fig. 1. Courbe de titrage de H₄Y par NH₄OH.

dosable d'après la méthode Kjeldahl, même si elle a été préparés à partir de la solution à pH 7; mais elle contient peut-être un peu d'ions libres Co²⁺, dont l'élimination a été essayée sans succès.

Elle était stable au moins pendant plusieurs mois sans aucun précipité. Les solutions plus concentrées comme celle à 80 g./l. de Na₂H₂Y 2 aq. ne peuvent pas être préparées par cette méthode à cause de la faible solubilité du complexe. Quoiqu'elle ne corresponde pas exactement à la formule H₂CoY, on la désignera ainsi par la suite.

B) La Solution Neutre Libre du Co²⁺.—La solution neutre n'est pas convenable à préparer par la méthode sur colonne, car en faisant passer sur colonne une solution non seulement calculée comme (NH₄)₄Y mais encore contenant un excès d'ammoniaque, la solution éluee a au commencement un pH vers 3.5 à 4.5 à cause de l'absorption de l'ammoniaque par le CoR₂. Les composés, [Co(NH₃)₆]R₂ et surtout l'état oxydé [Co(NH₃)₆]R₃, étant ennuyeux à éliminer à cause de leur forte absorption, on a modifié la méthode de la manière suivante :

On prend la même quantité de H₄Y dans un bêcher de 400 ml., on ajoute 200 à 250 ml. d'eau distillée, et la quantité suffisante de résine CoR₂, puis on neutralise jusqu'à pH 7.0 par l'ammoniaque concentré. Pour le cas d'une addition excessive d'ammoniaque, la résine HR peut être employée pour abaisser à 7.0 le pH de la solution. On filtre cette solution sur un filtre en verre fritté, lave complètement à l'eau distillée et dilue jusqu'à 750 à 800 ml. dans une éprouvette graduée, on passe ensuite sur une colonne de NH₄R tout à fait de même manière que précédemment, mais finalement on règle à 7.0 de nouveau le pH.

Cette solution manque un peu de Co²⁺ en comparaison de concentrations équivalentes pour l'H₄Y ; nous l'appellerons quand même (NH₄)₂CoY.

C) La Solution Neutre Saturée du Co²⁺.—Au lieu de NH₄R, on emploie CoR₂, à peu près la moitié des ions NH₄⁺ sera alors remplacé par des ions Co²⁺, d'après les observations de la longueur des bandes de NH₄R et de CoR₂, donc notons comme [(NH₄)₂, Co]CoY.

D) Les Solutions Complexes de l'EDTA et du Cu²⁺.—On peut les préparer de la même manière que dans le cas du Co²⁺ sauf quelques légères différences. La première est que par neutralisation en présence de résine CuR₂, on ne peut pas éléver le pH à plus de 6.55 à cause de la faible basicité de l'ions Cu²⁺, on a en effet remarqué un peu de précipité

* Nous appellerons l'acide éthylénediaminetétracétique H₄Y ou EDTA, l'acid nitriletriacétique H₃X ou NTA.

bleu pâle de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ après une nuit, ensuite pendant le lavage, tous les deux cas, après l'enlèvement et la saturation du Cu^{2+} la solution passée est colorée longtemps en bleu, peut-être à cause de la faible combinaison de la résine cuivre et du complexe. Pour la solution acide du complexe il n'y a aucune différence particulière et la solution H_2CuY a pour pH à peu près 1.6.

E) Acide Nitriletriacétique.—Les solutions complexes de l' H_3X et du Co^{2+} sont préparées tout à fait de la même manière que dans le cas de l'EDTA, mais plus facilement encore car cet acide et ses dérivés ont toujours une solubilité plus grande que les composés correspondants de l'EDTA. La solution contient 25.000 gr. de cet acide c'est-à-dire 0.1308 mol./l.

Procédés à Equilibrer.—Dans les tubes à essai, on introduit la résine, on ajoute 8 ml. de solution de complexe mélangée comme expliqué ci-dessous, puis 2 ml. de la solution radioactive, la solution est diluée finalement 1.25 fois, donc 0.05373 mol./l. en EDTA et 0.10463 mol./l. en NTA. Pour une série d'expériences, on prépare d'abord deux des solutions ci-dessus ou des solutions plus ou moins modifiées sans changer la concentration en acide, les mélange progressivement aux taux différents, ainsi on peut réaliser des mélanges de compositions bien définies, ce qui est très important pour cette sorte d'études. En cas de nécessité, on a adapté l'addition sous la forme solide comme NH_4ClO_4 ou bien sous la forme absorbée par la résine comme SmR_8 .

Après avoir ainsi préparé les tubes, on les bouche et les agite de temps en temps, une dizaine de fois au cours de la journée, puis encore quelques fois le lendemain. D'après quelques expériences, cette manière était suffisante pour atteindre à l'équilibre, on les débouche soigneusement à l'aide d'un papier pour ne pas contaminer, laisse sédentifier les particules de résine et prélève une partie aliquote de la solution dans une coupelle en aluminium pour en mesurer l'activité. Cependant du point de vue des vitesses d'échange et de diffusion des ions à l'intérieur de particule, il sera réalisé vraisemblablement en 3 ou 4 hr. par l'agitation continue de la machine.

Mesures de l'Activité.—*A) Préparation des Sources de Comptage.*—Il est très important surtout pour les comptages de préparer des sources dont l'épaisseur de dépôt soit le plus uniforme possible. Une feuille de papier filtre collé au fond de la coupelle peut améliorer ce dépôt. La solution prise a été séchée sous une lampe infrarouge, il est efficace d'éloigner la source de la lampe pendant quelques temps vers la fin du séchage pour avoir un dépôt uniforme. Au cas où la solution contient beaucoup d'électrolyte, on vernit légèrement d'huile Silicone la paroi intérieure de la coupelle pour éviter un dépôt sur le haut de la paroi. Quelques fois 2 ml. solution prise était trop pour avoir une bonne source à cause de la faible solubilité de complexe. Les volumes des pipettes pour le témoin et les échantillons doivent être identiques et il vaut mieux choisir les pipettes les plus semblables possibles.

Les mesures de l'activité en solution sont en

général plus précises mais dans ces expériences, cette méthode n'était pas adaptée, car les corrections de la décroissance du Sm et de l'évaporation de l'eau seront très compliquées.

B) Comptages.—Toutes les sources sont mesurées au moins 2 fois aux compteurs avant et après la décroissance complète du Sm, c'est-à-dire à peu près 3 à 4 semaines après. L'activité du Sm est prise 10 à 30 fois plus forte au moment de l'addition que l'Eu pour éviter l'erreur de calculer l'activité du Sm. Les efficacités de comptage sont mesurées par l'étalon de l'Eu et aussi du Sm quelque fois, de la solution à la composition moyenne, et toujours surveillées contre la variation légère même pour la condition identique. La correction pour la décroissance du Sm pendant une série de mesures durant 2 à 3 hr. est calculée par la période considérée comme 47.1 hr.

Les caractéristiques des rayonnements de radioéléments employés sont montrées au Tableau I.

B. 1) Comptage β .—Le tube ordinaire G. M. cloche à fenêtre en mica mince est employé. L'activité relativement forte du mélange a été comptée en petite géométrie, au 5^e ou 4^e étage, l'activité de l'Eu seule en grande géométrie comme au 1^{er} ou 2^e étage. Dans certains cas où les coefficients de répartition sont assez grands, l'activité du mélange est aussi mesurée au 1^{er} étage, pour rendre plus petite l'erreur statistique, quoique ce ne soit pas favorable du point de vue de la reproductibilité.

Le plus important, c'est de choisir l'activité du témoin, assez forte, sans cependant donner lieu à de trop fortes pertes de comptage. Il ne faut pas mesurer une activité pour laquelle les pertes de comptage obligent à une correction de plus de 10%. La perte de comptage a été calculée en employant la méthode bien connue qui consiste à mesurer deux sources actives séparément de ^{143}Pr , puis ensemble, et d'en déduire par calcul le temps mort de l'installation de comptage. Les activités dues aux impuretés doivent être prises les précautions puisqu'il n'y a pas moyen de les séparer.

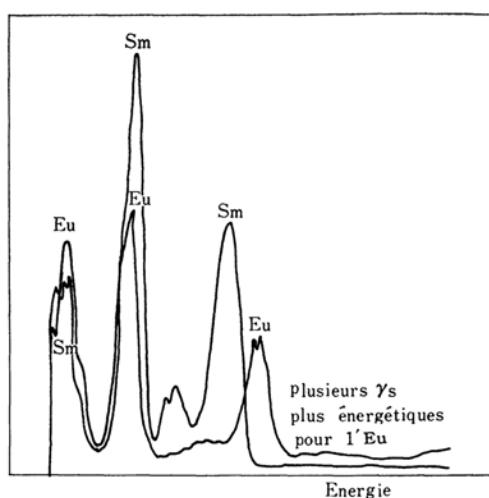


Fig. 2. Spectrographe γ du Sm et de l'Euradiés.

