

Zusammenfassung.

Ausgehend von 3 α -Acetoxy-11,12 β -oxido-cholansäure-methylester (XXV) wurde die noch unbekannte 3 α ,12 α -Dioxy-11-keto-cholansäure (XXXIII) und der 3 α ,12 α -Diacetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (XXXV) in Kristallen bereitet. Zur Überprüfung und Ergänzung der spez. Drehungen und UV.-Absorptionsspektren wurden die bekannten raumisomeren Säuren, resp. ihre Methylester und deren Acetylderivate nochmals hergestellt und ihre molekularen Drehungen und UV.-Spektren miteinander verglichen. Die Konstitution der in diesen Reaktionen auftretenden, zum Teil noch unbekannten krist. Nebenprodukte wurde aufgeklärt.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

52. Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique.

Communication préliminaire

par G. Brunisholz.

(25 I 55)

Les terres rares (R) forment avec l'acide éthylènediamine-tétraacétique (H_4Y) des complexes $[RY]^-$ très stables dont *Vickery*^{1),} *Wheelwright, Spedding & Schwarzenbach*^{2),} ainsi que *Schwarzenbach, Gut & Anderegg*³⁾ ont déterminé les constantes de dissociation. *Brintzinger, Thiele & Müller*⁴⁾ ont préparé les acides complexes libres $H[LaY]$ et $H[NdY]$ en faisant bouillir des solutions diluées de sels de lanthane et de néodyme avec H_4Y . Ces auteurs indiquent que $H[LaY]$ est très peu soluble et $H[NdY]$ peu soluble.

Les sels des acides complexes $H[RY]$ sont peu connus. *Marsh*⁵⁾ a préparé des sels du type $Na[RY]$, $6H_2O$ et les a utilisés pour séparer les terres rares par cristallisation fractionnée. Cet auteur indique que ce procédé est moins efficace que le procédé de cristallisation des nitrates doubles de magnésium. (Signalons que *Brintzinger*⁶⁾ a décrit un sel d'yttrium, $Y[YY]_3 \cdot 24H_2O$; il est possible de préparer des sels analogues des terres rares.)

¹⁾ R. C. Vickery, J. chem. Soc. **1952**, 1895.

²⁾ E. J. Wheelwright, F. H. Spedding & G. Schwarzenbach, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4196 (1953).

³⁾ G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, Helv. **37**, 937 (1954).

⁴⁾ H. Brintzinger, H. Thiele & U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 285 (1943).

⁵⁾ J. K. Marsh, J. chem. Soc. **1951**, 3057; **1952**, 4808.

⁶⁾ H. Brintzinger & S. Munkelt, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 65 (1948).

On peut préparer facilement les acides complexes $H[RY]$ en complexant les terres rares (solution des chlorures ou des nitrates) par Na_4Y ou, de préférence, par $(NH_4)_4Y$ et en ajustant le pH entre 2 et 4¹⁾. Les acides complexes précipitent alors lentement à froid, plus rapidement à chaud. (Une trop forte acidité de la solution doit être évitée, sinon on obtient la formation de H_4Y peu soluble.) Des essais d'orientation ont montré que la solubilité des acides $H[RY]$ augmente considérablement, à chaud, du lanthane au samarium. Les acides complexes se dissolvent facilement dans NH_3 ou $NaOH$; en les traitant par HCl , on les décompose en précipitant H_4Y . Par calcination (900°), on obtient les oxydes des terres rares à l'état pulvérulent.

Les sels alcalins des acides $H[RY]$ existent sous deux formes qui diffèrent par leur teneur en eau de cristallisation²⁾. La forme α cristallise en pyramides et la forme β en aiguilles. (Ces aiguilles sont généralement très fines et forment une masse feutrée, ce qui rend l'isolement de la substance pure difficile.) A température ordinaire, $Na[LaY]$ cristallise dans la forme β ; à basse température, nous avons aussi obtenu la forme α . Pour les sels correspondants de Pr, Nd et Sm, nous n'avons pu préparer que la forme α . $NH_4[LaY]$ n'a été obtenu qu'en aiguilles (forme β), tandis que $NH_4[PrY]$, $NH_4[NdY]$ et $NH_4[SmY]$ peuvent exister, à basse température et probablement à l'état métastable, dans la forme α . La solubilité des sels complexes d'ammonium et de sodium diminue assez considérablement du lanthane au samarium. L'adjonction d'ions NH_4^+ et Na^+ abaisse, respectivement, assez fortement la solubilité de $NH_4[RY]$ (forme α) et très fortement celle de $Na[RY]$. A chaud, les sels sont très solubles.

Nos essais préliminaires montrent qu'on peut séparer ou du moins enrichir considérablement les terres cériques, soit par précipitation fractionnée des acides complexes $H[RY]$, soit par cristallisation fractionnée de leurs sels alcalins.

