

135. Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétracétique.

II. Quelques propriétés des sels complexes $\text{Na}[\text{RY}]^1)$

par G. Brunisholz, E. Vescovi et M. Lorétan.

(13 VI 55)

Les terres rares (R) forment avec l'acide éthylènediamine-tétracétique (H_4Y) des complexes très stables $[\text{RY}]^{1-2})$. Les sels $\text{Na}[\text{RY}]$, qui cristallisent facilement, ont été proposés pour la séparation des terres rares³⁾. Marsh⁴⁾ a récemment communiqué la solubilité d'un certain nombre de ces sels complexes auxquels il attribue la formule $\text{Na}[\text{RY}]$, $6\text{H}_2\text{O}^5)$. Moeller⁶⁾ signale que les composés de Pr, Nd, Sm, Gd et Y sont isomorphes. Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé d'autres indications sur les propriétés des sels $\text{Na}[\text{RY}]$.

Nous avons isolé 4 hydrates du composé de lanthane:

1° $\text{Na}[\text{LaY}], 3\text{H}_2\text{O}$ (prismes, fig. 1) apparaît comme phase stable à 50° .

2° $\text{Na}[\text{LaY}], 6\text{H}_2\text{O}$ (aiguilles) a été obtenu à plusieurs reprises lors de la cristallisation dans des solutions assez concentrées de $\text{Na}[\text{LaY}]$. Cependant, cet hydrate ne peut pas exister, à température ordinaire, comme phase stable en équilibre avec des solutions aqueuses. Les conditions de sa formation ne sont pas encore établies.

3° $\text{Na}[\text{LaY}], 8\text{H}_2\text{O}$ (cristaux pyramidés caractéristiques, fig. 2) forme la phase stable à 35° .



Fig. 1.
 $\text{Na}[\text{LaY}], 3\text{H}_2\text{O}$
(x) 25



Fig. 2.
 $\text{Na}[\text{LaY}], 8\text{H}_2\text{O}$
(x) 40



Fig. 3.
 $\text{Na}[\text{LaY}], 9\text{H}_2\text{O}$
(x) 40

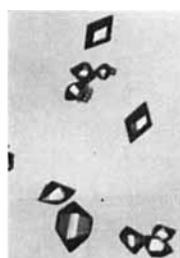


Fig. 4.
 $\text{Na}[\text{NdY}], 8\text{H}_2\text{O}$
(x) 67

¹⁾ Première communication: Helv. **38**, 455 (1955).

²⁾ G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, Helv. **37**, 937 (1954).

³⁾ J. K. Marsh, J. chem. Soc. **1951**, 3057; G. Brunisholz, Helv. **38**, 455 (1955).

⁴⁾ J. K. Marsh, J. chem. Soc. **1955**, 451.

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

⁶⁾ Th. Moeller, Record chem. Progress **14**, 78 (1953).

4° $\text{Na}[\text{LaY}]_9\text{H}_2\text{O}$ existe comme phase stable à 25° et à des températures plus basses; il cristallise en plaques (fig. 3) appartenant au système orthorhombique (détermination optique du système, classe inconnue; angle caractéristique entre une arête de prisme et une arête de pyramide dans un plan de symétrie: $144,5^\circ$).

Les sels complexes de Ce, Pr, Nd et Sm n'ont été obtenus qu'à l'état d'octahydrates, $\text{Na}[\text{RY}]_8\text{H}_2\text{O}$, isomorphes de $\text{Na}[\text{LaY}]_8\text{H}_2\text{O}$. Les octahydrates forment des cristaux orthorhombiques hémimorphes (classe 2 mm) et sont donc *piézoélectriques*.