TABLEAU I. CARACTÉRISTIQUES DES RADIOÉLÉMENTS UTILISÉS*

Nucléide de cible (abondance)	Radio-élément produit	Période	Désintégration	Rayonnements	
				β	γ
^{144}Sm (3.16%)	^{145}Sm	340 j	CE		0.0613 (+106) 0.485 (+0.02)
^{147}Sm (15.07%)		1.3×10^{11} an	α		2.18(α)
	^{148}Sm	stable			
^{150}Sm (7.47%)	^{151}Sm	93 an	β^-	0.076	0.021
^{152}Sm (26.63%)	^{153}Sm	47.1 hr.	β^-	0.80 (21%) 0.69 (70%) 0.26 (9%)	0.10318(+100) 0.06966(+ 7)
^{154}Sm (22.53%)	^{155}Sm	24.5 min.	β^-	1.8	0.105 (+100) 0.246 (+100)
	^{155}Eu	1.7 an	β^-	0.154(80%) 0.243(20%)	0.0189 0.0265 0.04529 0.06000 0.08654(+100) 0.10532(+ 63)
^{151}Eu (47.77%)	^{152}Eu	9.2 hr.	CE(K) (25%) β^- (75%) β^+ (faible)	1.88, 0.55(?) 0.82 (β^+)	0.122 0.837 (+140) 0.961 (+100) 1.41
		12.7 an	CE(K) (73%) β^- (27%)	1.46 (+21) 1.05 (+ 6) 0.68 (+51) 0.36 (+13) 0.22 (+ 9)	0.12179 0.24484(+ 40) 0.860 (+ 15) 0.965 (+ 60) 1.05 (+ 50) 1.20 (+ 20) 1.42 (+ 90) 0.3443 (+100) 0.420 (+ 4) 0.755 (+ 40)
^{153}Eu (52.23%)	^{154}Eu	16 an	β^-	1.84 (7%) 1.60 (3%) 0.83 (20%) 0.55 (30%) 0.25 (28%) 0.15 (12%)	0.123 (35%) 0.248 0.593 (4%) 0.694 0.706 0.725 (21%) 0.759 0.875 (13%) 0.998 (14%) 1.007 (17%) 1.277 (42%)

* D. Steominger, J. M. Hollander et G. T. Seaborg, UCRL-1928, "Table of Isotopes" (1958).

Cette contribution était également toujours surveillée par la comparaison du reste du Sm seul et des activités des échantillons.

B. 2) Comptage γ .—Deux appareils sont employés pour les comptages γ , l'un le spectromètre γ SGE-2 de l'Intertechnique sous la licence du CEA dans le cas du mélange, l'autre le compteur automatique N-530-P avec le scintillateur du NaI de l'EKO pour l'Eu seul.

Puisque l'on peut négliger la différence de l'absorption par le dépôt et la perte de comptage, les mesures de γ sont en général plus précises et plus faciles que de β . Cependant les changements possibles de l'efficacité de comptage avec le temps et les mouvements propres doivent être souvent surveillés. En particulier si l'on mesure une faible activité, les mesures successives de mouvements propres sont indispensables, car une légère différence

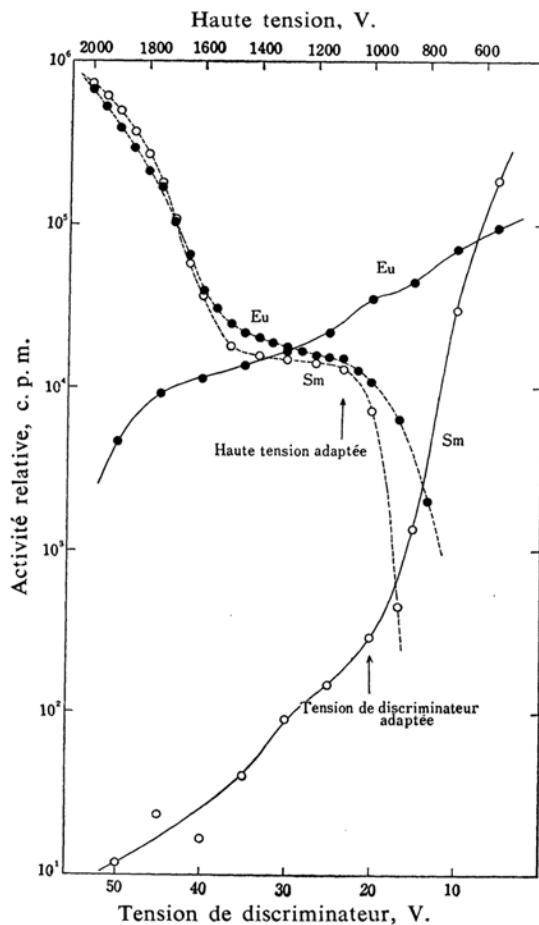


Fig. 3. Détermination des tensions pour le compteur γ .

— Courbe d'intégration
— Courbe de discrimination

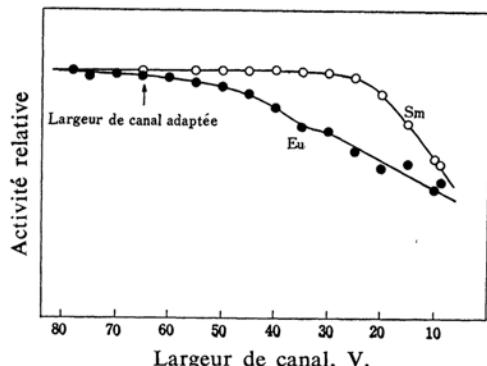


Fig. 4. Détermination de la largeur de canal pour le spectromètre γ .

de tension par température, ou bien le transport ou le déplacement d'une forte source dans les laboratoires voisins peuvent le faire varier.

Pour mesurer l'activité du Sm en présence de l'Eu, il n'y avait pas de condition particulièrement favorable. Les spectrographes γ de ces radioélé-

ments sont montrés dans Fig. 3. Nous avons préféré le 1^{er} pic de Sm 0.103 MeV. avec la largeur du canal qui pourra comprendre le pic 0.122 MeV. tout entier de l'Eu. Ces courbes intégrales sont montrées dans Fig. 4.

Au contraire, l'Eu peut être mesuré au compteur γ , avec une plus grande efficacité que le Sm, et les γ s qu'il émet ont des énergies assez différentes de celles du Sm et des impuretés possibles; 90% de l'activité due aux impuretés se trouve ainsi éliminée. Nous avons mesuré cette activité à la condition H. T. 1100 V., tension de discrimination 20 V.

Mesures de pH.—Comme on le montrera plus tard, le pH ne joue pas un rôle important dans ce système; donc les mesures de pH servent simplement à savoir les comportements de complexe du métal lourd. Après décroissance de la plus grande partie de l'activité due au Sm, on mesure le pH de la solution au moyen d'un pH-mètre Metrohm à électrode en verre dont l'erreur est indiquée comme étant de ± 0.04 unité, cependant on trouve souvent une erreur plus grande surtout au cours d'une série assez longue de mesures.

Causes d'Erreurs sur la Mesure du Coefficient de Répartition et du Facteur de Séparation.—Autant que possible on a essayé de rendre les erreurs inférieures à 0.3%. Les causes importantes d'erreurs sont les pipetages et les mesures des activités. Les premières pourront être diminuées par contrôle du poids de la prise; les deuxièmes comportent plusieurs facteurs: préparation des sources, mesures du témoin, différence des poids de dépôt entre le témoin et les échantillons pour les comptages β , variation des efficacités de comptages, variation du mouvement propre en cas de faibles activités pour le comptage γ .

Des expériences suivantes, on pourrait déduire que la répartition des activités elle-même réalisée par cette méthode expliquée ci-dessus, sera bien établie et cette variation ne dépasse jamais les erreurs expérimentales, et que l'erreur peut être considérée comme inférieure à 2 à 3% pour les coefficients de répartition moyens, c'est-à-dire 0.5 à 100, un peu plus grande pour les coefficients relativement grands c'est-à-dire plus de 100 et très grande pour les coefficients inférieurs à 0.5.

Pour comparer l'efficacité de séparation c'est-à-dire les facteurs de séparation, il faudra faire plus attention, en considérant les conditions de mesures, le degré des erreurs, quelques fois demander les aides de considérations théoriques. Il est presque impossible de comparer les facteurs de séparation d'une série à une autre des expériences sauf les séries effectuées par la même condition.

Resultats des Experiences

Etant donné que l'on peut prévoir d'assez grandes différences entre les caractéristiques de ce système et celles des acides hydroxycarboxyliques, on doit étudier les influences de divers facteurs sur le coefficient de répartition. Puisque le coefficient de répartition dans ces expériences dépend du rapport entre le volume de solution et le poids de résine, nous désignons le coefficient de répartition dans ce système Cr comme

TABLEAU II
EXP. 1. SYSTÈME $\text{NH}_4\text{R}-[\text{H}_2\text{CoY}, (\text{NH}_4)_2\text{CoY}]$

N° d'exp.	NH_4R g.	H_2CoY ml.	$(\text{NH}_4)_2\text{CoY}$ ml.	pH	Cr_{Sm}	Cr_{Eu}	α
101	0.4921	8.0	0.0	2.65	36.0 ₉	23.2 ₇	1.55 ₁
102	0.4987	7.2	0.8	2.65	26.9 ₅	17.0 ₂	1.58 ₄
103	0.4929	6.4	1.6	2.64	18.8 ₅	11.7 ₁	1.58 ₄
104	0.4910	5.6	2.4	2.76	12.8 ₂	7.91 ₆	1.61 ₉
105	0.4932	4.8	3.2	2.90	8.01 ₇	4.93 ₅	1.62 ₄
106	0.4930	4.0	4.0	3.05	5.52 ₅	3.23 ₄	1.70 ₈
107	0.4924	3.2	4.8	3.22	3.41 ₁	2.03 ₄	1.67 ₇
108	0.4939	2.4	5.6	3.43	1.93 ₅	1.15 ₇	1.67 ₂
109	0.4928	1.6	6.4	3.69	1.07 ₆	0.62 ₆	1.72 ₀
110	0.4931	0.8	7.2	4.05	0.44 ₅	0.25 ₈	1.72 ₇
111	0.4934	0.0	8.0	5.25	0.04 ₂	0.03 ₇	(1.13 ₈)

Résine: Diaïon SK-1 sous forme de NH_4R , 60~80 mesh, poids montré calculé comme séché en étuve

Solution: Volume totale 10 ml., 0.05373 mol. en CoY^{2-} aux compositions montrées

Terres rares: Eu 2.2 μg , Sm 57 μg . comme en oxyde

Mesures: Eu par β et γ , Sm par γ

$$\text{Cr} = \frac{\text{Actémoин} - \text{Actéchan}}{\text{Actéchan}}$$

et le facteur de séparation comme

$$\alpha = (\text{Cr})_{\text{Sm}} / (\text{Cr})_{\text{Eu}}$$

Les poids de résine sont exprimés en résine séchée, ils sont calculés connaissant la teneur en eau de la résine, celle-ci ayant été mesurée une fois sur une autre partie de résine.