I. *Séparation par précipitation fractionnée de $H[RY]$* ³⁾. On complexe les terres rares (solution des chlorures ou des nitrates) par $(NH_4)_4Y$ (solution préparée par dissolution de H_4Y dans NH_3) et on ajuste le pH de la solution à env. 2–3. On chauffe à env. 80° (bonne agitation mécanique!). L'acide $H[RY]$ se forme assez lentement. Au fur et à mesure de la précipitation, le pH augmente jusqu'à env. 5. Lorsqu'il est devenu constant, on filtre; le précipité est lavé avec un peu d'eau chaude. Le filtrat est à nouveau acidifié par HCl , et on répète ainsi les opérations jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de précipité notable de $H[RY]$. (Lorsqu'on progresse dans la série de fractionnement, le pH final n'atteint plus la valeur de 5, mais seulement 3–4 env.) Dans la solution finale, on récupère les terres rares non précipitées.

¹⁾ Papier indicateur spécial «Merck», pH 0,5–5.

²⁾ Des détails seront donnés dans une publication ultérieure.

³⁾ A. Ferreira de Sousa, travail de diplôme, EPUL.

Exemple. En partant de 200 cm³ d'une solution de RCl₃ contenant 8 g R₂O₃ (terres cériques exemptes de cérium), on a obtenu 5 précipités de H[RY] qui ont été lavés à l'alcool et séchés à l'air. Pour l'analyse, on a calciné des prises à 900° et dissous les oxydes dans HCl. Les solutions chlorhydriques ont été évaporées à sec sur bain-marie. Après dissolution des chlorures dans l'eau, on a dosé Pr, Nd et Sm par la méthode spectrophotométrique de *Moeller & Brantley*¹⁾ (spectrophotomètre *Beckman DU*). Le lanthane est déterminé par différence.

Tableau I.

| Fraction n° (): rendement | % La ₂ O ₃ | % Pr ₂ O ₃ | % Nd ₂ O ₃ | % Sm ₂ O ₃ |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Produit initial . . | 42,4 | 10,7 | 38,4 | 8,5 |
| I (19%) | 57,5 | 10,3 | 28,2 | 4,0 |
| II (17%) | 54,0 | 10,8 | 30,8 | 4,4 |
| III (19%) | 48,3 | 11,7 | 34,7 | 5,3 |
| IV (17%) | 33,9 | 13,0 | 44,3 | 8,8 |
| V (12%) | 12,6 | 13,2 | 59,1 | 15,1 |

On peut dissoudre les précipités de H[RY] dans NH₃ et répéter la précipitation fractionnée. Des essais sont entrepris pour déterminer le schéma de fractionnement le plus rationnel, ainsi que les meilleures conditions de précipitation. La dilution, le pH initial, la température et l'adjonction d'acide durant la précipitation influencent en effet la netteté de séparation. La concentration en ions NH₄⁺ est également très importante.

II. *Séparation par cristallisation fractionnée des sels complexes Na[RY] en présence d'ions R⁺⁺⁺ non complexés.* On sait que la stabilité des complexes [RY]⁻ augmente dans l'ordre croissant du nombre atomique de R²⁾³⁾⁴⁾. Dans une solution de terres rares contenant une quantité insuffisante de Y⁻⁻⁻⁻ pour complexer la totalité des ions R⁺⁺⁺, il s'établit un équilibre favorisant la formation de [RY]⁻ dans le même ordre.

Nous avons déjà mentionné que la solubilité des sels Na[RY] diminue du lanthane au samarium (faute de matériel, nous n'avons pas encore pu faire des essais avec d'autres terres rares). Nous avons admis que la cristallisation fractionnée de Na[RY] dans des solutions contenant des ions R⁺⁺⁺ non complexés, devait permettre de séparer facilement les terres cériques par formation de cristaux mixtes considérablement enrichis en Sm et Nd dans les premières fractions.

Exemple. A 100 cm³ d'une solution de RCl₃ contenant 18 g R₂O₃, on a ajouté, à chaud, du Na₃Y de façon à ne complexer que 30% env. de R⁺⁺⁺. Le pH a été ajusté à 4,5 env. (adjonction de HCl ou NaOH). On dissout encore 15 g de NaCl et on laisse refroidir sous agitation mécanique. A température ordinaire, il y a cristallisation de Na[RY]. Après

¹⁾ Th. Moeller & J. C. Brantley, *Anal. Chemistry* **22**, 433 (1950).

²⁾ R. C. Vickery, *J. chem. Soc.* **1952**, 1895.

³⁾ E. J. Wheelerwright, F. H. Spedding & G. Schwarzenbach, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4196 (1953).

⁴⁾ G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, *Helv.* **37**, 937 (1954).

filtration, on ajoute au filtrat une nouvelle portion de Na_4Y , et on répète ainsi la cristallisation de $\text{Na}[\text{RY}]$ en fractions dont le nombre dépend de la quantité de Na_4Y ajoutée par opération. Le tableau II montre les résultats obtenus lors d'un essai où on a recueilli 3 fractions.