1) *Le Système $\text{NH}_4\text{R}-[\text{H}_2\text{CoY}, (\text{NH}_4)_2\text{CoY}]$.*—Une combinaison possible c'est le cas où l'on emploie NH_4R comme résine et le mélange des solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{CoY}$ et de H_2CoY comme solution, dont, comme il a été dit précédemment, la première est équilibrée avec NH_4R , mais cette dernière ayant été équilibrée avec CoR_2 , donc on ne peut éviter la différence de concentration en ion libre Co^{2+} dans le mélange de ces deux solutions.

Les résultats sont donnés dans Tableau II et dans Fig. 5. La courbe est en convexe en haut, cette diminution du coefficient de répartition pour les fortes teneurs de la solution en complexe acide est peut-être due à la différence de stabilité des complexes du Co et des terres rares, et pour les fortes teneurs en complexe neutre, elle a nettement pour cause une diminution de la concentration en ion libre Co^{2+} .

Comme facteur de séparation, on obtient la valeur à peu près raisonnable que l'on espère que pouvaient laisser prévoir les valeurs des constantes de formation des complexes, soit $\log K_{\text{cEu}} / \log K_{\text{cSm}} = 0.21 \pm 0.09^{(12)}$.

2) *Le Système $\text{CoR}_2-[\text{H}_2\text{CoY}, ((\text{NH}_4)_2, \text{Co})\text{CoY}]$.*—L'autre combinaison possible, c'est le cas où l'on emploie CoR_2 comme résine et la solution mélangée de H_2CoY et de $((\text{NH}_4)_2, \text{Co})\text{CoY}$ qui sont toutes les deux équilibrées avec la résine CoR_2 . Les résultats sont données dans Tableau III et dans Fig. 6.

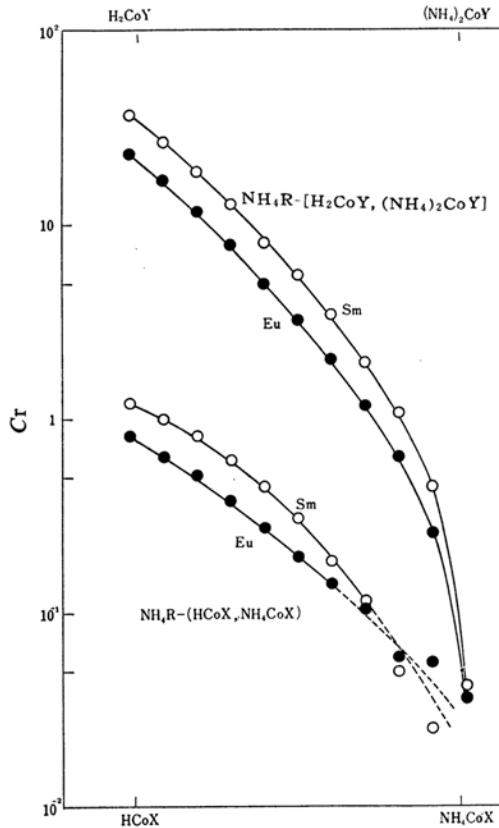


Fig. 5. Exp. 1. $\text{NH}_4\text{R}-[\text{H}_2\text{CoY}, (\text{NH}_4)_2\text{CoY}]$ et Exp. 5. $\text{NH}_4\text{R}-[\text{HCoX}, \text{NH}_4\text{CoX}]$.

Ces résultats indiquent la présence d'ion Co^{2+} en grande quantité n'est pas favorable à la séparation, au moins du Sm et de l'Eu. Il peut y avoir deux raisons possibles à cela, l'une serait l'augmentation de la force ionique, l'autre la formation

12) G. Schwarzenbach, R. Gut et G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 37, 937 (1954).

TABLEAU III
EXP. 2. SYSTÈME $\text{CoR}_2\text{-}[\text{H}_2\text{CoY}, \{(\text{NH}_4)_2\text{Co}\}\text{CoY}]$

N° d'exp.	CoR_2 g.	NH_4R équiv. g.	H_2CoY ml.	$[(\text{NH}_4)_2\text{Co}]\text{CoY}$ ml.	pH	Cr_{Sm}	Cr_{Eu}	α
201	0.7342	0.5107 ₇	8.0	0.0	2.09	89.8 ₉	74.8 ₉	1.20 ₀
202	0.7347	0.5111 ₃	7.2	0.8	2.21	72.4 ₀	56.1 ₇	1.28 ₉
203	0.7343	0.5108 ₅	6.4	1.6	2.36	55.0 ₅	32.5 ₂	1.26 ₈
204	0.7338 ₅	0.5105 ₃	5.6	2.4	2.60	42.7 ₀	32.5 ₂	1.31 ₃
205	0.7341	0.5107 ₁	4.8	3.2	2.77	33.1 ₀	25.3 ₁	1.30 ₈
206	0.7343	0.5108 ₅	4.0	4.0	2.96	26.1 ₂	19.9 ₅	1.30 ₉
207	0.7340 ₅	0.5106 ₇	3.2	4.8	3.14	20.8 ₉	15.6 ₅	1.33 ₅
208	0.7346	0.5110 ₅	2.4	5.6	3.35	16.9 ₈	13.2 ₃	1.28 ₅
209	0.7342	0.5107 ₇	1.6	6.4	3.65	14.6 ₉	10.9 ₈	1.33 ₈
210	0.7342	0.5107 ₇	0.8	7.2	4.07	12.3 ₃	9.44 ₀	1.30 ₆
211	0.7343	0.5108 ₅	0.0	8.0	6.66	11.2 ₁	9.01 ₂	1.24 ₄

Résine : Diaïon SK-1 sous forme de CoR_2 , 60~80 mesh, poids comme montré

Solution : Volume total 10 ml., 0.05373 mol. en CoY^{2-} aux compositions montrées

Terres rares : Eu 2.25 $\mu\text{g.}$, Sm 14.0 $\mu\text{g.}$ comme en oxyde

Mesures : Eu, Sm tous les deux par γ

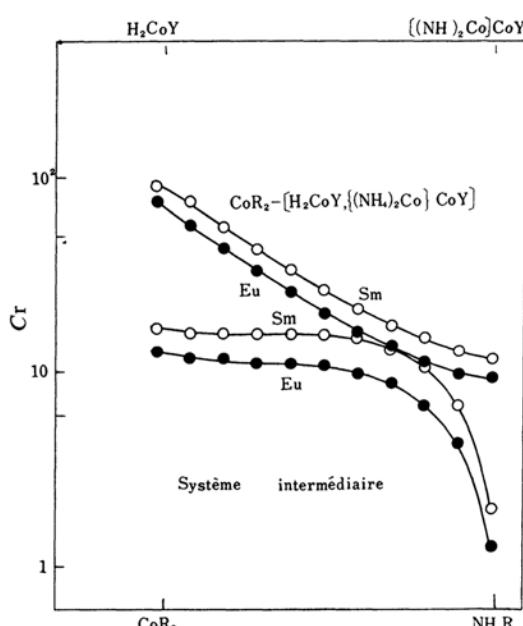


Fig. 6. Exp. 2. $\text{CoR}_2\text{-}[\text{H}_2\text{CoY}, \{(\text{NH}_4)_2\text{Co}\}\text{CoY}]$ et Exp. 4. système intermédiaire.

d'un complexe polynucléaire où les terres rares sont complexées en état tri- ou tétradentatées au lieu de hexadentatées¹³⁾. Dans la phase de résine occupée par le Co^{2+} , qui est bien hydraté, la sélectivité d'absorption des terres rares sera probablement aussi affaiblie.

3) Solution des Complexes entre l'EDTA et le Cu^{2+} .—Dans le cas de l'expérience 1, la solution $(\text{NH}_4)_2\text{CoY}$ ne contient que la quantité la moindre du Co^{2+} , c'est-à-dire la quantité qui peut être libérée du complexe en présence d'un grand excès

de NH_4R . Les Cr_{S} s dans ce cas sont relativement petits, il est donc difficile d'en constater les variations. Pour les constater, il vaut mieux employer une solution complexe plus stable, on en pourra réaliser une remplaçant le Co^{2+} par le Cu^{2+} .

Les Cr_{S} s des terres rares en présence de NH_4R et des mélanges de solutions H_2CuY et $(\text{NH}_4)_2\text{CuY}$, sont étudiés, ces résultats figurent dans Tableau IV. Les valeurs de Cr obtenues étaient très grandes, sauf pour les mélanges constitués presque totalement de $(\text{NH}_4)_2\text{CuY}$, cependant l'activité due aux impuretés nous a géné et nous n'avons pas pu l'éliminer complètement même en faisant les mesures au compteur γ après supprimé par discrimination la pluspart de l'activité due aux impuretés ; on a donc essayé de l'éliminer grâce aux différences dans les efficacité de comtage β , γ , et aussi nous avons assuré par le spectromètre γ ce que l'activité des échantillons était prédominée par le Sm au moins au commencement. Tout de même nous n'avons pas pu obtenir une grande précision satisfaisante, sauf les deux dernières expériences.

De cette série d'expériences, on comprend que la solution $(\text{NH}_4)_2\text{CuY}$ est très susceptible pour la quantité de l'ion libre de Cu^{2+} à cause de sa teneur moindre, et par la différence dans les constantes de formation de complexe entre le Co et le Cu, on peut déduire que les Cr_{S} s de l'Eu et du Sm pour la solution $(\text{NH}_4)_2\text{CoY}$ dans l'expérience 1 seraient sûrement presque zéro.

On remarque aussi les facteurs de séparation toujours inférieurs avec la solution complexe du Cu à avec celle du Co, même dans la dernière expérience, où le Cr est aussi petit que les cas du Co.

4) Les Compositions Intermédiaires des Phases de Résine et de Solution.—Entre les deux systèmes, expériences 1 et 2, on a essayé d'étudier les variations en changeant progressivement la composition des deux phases, c'est-à-dire de la résine et de la solution. Comme les mélanges représentatifs, nous avons choisi 30% de la solution complexe acide toujours, pour le reste de 70%, la solution neutre libre de

13) A. E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", New York Prentice-Hall, Inc., New York (1952), p. 205.

TABLEAU IV
EXP. 3. SYSTÈME NH_4R -[H_2CuY , (NH_4)₂ CuY]

N° d'exp.	NH_4R g.	H_2CuY ml.	(NH_4) ₂ CuY ml.	pH	Cr_{Sm}	Cr_{Eu}	α
301	0.5021	8.0	0.0	2.94	1540.	1379.	(1.11 ₆)
302	0.5021	7.2	0.8	3.01	1532.	1280.	(1.19 ₇)
303	0.5018	6.4	1.6	3.09	1487.	1458.	(1.02 ₁)
304	0.5021	5.6	2.4	3.21	1439.	1356.	(1.06 ₁)
305	0.5020	4.8	3.2	3.30	1177.	1197.	(0.98 ₃)
306	0.5017	4.0	4.0	3.45	901. ₁	810. ₄	1.11 ₃
307	0.5018	3.2	4.8	3.62	748. ₉	665. ₉	1.12 ₆
308	0.5018	2.4	5.6	3.80	551. ₃	486. ₀	1.13 ₄
309	0.5018	1.6	6.4	3.95	503. ₀	431. ₅	1.16 ₃
310	0.5019	0.8	7.2	4.24	314. ₁	234. ₃	1.33 ₄
311	0.5020	0.0	8.0	5.66	4.98 ₄	3.31 ₅	1.54 ₃

Résine : Diaïon SK-1 sous forme de NH_4R , 60~80 mesh, poids comme montré

Solution : Volume total 10 ml., 0.05373 mol. en CuY^{2-} aux compositions montrées

Terres rares : Eu 2.25 $\mu\text{g.}$, Sm 14.0 $\mu\text{g.}$ comme en oxyde

Mesures : Eu par β et γ , Sm par γ

TABLEAU V
EXP. 4. LES COMPOSITIONS INTERMÉDIAIRES

N° d'exp.	NH_4R g.	CoR_2 g.	NH_4R équiv. de CoR_2 g.	$\frac{\text{CoR}_2}{\text{CoR}_2 + \text{NH}_4\text{R}}\%$	Soln. A ml.	Soln. B ml.	pH	Cr_{Sm}	Cr_{Eu}	α
401	0.5024 ₅	0.0	0.0	0.0	8.0	0.0	3.55	1.85 ₈	1.17 ₃	1.58 ₄
402	0.4523 ₀	0.0545 ₈	0.0510 ₄	10.14	7.2	0.8	3.55	6.50 ₀	4.17 ₅	1.55 ₇
403	0.4019 ₈	0.1091 ₂	0.1020 ₅	20.25	6.4	1.6	3.54	10.1 ₀	6.58 ₂	1.53 ₅
404	0.3527 ₈	0.1637	0.1531 ₃	30.27	5.6	2.4	3.53	12.9 ₂	8.60 ₄	1.53 ₇
405	0.3014 ₂	0.2186 ₅	0.2044 ₈	40.42	4.8	3.2	3.51	14.3 ₆	9.56 ₁	1.50 ₂
406	0.2511 ₄	0.2730 ₄	0.2553 ₅	50.42	4.0	4.0	3.52	15.3 ₁	10.3 ₅	1.47 ₈
407	0.2009 ₉	0.3276 ₂	0.3063 ₆	60.39	3.2	4.8	3.51	15.2 ₉	10.5 ₈	1.44 ₅
408	0.1507 ₅	0.3825 ₃	0.3577 ₅	70.35	2.4	5.6	3.47	15.4 ₀	10.9 ₀	1.41 ₃
409	0.1007 ₃	0.4368 ₅	0.4085 ₅	80.22	1.6	6.4	3.43	15.8 ₄	11.4 ₇	1.38 ₁
410	0.0502 ₄	0.4913 ₉	0.4595 ₅	90.15	0.8	7.2	3.40	15.7 ₄	11.5 ₂	1.36 ₆
411	0.0	0.5462 ₃	0.5108 ₄	100.0	0.0	8.0	3.36	16.3 ₈	12.6 ₆	1.29 ₃

Résine : Diaïon SK-1, 60~80 mesh, sous forme mélangée de NH_4R et de CoR_2 .

Solution : Volume total 10 ml., 0.05373 mol. en CoY^{2-}

Composition de soln. A: 30% de H_2CoY et 70% de (NH_4)₂ CoY

Composition de soln. B: 30% de H_2CoY et 70% de [(NH_4)₂, Co] CoY

Terres rares : Eu 2.25 $\mu\text{g.}$, Sm 14.0 $\mu\text{g.}$ comme en oxyde

Mesures : Eu, Sm tous les deux par γ

Co^{2+} avec la résine NH_4R , saturée de Co^{2+} avec CoR_2 . Les compositions intermédiaires ont été faites par ces deux solutions mélangées et les prises espérées de NH_4R et de CoR_2 .

La variation de Cr est représentée dans Tableau V et dans Fig. 6.

5) *Le Système du Complex entre le NTA et le Co.*—Si l'on compare les constantes de formation des complexes que forment les acides aminopolycarboxyliques avec les métaux lourds, d'une part, et les terres rares d'autre part, on constate que les métaux lourds ont une plus forte tendance à se complexer que les terres rares pour l'acide plus complexant—de plus les différences entre leurs constantes de formation sont plus grandes, sauf cependant dans quelques cas, tels que les terres rares du groupe gadolinium* avec les acides H_3V et DTPA**.

Dans les cas de séparation de terres rares sans entraîneur, le facteur de séparation doit être proportionnel au rapport entre ces constantes de formation, pourvu que l'on se serve toujours de résine identique; de ce point de vue l'acide H_4Z^{**} sera plus intéressant et l'acide H_3X moins que l'acide H_4Y .

Dans cette série d'expériences nous voulons constater si l'acide H_3X nous donne le facteur de séparation moins grand que l'acide H_4Y comme

* Nous désignons les terres rares à partir du Gd jusqu'au Lu comme groupe gadolinium au lieu d'ytrrium, car on peut remarquer certaines différences entre les terres rares et l'Y.

** Nous appellerons l'acide hydroxyéthyléthylène-diaminodiacétique H_3V , l'acide diéthylénetriaminopentaacétique DTPA et l'acide cyclohexanediaminétetraacétique H_4Z .

TABLEAU VI
EXP. 5. SYSTÈME NH_4R - $(\text{HCoX}, \text{NH}_4\text{CoX})$

N° d'exp.	NH_4R g.	HCoX ml.	NH_4CoX ml.	pH	Cr_{Sm}	Cr_{Eu}	α
501	0.5019	8.0	0.0	2.86	1.20 ₅	0.806 ₆	1.49 ₄
502	0.5015	7.2	0.8	2.97	0.991 ₅	0.634 ₀	1.56 ₄
503	0.5016	6.4	1.6	3.08	0.817 ₂	0.504 ₃	1.62 ₀
504	0.5016	5.6	2.4	3.20	0.602 ₁	0.379 ₇	1.58 ₆
505	0.5018	4.8	3.2	3.33	0.445 ₆	0.275 ₂	1.61 ₉
506	0.5012	4.0	4.0	3.50	0.308 ₅	0.193 ₈	1.59 ₂
507	0.5018	3.2	4.8	3.69	0.184 ₄	0.141 ₄	1.30 ₅
508	0.5013	2.4	5.6	3.95	0.114 ₃	0.106 ₀	(1.07 ₆)
509	0.5016	1.6	6.4	4.35	(0.049 ₄)	(0.056 ₇)	(0.82 ₈)
510	0.5016	0.8	7.2	5.00	(0.025 ₇)	(0.056 ₀)	(0.47 ₅)
511	0.5021	0.0	8.0	6.15	<0.02	<0.02	—

Résine : Diaïon SK-1 sous forme de NH_4R , 60~80 mesh, poids comme montré

Solution : Volume total 10 ml., 0.1046 mol. en Co^{2+} aux compositions montrées

Terres rares : Eu 2.25 μg ., Sm 57.0 μg en oxyde

Mesures : Eu par β et γ , Sm par β

TABLEAU VII
EXP. 6. EFFET DE LA DILUTION

N° d'exp.	NH_4R g.	Solution de complexe ml.	H_2O ml.	Concen. en CoY^{2-} mol.	pH	Cr_{Sm}	Cr_{Eu}	α
601	0.4674	8.00	0.0	0.05373	3.50	1.88 ₆	1.15 ₉	1.63 ₃
602	0.4675	6.40	1.60	0.04298	3.55	2.17 ₁	1.30 ₃	1.66 ₆
603	0.4672	5.00	3.00	0.03358	3.80	2.44 ₅	1.56 ₄	1.56 ₃
604	0.4671	4.00	4.00	0.02687	3.61	2.65 ₁	1.75 ₀	1.51 ₅
605	0.4682	3.20	4.80	0.02149	3.58	2.76 ₆	1.92 ₄	1.43 ₈
606	0.4750	2.56	5.44	0.01719	3.78	2.81 ₅	2.04 ₀	1.38 ₀
607	0.4764	2.04	5.96	0.01370	3.85	2.80 ₈	2.11 ₁	1.33 ₀
608	0.4759	1.64	6.36	0.01101	3.94	2.74 ₄	2.13 ₃	1.28 ₇
609	0.4759	5.12*	2.88	0.008596	4.04	2.60 ₁	2.07 ₀	1.25 ₆
610	0.4762	4.00	4.00	0.006716	4.12	2.29 ₈	1.89 ₄	1.18 ₇
611	0.4753	3.20	4.80	0.005373	4.25	1.99 ₄	1.68 ₃	1.18 ₅
612	0.4761	2.56	5.44	0.004298	4.37	1.72 ₃	1.50 ₂	1.14 ₈
613	0.4769	2.04	5.96	0.003425	4.33	1.51 ₂	1.29 ₅	1.16 ₈
614	0.4770	1.64	6.36	0.002754	4.61	1.10 ₀	0.961	1.14 ₅
615	0.4774	1.28	6.72	0.002149	4.58	0.951	0.852	1.11 ₆
616	0.4760	1.00	7.00	0.001679	4.90	0.734	0.653	1.12 ₅

Résine : Diaïon SK-1 60~80 mesh, poids comme montré

Solution : Volume total 10 ml., 30% $\text{H}_2\text{CoY} + 70\% (\text{NH}_4)_2\text{CoY}$

Terres rares : Eu 2.92 μg ., Sm 13.6 μg . en oxyde.