Tableau II.

| Fraction n° (): rendement | % La_2O_3 | % Pr_2O_3 | % Nd_2O_3 | % Sm_2O_3 |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Produit initial . . | 42,4 | 10,7 | 38,4 | 8,5 |
| I (20%) | — | 13,0 | 68,0 | 19,0 |
| II (35%) | 18,5 | 15,0 | 55,8 | 10,7 |
| III (20%) | 59,5 | 10,1 | 24,5 | 6,9 |

Pour pouvoir recristalliser les précipités de $\text{Na}[\text{RY}]$ dans des conditions analogues, on en dissout une partie (p. ex. la moitié) dans de l'eau chaude et on précipite H_4Y par adjonction de HCl conc. (la solution résultante doit être env. 2-n. en HCl). Après filtration, on évapore le filtrat pour chasser l'excès de HCl ou on le neutralise par NaOH . Les chlorures ainsi obtenus sont introduits dans une solution chaude du reste du précipité $\text{Na}[\text{RY}]$.

Exemple. 3 g du précipité I du tableau III, transformés en chlorures et ajoutés à 3 g de précipité non décomposé, ont été dissous dans 10 cm³ d'eau chaude. On a obtenu, par cristallisation à température ordinaire, 2,1 g de sel dont la composition est indiquée dans le tableau III.

Tableau III.

| | % Pr_2O_3 | % Nd_2O_3 | % Sm_2O_3 |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Précipité I (tabl. II) . . | 13,0 | 68,0 | 19,0 |
| Produit recristallisé . . | 9,7 | 64,8 | 25,5 |

Pour ce procédé également, des essais sont en cours pour trouver le meilleur schéma de recristallisation.

III. *Séparation par cristallisation fractionnée des sels complexes $\text{NH}_4[\text{RY}]$.* Avec les sels $\text{NH}_4[\text{RY}]$, dont la solubilité est assez grande, le procédé II ne conduit pas à une séparation aussi marquée qu'avec $\text{Na}[\text{RY}]$, car il faut ajouter une grande proportion de $(\text{NH}_4)_4\text{Y}$ (env. 70 % de la quantité totale) à la solution de RCl_3 pour provoquer la cristallisation d'une première fraction de $\text{NH}_4[\text{RY}]$. On peut néanmoins obtenir, par une seule cristallisation, une séparation des terres cériques en 2 fractions de composition assez différente: un précipité de $\text{NH}_4[\text{RY}]$ appauvri en lanthane et une solution-mère appauvrie en Nd et Sm. Dans la solution-mère, on peut provoquer la cristallisation de $\text{Na}[\text{RY}]$ par adjonction de NaCl ; d'autre part, on peut, après adjonction de $(\text{NH}_4)_4\text{Y}$ pour complexer la totalité de R^{+++} , la traiter selon le procédé I.

Les sels $\text{NH}_4[\text{RY}]$ sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid. Ils semblent bien convenir pour l'élimination rapide du lanthane par cristallisation fractionnée. Il faut opérer de façon à obtenir la forme α . Des déterminations de solubilités dans ces systèmes sont en cours, destinées à nous permettre de préciser les conditions.

Exemple. On a ajouté à une solution de RCl_3 (18 g R_2O_3) à chaud une solution de $(\text{NH}_4)_4\text{Y}$ de façon à complexer env. 70% de R^{+++} . Le pH a été ajusté à env. 4,5 et le volume amené à env. 100 cm^3 . A 0°, on a obtenu 13 g de cristaux (précipité A). La recristallisation de 6 g de A dans 10 cm^3 d'eau a donné 3,1 g de sel (B). Le tableau IV montre la séparation obtenue.

Tableau IV.

| | % La_2O_3 | % Pr_2O_3 | % Nd_2O_3 | % Sm_2O_3 |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Produit initial . . | 42,4 | 10,7 | 38,4 | 8,5 |
| Précipité A . . . | 18,2 | 12,4 | 56,0 | 13,4 |
| Précipité B . . . | 7,2 | 11,5 | 62,5 | 18,8 |

SUMMARY.

The complexes of the lanthanons (Ln) with ethylenediamine-tetraacetic acid (H_4Y) appear to be very valuable for the separation of the cerit earths. Three separation techniques have been investigated: (1) fractional precipitation of the free complex acids $\text{H}[\text{LnY}]$, (2) fractional cristallization of their sodium salts in the presence of uncomplexed lanthanon ions and (3) fractional cristallization of their ammonium salts.

Laboratoire de chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne.

53. Selektive Nachweise von Ephedrin und Adrenalin durch Tropfenreaktionen

von F. Feigl und H. E. Feigl†.

(25. I. 55.)

Bekanntlich unterliegen Hydrochloride von Verbindungen, die in α -Stellung zu einem aromatischen Ring eine OH-Gruppe und in β -Stellung eine Amino-Gruppe enthalten, bei Erhitzung oder Sinterung der sogenannten Hydraminspaltung¹⁾. Hierbei entsteht durch Stellungswechsel von zwei Wasserstoffatomen das entsprechende aromatisch-aliphatische Keton und das Hydrochlorid des abgespaltenen Amins.



¹⁾ P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 12. Aufl. 1954, S. 811.