Mesures : Eu, Sm tous les deux par γ

* à partir N° 609 la solution préalablement 4 fois diluée

prévu par les considérations ci-dessus, et aussi les Cr_{Sm} plus petits prévu par les rapports des constantes de formation des complexes des terres rares pour des métaux lourds.

Les résultats figurés dans Tableau VI et Fig. 5, montrent exactement comme il était prévu, une efficacité de séparation moins grande et les valeurs de Cr plus petites, quoique ces résultats soient un peu moins précis à cause des valeurs de Cr trop petites à mesurer surtout vers les compositions auprès de NH_4CoX .

6) *Effet de la Dilution.*—A la suite de ces variations en fonction de la composition, nous voulons con-

naître les influences de divers facteurs sur les coefficients de répartition. D'abord nous avons étudié l'effet de la dilution progressive de la solution complexe, car on dit qu'une concentration plus faible donne une séparation moins efficace¹⁴⁾.

Les variations du coefficient de répartition sont représentées dans Tableau VII et Fig. 7, lorsqu'on a dilué la solution, en maintenant la même composition, c'est-à-dire dilué la solution de complexe mélangée 30% de H_2CoY et 70% de $(\text{NH}_4)_2\text{CoY}$.

TABLEAU VIII

EXP. 7. EFFET DE DILUTION POUR UNE CONCENTRATION CONSTANTE EN ION AMMONIUM

N° d'exp.	NH ₄ R	Solution de complexe	NH ₄ ClO ₄	pH	Concen. finale en CoY ²⁻ mol.	Cr _{Sm}	Cr _{Eu}	α
	g.	ml.	ml.					
701	0.4790	8.00	0.0	3.67	0.05373	1.67 ₄	1.08 ₄	1.54 ₅
702	0.4789	5.60	2.40	3.59	0.03761	1.67 ₄	1.11 ₂	1.50 ₆
703	0.4786	4.00	4.00	3.55	0.02686	1.75 ₆	1.15 ₁	1.52 ₅
704	0.4791	2.88	5.12	3.53	0.01934	1.77 ₄	1.19 ₀	1.49 ₁
705	0.4790	2.04	5.96	3.45	0.01370	1.82 ₃	1.28 ₆	1.42 ₁
706	0.4787	1.44	6.56	3.45	0.00967 ₁	1.89 ₃	1.27 ₃	1.48 ₇
707	0.4786	1.04	6.96	3.47	0.00698 ₅	2.02 ₉	1.32 ₀	1.53 ₇
708	0.4790	0.74	7.26	3.46	0.00497 ₀	1.97 ₉	1.38 ₅	1.42 ₉
709	0.4793	0.52	7.48	3.66	0.00349 ₂	1.98 ₃	1.33 ₅	1.48 ₆
710	0.4789	0.26	7.74	3.46	0.00174 ₆	2.14 ₁	1.41 ₄	1.51 ₅
711	0.4791	0.14	7.86	3.50	0.00094 ₀	2.45 ₂	1.64 ₈	1.48 ₈
712	0.4791	0.08	7.92	3.50	0.00053 ₇	2.56 ₇	1.73 ₆	1.47 ₉

Résine: Diaïon SK-1, sous forme de NH₄R, 60~80 mesh poids comme montré

Solution: Volume total 10 ml., concentration en CoY²⁻ comme montrée

Solution de complexe: 30% H₂CoY + 70% (NH₄)₂CoY

Solution de NH₄ClO₄: 0.09402 mol.

Terres rares: Eu 2.25 µg, Sm 57.0 µg., comme en oxyde

Mesures: Eu par β et γ , Sm par γ

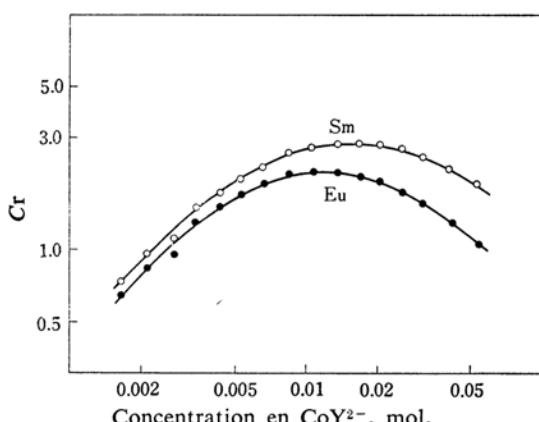


Fig. 7. Effet de la dilution.

On voit d'une part que le coefficient de répartition augmente d'abord avec la dilution, devient ensuite à peu près constant, puis commence à diminuer, et d'autre part que le facteur de séparation décroît nettement de plus en plus. Il semble que ces variations soient assez difficile à analyser, peut-être on pourra considérer comme suivant. Aux fortes concentrations, l'effet de la diminution en NH₄⁺ sera prédominant, tandis que pour les fortes dilutions, la résine NH₄R pourra commencer à décomposer le complexe, après avoir fini l'élimination complète de l'ion libre Co²⁺, ainsi les terres rares commencent à passer en solution; aux concentrations moyennes ces deux effets sont à peu près du même ordre, donc la répartition varie peu.

Cependant la diminution remarquable du facteur de séparation reste plus difficile à expliquer surtout à la comparaison de l'expérience suivante. Il sera possible d'y avoir une certaine quantité du NH₄⁺ nécessaire pour tenir l'équilibre du Co²⁺ entre

deux phases afin de réaliser l'efficacité de séparation.

7) *Effet de la Dilution pour une Concentration Constante en Ion Ammonium.*—Ensuite nous avons étudié l'influence de la dilution en maintenant la concentration en ion NH₄⁺ constante. Dans cette série, on a dilué la solution de complexe en remplaçant l'eau distillée, qui était employée dans l'expérience précédente, par une solution de perchlorate d'ammonium 0.09402 mol., soit 1.1048 g. dans 100 ml., qui correspond à la concentration calculée de la composition mélangée 30% H₂CoY et 70% (NH₄)₂CoY 0.05373 mol., c'est pourquoi il est possible qu'elle soit de concentration un peu inférieure à celle de la solution complexe, dans laquelle une légère partie de Co²⁺ a été remplacé par le NH₄⁺ au moment de l'élimination de l'excès de l'ion libre Co²⁺ dans la colonne NH₄R.

La légère augmentation de Crs pour les fortes dilutions du complexe viendrait probablement d'une concentration plus faible en ions Co²⁺ dans la phase de résine, et aussi de la dissociation du complexe du Co en ses composants. Cependant cette différence est vraiment légère surtout lorsqu'on compare aux cas des acides hydroxycarboxyliques pour lesquels les coefficients de répartition varient proportionnellement presque au cube de la concentration. Il semble que la dilution provoque une légère diminution de l'efficacité de séparation.

8) *Effet de la Concentration en Ion Ammonium.*—L'effet de l'augmentation de la concentration en ion NH₄⁺ peut être prévus à peu près par les considérations théoriques sur les réactions d'équilibre entre la phase résine et la phase solution. Pour savoir la validité de ces considérations, nous avons fait cette série d'expériences.

Comme solution de départ, on prend le mélange, 80% de H₂CoY et 20% de (NH₄)₂CoY, à cause de sa faible teneur en ion NH₄⁺ et des grands coefficients de répartition qu'il peut obtenir. 50 ml. de cette solution divisée, on en ajoute 9.4367 g. de

TABLEAU IX
EXP. 8. EFFET DE LA CONCENTRATION EN ION AMMONIUM

N° d'exp.	NH ₄ R g.	Soln. de complexe ml.	Complexe + NH ₄ ClO ₄ ml.	NH ₄ ⁺ ajouté mol.	Concen. fin.* en NH ₄ ⁺ mol.	pH	Cr _{Sm}	Cr _{Eu}	α
801	0.4781	8.00	0.00	0.0-	0.0215	2.86	15.7 ₂	10.3 ₉	1.51 ₃
802	0.4780	7.75	0.25	0.0040	0.0255	2.68	12.6 ₈	8.26 ₁	1.53 ₆
803	0.4781	7.44	0.56	0.0090	0.0305	2.47	9.93 ₄	6.60 ₆	1.50 ₄
804	0.4775	7.10	0.90	0.0145	0.036	2.40	7.94 ₃	5.34 ₂	1.48 ₇
805	0.4780	6.66	1.34	0.0215	0.043	2.28	6.39 ₆	4.54 ₄	1.43 ₆
806	0.4774	6.16	1.84	0.0295	0.051	2.16	5.34 ₇	3.80 ₅	1.40 ₅
807	0.4773	5.54	2.46	0.0395	0.061	2.14	4.29 ₀	3.19 ₆	1.34 ₂
808	0.4776	4.79	3.21	0.0515	0.073	2.22	3.52 ₂	2.58 ₄	1.36 ₃
809	0.4777	3.92	4.08	0.0665	0.087	2.14	2.88 ₇	2.15 ₆	1.33 ₉
810	0.4779	2.99	5.01	0.0805	0.102	2.12	2.51 ₈	1.81 ₅	1.38 ₇
811	0.4774	1.68	6.32	0.1015	0.123	2.07	1.95 ₁	1.47 ₂	1.32 ₅
812	0.4779	0.00	8.00	0.1285	0.150	2.04	1.65 ₃	1.25 ₂	1.32 ₀

Résine : Diaïon SK-1, sous forme NH₄R, 60~80 mesh, poids comme montré

Solution : Volume total 10 ml., concentration en NH₄⁺ comme montrée

Concentration en CoY²⁻ 0.05373 mol.

Solution de complexe : 70%H₂CoY + 30%(NH₄)₂CoY

Solution de complexe + NH₄ClO₄ : la même solution + 9.4367 g. de NH₄ClO₄

Terres rares : Eu 2.25 μg., Sm 57.0 μg. comme en oxyde

Mesures : Eu, Sm tous les deux par β et γ

* Concentration finale, après l'addition de la solution des terres rares

TABLEAU X
EXP. 9. EFFET DE pH

N° d'exp.	NH ₄ R g.	H ₂ CoY + NH ₄ ClO ₄ ml.	(NH ₄) ₂ CoY ml.	pH	Cr _{Sm}	Cr _{Eu}	α
901	0.4756	8.00*	0.00	7.11	0.13 ₄	0.13 ₈	(0.97 ₃)
902	0.4768	8.00**	0.00	6.76	0.09 ₉	0.11 ₈	(0.98 ₁)
903	0.4756	8.00***	0.00	6.74	0.11 ₆	0.10 ₁	(1.14 ₈)
904	0.4683	8.00	0.00	6.44	0.11 ₄	0.09 ₉	1.14 ₇
905	0.4655	7.97	0.03	6.35	0.14 ₀	0.11 ₃	1.18 ₆
906	0.4762	7.94	0.06	6.25	0.17 ₄	0.14 ₀	1.24 ₃
907	0.4775	7.90	0.10	5.87	0.18 ₅	0.15 ₃	1.21 ₁
908	0.4663	7.85	0.15	5.40	0.18 ₇	0.14 ₄	1.30 ₀
909	0.4759	7.80	0.20	5.15	0.19 ₀	0.14 ₄	1.32 ₄
910	0.4759	7.70	0.30	4.84	0.24 ₁	0.19 ₄	1.24 ₁
911	0.4759	7.60	0.40	4.60	0.27 ₀	0.20 ₁	1.34 ₆
912	0.4758	7.45	0.55	4.41	0.31 ₈	0.21 ₆	1.47 ₀
913	0.4757	7.25	0.75	4.20	0.43 ₃	0.29 ₂	1.48 ₃
914	0.4760	7.00	1.00	4.04	0.55 ₈	0.38 ₄	1.45 ₄
915	0.4757	6.40	1.60	3.75	0.92 ₅	0.61 ₄	1.50 ₇
916	0.4748	5.80	2.20	3.53	1.16 ₃	0.88 ₃	1.31 ₇
917	0.4761	5.20	2.80	3.34	1.85 ₆	1.22 ₇	1.51 ₃
918	0.4748	4.10	3.90	3.06	3.21 ₅	2.11 ₄	1.52 ₁
919	0.4758	3.20	4.80	2.85	4.90 ₆	3.28 ₃	1.49 ₃
920	0.4668	2.46	5.64	2.67	7.41 ₇	4.91 ₅	1.50 ₉
921	0.4764	1.50	6.50	2.48	10.92 ₄	7.56 ₂	1.44 ₅
922	0.4753	0.00	8.00	2.33	18.48 ₈	13.80 ₅	1.33 ₉

Résine : Diaïon SK-1, sous forme NH₄R, 60~80 mesh, poids comme montré

Solution : Volume total 10 ml., 0.05373 mol. en CoY²⁻, 0.1075 mol. en NH₄⁺

Terres rares : Eu 2.92 μg., Sm 13.6 μg. en oxyde

Mesures : Eu, Sm tous les deux par γ

* 1 Goutte de NH₄OH 1 N

** 1 Goutte de NH₄OH 1/4

*** 1 Goutte de NH₄OH 1/10

NH_4ClO_4 dans une partie, alors on obtient une solution à 0.05373 mol. en CoY^{2-} et à 0.150 mol. en NH_4^+ , tandis que l'autre partie reste à 0.0215 mol. en NH_4^+ , après addition de la solution de terres rares radioactives. A partir de ces deux solutions on obtient les concentrations différentes en ion NH_4^+ , comme dans le tableau suivant.

On voit que le coefficient de répartition décroît à peu près proportionnellement à la concentration en ion NH_4^+ et que l'efficacité de séparation diminue, comme on prévoyait. Les valeurs obtenues des facteurs de séparation ne sont pas très précises à cause de la difficulté à préparer de bonnes sources, étant donné la quantité relativement grande de perchlorate d'ammonium, qui se dépose d'abord en laissant la solution de complexe, pour cette raison on ne pouvait faire les mesures qu'aux compteurs γ pour quelques sources préparées de solutions concentrées en ion NH_4^+ .

9) *Effet du pH.*—Il est possible de prévoir que le pH aura moins d'influence sur les coefficients de répartition des terres rares dans le cas où l'on emploie l'EDTA que dans celui où l'on emploie les acides hydroxycarboxyliques, étant donné que la formation du complexe acide non dissocié n'est pas remarquable, et de plus, elle est de même ordre près tous les métaux, contrairement aux acides hydroxycarboxyliques qui sont sensibles à se dissocier par la différence du pH, donc la concentration d'anion, à qui le coefficient de répartition sera proportionnel presqu'au cube, varie beaucoup avec le pH.

Pour ces expériences, nous avons préparé les solutions aux pH différents, en partant des solutions du H_2CoY et du $(\text{NH}_4)_2\text{CoY}$, qui contiennent la quantité équivalente d'ammonium. Les résultats sont dans Tableau X.

La prévision était à peu près constatée, c'est-à-dire, il n'y a pas de différence remarquable dans le domaine des pHs entre 3.5 et 7.0. Notons que dans les cas des acides hydroxycarboxyliques, il est suffisant de changer la valeur de pH d'ordre de 1.0 pour augmenter le coefficient de répartition 1000 fois plus grand. Cependant dans cette série d'expériences, nous n'avions pas prêté assez d'attention à l'effet de différence par les teneurs en ion libre de Co^{2+} dans les deux solutions de départ. L'augmentation de coefficients de répartition pour les solutions aux pHs inférieurs à 3.5, sera certainement plutôt à cause de l'augmentation de la concentration de l'ion libre de Co^{2+} . Les coefficients de répartition pour les pHs supérieurs à 5.0 sont trop petits pour nous permettre de les déterminer avec une grande précision. Il vaudrait mieux préparer les solutions à essayer par mélanger des deux solutions préparées d'une solution de H_2CoY , mais à la manière comme suivante; l'une neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à pH 7.0, l'autre ajustée à la concentration en ion ammonium équivalente par l'addition de perchlorate d'ammonium, ainsi on pourrait éviter la différence à la teneur en ion libre du Co^{2+} , et obtenir les coefficients de répartition convenable, dans ce cas il sera possible de savoir les comportements différents entre les complexes acides non dissociés de terres rares et de Co.

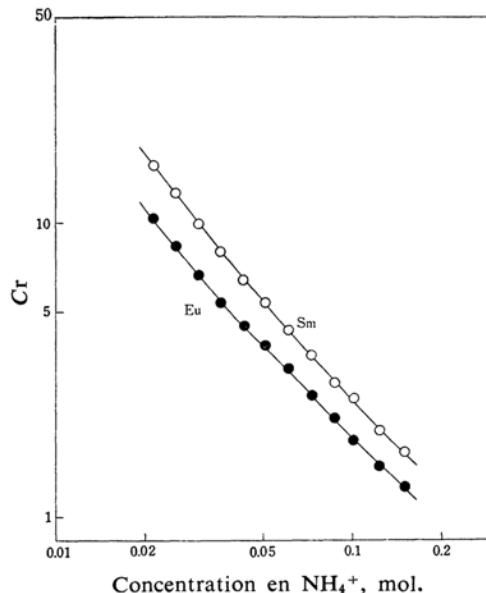


Fig. 8. Effet de concentration en NH_4^+ .

10) *Effet des Entraineurs Isotopique et non Isotopiques.* En ce qui concerne les variations de l'efficacité des séparation en fonction de la différence de la quantité d'une terre rare par rapport à l'autre, il n'y a presque pas d'expérience, bien qu'il soit extrêmement important. Sur ce sujet, l'analyse des résultats de quelques expériences de séparation sur colonne n'a pas permis de préciser le comportement d'une terre rare en présence d'autres en grand quantité; la difficulté était de doser précisément la première. A l'aide de radioélément, on pourrait la déterminer facilement. C'est essentiellement nécessaire à savoir surtout pour les préparations de terres rares extrêmement pures ou bien la séparation d'une terre rare sans entraîneur produite partir d'une voisine.

Dans ce but, nous avons choisi parmi les terres rares, le Sm comme entraîneur isotopique, le La, le Nd et l'Y comme non isotopiques mais les deux premières qui doivent être élues plus tard, le troisième plus avant que l'Eu et le Sm, afin de savoir s'il y a des différences par leurs positions pour l'influence des coefficients de répartition et de l'efficacité de séparation du Sm et de l'Eu. Plutôt que de partir d'une solution de terres rares nous avons préféré les fixer d'abord sur une petite quantité de résine dans une colonne, pour réaliser des conditions semblables à la séparation sur colonne, et aussi pour ne pas ajouter d'ion inutile.

Une quantité suffisante de résine sous forme d'ammonium séchée dans l'air a été prise par la balance chimique, versée dans une petite colonne avec de l'eau, puis transformée sous forme du sel d'une terre rare, en faisant passer la solution de cette terre rare. La saturation de la résine par terre rare a été vérifiée par précipitation des terres rares par l'acide oxalique dans la solution passée. La résine lavée à l'eau distillée est versée sur un petit filtre en verre fritté, lavée une fois par un peu d'alcool puis laissée sécher à l'air. La quantité

de terres rares à ajouter selon la composition espérée peut être calculée par le poids de la résine prise sous forme ammonium et le poids de résine ainsi préparée. La composition de la solution choisie, c'est aussi le mélange de 30% de H_2CoY et de 70% de $(NH_4)_2CoY$, mais dans cette série d'expériences, le poids de résine et le volume total sont tous les deux juste moitié que dans les autres séries.

A la suite de l'agitation après avoir ajouté la solution complexe, on a remarqué le changement de couleur de la solution en rose plus claire assez

net dans le dernier tube de chaque série LaR_3 , NdR_3 et SmR_3 dans les deux derniers de la série YR_3 , ce qui montre la diminution en ion de Co dans la solution et probablement aussi l'abaissement du pH; à ces trois premiers tubes, on a remarqué les précipités, cependant la durée de ses commencements de l'apparition était différente; dans le cas de LaR_3 , bientôt après l'agitation, un peu plus tard dans le cas de NdR_3 , et la quantité de précipité du premier était plus grande que du deuxième; dans le cas de SmR_3 , on n'a pas trouvé de précipité dans la première journée, mais le

TABLEAU XI
EXP. 10. EFFET DES ENTRAÎNEURS NON ISOTOPIQUES ET ISOTOPIQUE

N° d'exp.	LnR_3 g.	NH_4R éq. de LnR_3 g.	NH_4R g.	Capacité de LnR_3 %	pH	Cr_{Sm}		Cr_{Eu}		α	
						β	γ	β	γ	β	γ
1001	0.0-	0.0-	0.2524	0.0-	3.55	1.83 ₀	1.85 ₆	1.17 ₆	1.17 ₈	1.55 ₇	1.57 ₆
LaR_3	0.0001 ₅	0.0001 ₀	0.2530	0.04 ₁	3.52	1.84 ₆	1.86 ₃	1.17 ₃	1.15 ₈	1.57 ₄	1.61 ₂
	0.0004 ₅	0.0003 ₁	0.2522	0.12 ₃	3.53	1.82 ₅	1.85 ₀	1.15 ₈	1.16 ₈	1.57 ₆	1.58 ₄
	0.0015	0.0010 ₄	0.2518	0.41 ₁	3.53	1.85 ₂	1.82 ₄	1.12 ₉	1.16 ₉	1.64 ₀	1.56 ₀
	0.0048	0.0033 ₂	0.2499	1.31 ₁	3.53	1.77 ₈	1.78 ₃	1.13 ₉	1.14 ₈	1.56 ₁	1.55 ₃
	0.0148	0.0102 ₃	0.2424	4.05 ₂	3.53	1.79 ₀	1.78 ₃	1.14 ₇	1.14 ₃	1.56 ₁	1.56 ₀
	0.0434	0.0300 ₉	0.2227	11.90 ₈	3.52	1.67 ₈	1.64 ₀	1.05 ₄	1.04 ₀	1.59 ₂	1.57 ₇
	0.1450	0.1002 ₆	0.1515	39.82 ₃	3.52	1.21 ₄	1.23 ₄	0.76 ₄	0.79 ₀	1.58 ₈	1.56 ₂
	0.3618 ₅	0.2502	0.0-	100.0-	3.14	1.88 ₆	1.88 ₆	(1.04 ₈)	1.20 ₂	(1.80 ₀)	1.56 ₉
	1002	0.0001 ₅	0.0001 ₀	0.2530	0.04 ₁	3.52	1.84 ₆	1.86 ₃	1.17 ₃	1.15 ₈	1.57 ₄
	1003	0.0004 ₅	0.0003 ₁	0.2522	0.12 ₃	3.53	1.82 ₅	1.85 ₀	1.15 ₈	1.16 ₈	1.57 ₆
NdR_3	0.0015 ₅	0.0010 ₆	0.2519	0.41 ₉	3.53	1.83 ₁	1.86 ₅	1.15 ₃	1.18 ₅	1.58 ₈	1.57 ₄
	0.0046	0.0031 ₅	0.2496	1.24 ₅	3.53	1.85 ₄	1.86 ₃	1.18 ₇	1.17 ₃	1.56 ₂	1.58 ₉
	0.0149 ₅	0.0102 ₈	0.2424	4.05 ₀	3.53	1.95 ₅	1.93 ₅	1.22 ₁	1.23 ₄	1.60 ₁	1.56 ₇
	0.0439 ₅	0.0300 ₈	0.2223	11.91 ₆	3.52	2.00 ₅	2.00 ₂	1.27 ₄	1.21 ₈	1.64 ₂	1.57 ₃
	0.1466 ₅	0.1003 ₅	0.1519	39.78 ₄	3.50	2.22 ₄	2.24 ₁	1.42 ₈	1.27 ₃	(1.74 ₆)	1.54 ₉
	0.3661	0.2505 ₂	0.0-	100.0-	3.02	5.09 ₂	5.07 ₁	(2.90 ₅)	1.44 ₇	(1.72 ₇)	1.59 ₀
	1010	0.0002	0.0001 ₄	0.2527	0.05 ₄	3.53	1.86 ₉	1.85 ₄	1.16 ₆	1.17 ₅	1.60 ₃
	1011	0.0006	0.0004 ₁	0.2523	0.16 ₃	3.53	1.83 ₀	1.83 ₅	1.14 ₆	1.16 ₃	1.59 ₆
	1012	0.0015 ₅	0.0010 ₆	0.2519	0.41 ₉	3.53	1.83 ₁	1.86 ₅	1.15 ₃	1.18 ₅	1.58 ₈
	1013	0.0046	0.0031 ₅	0.2496	1.24 ₅	3.53	1.85 ₄	1.86 ₃	1.18 ₇	1.17 ₃	1.56 ₂
SmR_3	0.0149 ₅	0.0102 ₈	0.2424	4.05 ₀	3.53	1.95 ₅	1.93 ₅	1.22 ₁	1.23 ₄	1.60 ₁	1.56 ₇
	0.0439 ₅	0.0300 ₈	0.2223	11.91 ₆	3.52	2.00 ₅	2.00 ₂	1.27 ₄	1.21 ₈	1.64 ₂	1.57 ₃
	0.1466 ₅	0.1003 ₅	0.1519	39.78 ₄	3.50	2.22 ₄	2.24 ₁	1.42 ₈	1.27 ₃	(1.74 ₆)	1.54 ₉
	0.3661	0.2505 ₂	0.0-	100.0-	3.02	5.09 ₂	5.07 ₁	(2.90 ₅)	1.44 ₇	(1.72 ₇)	1.59 ₀
	1018	0.0002	0.0001 ₄	0.2522	0.05 ₄	3.53	1.88 ₆	1.86 ₀	1.17 ₉	1.18 ₄	1.59 ₉
	1019	0.0004 ₅	0.0003 ₁	0.2522	0.12 ₃	3.53	1.88 ₉	1.87 ₂	1.16 ₅	1.16 ₇	1.62 ₂
	1020	0.0015 ₅	0.0010 ₆	0.2521	0.41 ₇	3.52	1.88 ₈	1.87 ₃	1.17 ₉	1.18 ₆	1.60 ₂
	1021	0.0045 ₅	0.0031 ₀	0.2497	1.22 ₇	3.52	1.95 ₂	1.96 ₃	1.26 ₁	1.24 ₉	1.68 ₂
	1022	0.0155 ₅	0.0106 ₀	0.2424	4.18 ₈	3.47	2.17 ₅	2.19 ₇	1.36 ₆	1.41 ₈	1.59 ₃
	1023	0.0442 ₅	0.0301 ₆	0.2226	11.93 ₁	3.47	2.65 ₂	2.68 ₄	1.69 ₂	1.69 ₉	1.56 ₇
YR_3	0.0442	0.0303 ₀	0.2501	1.19 ₆	3.48	2.15 ₁	2.17 ₁	1.39 ₇	1.37 ₆	1.53 ₉	1.57 ₈
	0.1501 ₅	0.1023 ₃	0.1514	40.33 ₅	3.43	2.96 ₆	3.11 ₂	(1.77 ₇)	1.95 ₉	(1.66 ₉)	1.58 ₈
	0.3677	0.2506 ₀	0.0-	100.0-	3.01	6.17 ₁	6.25 ₂	(3.49 ₅)	3.95 ₀	(1.76 ₆)	1.58 ₃
	1026	0.0001 ₅	0.0001 ₁	0.2527	0.04 ₃	3.51	1.88 ₁	1.87 ₃	1.17 ₈	1.19 ₇	1.59 ₆
	1027	0.0002 ₉	0.0002 ₉	0.2526	0.11 ₄	3.50	1.89 ₅	1.89 ₃	1.17 ₁	1.18 ₂	1.61 ₈
Terres rares	0.0014	0.0010 ₁	0.2515	0.40 ₀	3.50	1.93 ₉	1.93 ₁	1.23 ₉	1.22 ₁	1.56 ₅	1.58 ₁
	0.0042	0.0030 ₃	0.2501	1.19 ₆	3.48	2.15 ₁	2.17 ₁	1.39 ₇	1.37 ₆	1.53 ₉	1.57 ₈
	0.0134	0.0096 ₈	0.2426	3.82 ₉	3.43	2.95 ₁	2.95 ₀	1.87 ₇	1.90 ₈	1.57 ₅	1.55 ₀
	0.0420	0.0302 ₈	0.2221	11.99 ₅	3.38	4.82 ₁	4.82 ₉	2.94 ₁	3.04 ₇	1.63 ₉	1.58 ₅
	0.1396	0.1006 ₄	0.1517	39.88 ₀	3.28	10.71 ₈	10.58 ₆	(6.24 ₆)	6.60 ₅	1.71 ₆	1.60 ₃
Mesures	0.3483 ₅	0.2511 ₃	0.0-	100.0-	2.83	15.11 ₁	15.06 ₅	(8.92 ₆)	10.05 ₇	1.69 ₃	1.49 ₈
	1033	0.0-	0.0-	0.0-	0.0-	0.0-	0.0-	0.0-	0.0-	0.0-	0.0-

Résine : Diaion SK-1, sous forme $NH_4R + LnR_3$ aux compositions montrées, 60~80 mesh

Solution : Volum total 5 ml, 30% $H_2CoY + 70\% (NH_4)_2CoY$

Terres rares : Eu 0.96 μg ., Sm 4.48 μg . en oxyde

Mesures : Sm, Eu tous les deux par β et γ

lendemain une quantité plus petite de précipité cristallin au lieu de pulvérulent dans les deux cas précédents. Dans les tubes de YR_3 , aucun précipité n'était pas remarqué même quelques jours après. Probablement ces précipités seront l'acide libre d'EDTA, mais on n'a pas examiné s'ils ne contenaient aucun métal, soit sous forme de complexe acide d'un ou de deux métaux, soit comme coprécipitation.

Les résultats sont donnés dans Tableau XI et Fig. 9, où nous pouvons citer ces points intéressants.

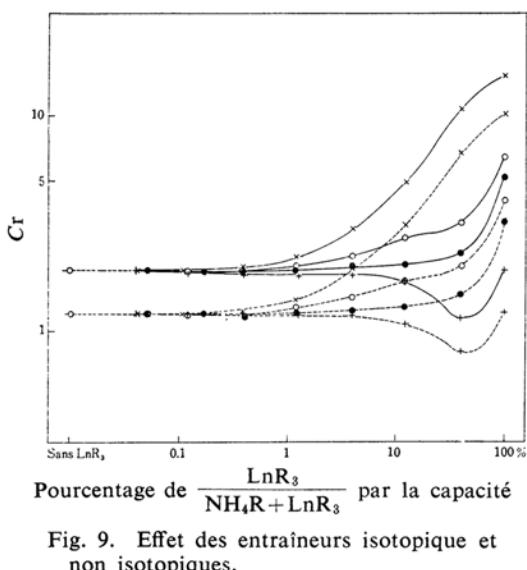


Fig. 9. Effet des entraîneurs isotopique et non isotopiques.

— Sm	× YR_3	○ SmR_3
--- Eu	● NdR_3	+ LaR_3

D'abord selon la quantité de terre rare, dont le complexe est plus fort ou plus faible que celui du Co, les coefficients de répartition de l'Eu et du Sm sont diminués ou augmentés. Avec l'augmentation d'entraîneur, ces influences sont renforcées, enfin les coefficients de répartition montent plus vite dans tous les quatre cas, lorsque la quantité de terre rare dépasse la quantité équivalente de l'EDTA.

Ensuite il est vraiment remarquable que, dans tous les cas, les comportements de l'Eu et du Sm sont tout à fait identiques, c'est-à-dire le facteur de séparation reste toujours constant, quelle que soit la quantité de l'entraîneur, non seulement non isotopique mais aussi isotopique, soit 0.000895 à 1.20 meq., de plus même s'il y a la décomposition dans la solution à cause de l'excès d'une des terres rares. On doit faire attention ce qu'il y a une grande différence entre les comportements d'une terre rare et d'un métal lourd. Cependant on ne peut pas assurer pour moment si ce fait reste toujours vrai pour une autre couple de terres rares quelconques, car il est possible que ce fait vienne de la différence très petite du facteur de séparation à cause d'une paire des ions la plus semblable, le Sm et l'Eu, même parmi les terres rares.

De la comparaison des comportements du Sm et

de l'Eu par les présences du Sm d'un côté et des autres terres rares d'autre, il semble qu'il n'y ait aucune différence entre les entraîneurs isotopiques et non isotopiques, au moins pour ces ions assez semblables.

De la comparaison des comportements de l'Eu à la présence du Sm minimum et maximum, on pourra sûrement appliquer ce facteur de séparation à un cas où il n'y a plus petite quantité de l'Eu que dans ces expériences, même jusqu'à l'état sans entraîneur, car c'est une grande qualité bien constatée généralement à la séparation par la résine échangeuse d'ion, que le comportement d'un ion au dessous d'une certaine quantité, soit à peu près de l'ordre de quelques milligrammes, est tout à fait identique à celui qu'il est sans entraîneur, pourvu que cet ion reste vraiment à l'état d'ion. Quant à la séparation des terres rares à l'aide de la résine sous forme Zn^{15} , on a déjà montré jusqu'à la quantité la moindre dosable par la méthode d'absorption ; ici c'est étendu jusqu'au cas limite.

Discussion

Etant donné que la solution complexe de l'acide aminopolycarboxylique et du métal lourd peut libérer une quantité plus ou moins grande d'ion libre du métal lourd, qui jouent un rôle important dans l'action de la solution et aussi dans la composition de la phase de résine, le coefficient de répartition n'est plus indépendant du rapport du volume de solution au poids de résine, tout à fait différent de l'acide hydroxycarboxylique. Le contrôle de cet ion libre sera probablement le grand problème pour la séparation sur colonne, à ce point de vue, le système saturé en métal lourd est moins sensible pour la quantité de l'ion libre, cependant l'excès du métal lourd diminue l'efficacité de séparation, certainement à cause de la formation des complexes poly-nucléaires.

Pour cette même raison l'effet de la concentration en ion ammonium aussi a une influence plus faible que dans le cas de l'acide hydroxycarboxylique, ainsi d'ailleur que le pH étant donné la différence entre la tendance à former les complexes acides et à former l'acide hydroxycarboxylique relativement peu dissocié avec l'augmentation de l'ion d'hydrogène. Des effets semblables sont remarqués aussi dans les dilutions de la solution complexe, or la dilution simple nous montre la complexité de cet acide, on doit remarquer aussi qu'il y a de grandes différences dans les facteurs de séparation selon qu'on dilue la solution simplement par l'eau ou bien en conservant une concentration constante en ion ammonium ;

15) P. Krumholz, K. Bril et al., "Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", p/2491, 28, 184, Geneva (1958).

dans le premier cas, le facteur de séparation décroît énormément avec la dilution, tandis qu'il décroît légèrement dans le deuxième cas. Nous ne pouvons dire à présent si c'est à cause de l'effet direct des ions ammonium à la concentration nécessaire minimum ou bien des qualités particulières de complexes mais sûrement ces points seront un des motifs pour lesquels on n'a pas pu obtenir une bonne séparation au moyen de l'acide éthylène-diaminetétraacétique seule.

Les diminutions du facteur de séparation avec l'augmentation des ions ammonium et aux bas pHs, peuvent être considérés comme probablement dues dans le premier cas à l'augmentation de la force ionique et dans l'autre cas sûrement aux différences moins grandes dans les constantes de formation des complexes acides de ces deux terres rares.

Ces connaissances nous donne la suggestion qu'il vaudra mieux employer la solution de sel presque tétraammoniaque d'acide éthylène-diaminetétraacétique pour les séparations de terres rares en grande quantité sur colonne pour avoir une concentration plus forte en terres rares dans les solutions élues et pour éviter la formation des complexes acides dont la solubilité est plus petite. La possibilité de précipitation des hydroxydes de terres rares dans la zone au commencement de la bande absorbée de terres rares où il y a un changement très grand du pH, pourra éviter à l'aide du magnésium par exemple, comme montré par Brunisholtz¹⁶⁾.

D'autre part il est tout à fait remarquable que le facteur de séparation reste toujours constant avec l'augmentation de la quantité d'entraîneurs non seulement non isotopiques mais aussi isotopique, ainsi qu'en présence d'une précipitation provoquée probablement de l'acide libre. Cette constance du facteur de séparation sera réalisée même en l'absence de métal lourd, c'est-à-dire si les terres rares en grande quantité sont séparées sur colonne par élution au moyen de l'éthylènediamine-tétraacétate d'ammonium.

De ces connaissances, en bref la solution de complexe a une action remarquable presque tous les variants des études de l'échange d'ion, qui sera favorable à étudier la chimie de complexe surtout de la quantité impondérable de terres rares par la méthode d'équilibre, cependant pour effectuer la séparation sur colonne, il faudra encore beaucoup plus

d'attentions pour maintenir la concentration de l'ion libre, de ce point de vue l'acide hydroxycarboxylique sera plus facile à employer.

Résumé

Pour avoir l'efficacité de séparation que peuvent faire espérer les données sur les réactions d'équilibre de l'acide aminopolycarboxylique avec les terres rares, la solution du complexe de ces acides avec les métaux lourds est considérée comme meilleure que l'acide simple, à cause surtout de sa plus grande stabilité et de son comportement à faible concentration et à faible pH.

Les méthodes de préparation de ces solutions de complexes, leurs caractéristiques essentielles vis-à-vis des résines sous forme ammonium et sous forme métal lourd, les comportements des coefficients de répartition en fonction de la dilution simple et pour une concentration en ion ammonium, en fonction de la concentration en ion ammonium et en fonction du pH sont étudiés. Les motifs qui peuvent diminuer le facteur de séparation sont aussi essayés de discuter, mais il est remarquable qu'ils restent constants en présence d'une grande quantité d'entrepreneurs isotopiques ou non. Les discussions ont été faites sur ces résultats.

L'auteur veut exprimer ses remerciements les plus profonds à Monsieur Ch. Fisher, chef de Service de Radioéléments Artificiels, à Monsieur R. Henry, chef de Section de Préparation des Radioéléments du même Service, Département de Chimie, Commissariat à l'Energie Atomique de la France, qui lui permettaient d'étudier ces expériences, à Mademoiselle J. Beydon qui se donnait la peine de discuter les analyses des résultats, et aussi à d'autres ingénieurs de ce Service, au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay qui s'occupaient d'irradier les échantillons, de lui permettre de se servir des diverses appareils de mesure.

Il lui faut remercier profondément à l'Agence Internationale de l'Energie Atomique à Vienne, dont la bourse d'études lui permettait de devenir possible ses séjours à ce Centre au cours de ces expériences.

Département de Chimie
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
France

16) G. Brunisholtz, Communication privée et aussi voir *Helv. Chim. Acta*, 40, 2004 (1957).