La fig. 5 montre quelques cristaux $\text{Na}[\text{NdY}]_8\text{H}_2\text{O}$ bien formés; la fig. 6 donne la vue en perspective et la projection stéréographique d'un cristal typique (pyramide A–A': $\varphi = 60^\circ 57'$ et $\varrho = 35^\circ 21'$; pyramide B: $\varphi = 31^\circ 14'$ et $\varrho = 49^\circ 54'$). Dans des préparations microscopiques, on observe parfois la formation de cristaux où dominent les bases (001) et (00̄1) auxquelles s'ajoutent les pyramides désignées ci-dessus par B (fig. 4). Les mesures optiques effectuées sur des cristaux du 2^e faciès montrent qu'ils sont biaxes négatifs avec un angle des axes optiques voisin de 60° . Le plan des axes optiques correspond à (100) sur la fig. 6, et l'indice minimum n_p , à l'axe de symétrie z.

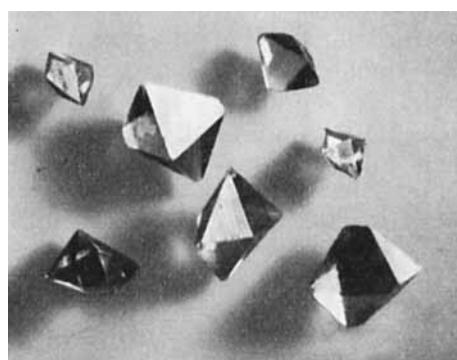


Fig. 5.
 $\text{Na}[\text{NdY}]_8\text{H}_2\text{O}$ (x) 3

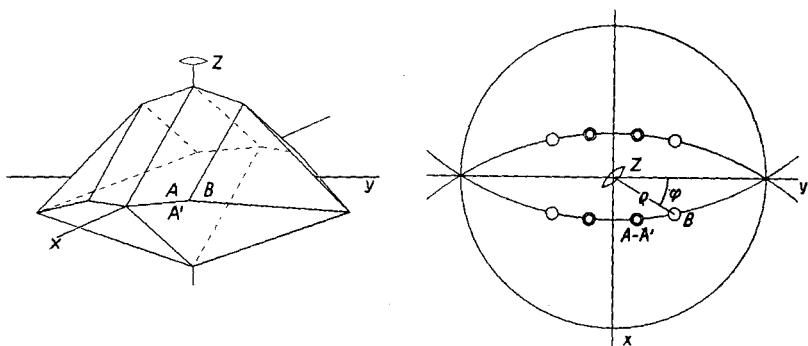


Fig. 6.
Vue en perspective et projection stéréographique d'un cristal $\text{Na}[\text{NdY}]_8\text{H}_2\text{O}$.

Dans le tableau I, on trouve les espacements interréticulaires d correspondant aux 4 lignes les plus intenses des diagrammes *Debye-Scherrer* des différents hydrates décrits ci-dessus.

Tableau I.
Espacements interréticulaires d (\AA).

Na[LaY] ₃ H ₂ O	8,04	7,25	9,50	4,83
Na[LaY] ₆ H ₂ O	5,62	9,01	8,49	7,18
Na[LaY] ₉ H ₂ O	6,66	5,28	11,08	7,98
Na[LaY] ₈ H ₂ O	7,78	9,82	6,60	8,92
Na[CeY] ₈ H ₂ O	7,75	9,82	6,55	8,86
Na[PrY] ₈ H ₂ O	7,73	9,80	6,55	8,86
Na[NdY] ₈ H ₂ O	7,73	9,80	6,54	8,86
Na[SmY] ₈ H ₂ O	7,73	9,80	6,53	8,85

Les hydrates des sels complexes Na[RY] ne sont pas hygroscopiques; par contre, ils perdent assez facilement de l'eau de cristallisation. Pour éliminer les dernières traces d'eau, il faut chauffer les sels à env. 150°. Les courbes de pyrolyse obtenues à l'aide d'une thermobalance de *Chevenard*¹⁾ montrent que les composés anhydres sont stables jusqu'à env. 350°. La fig. 7 donne, à titre d'exemple, la courbe de pyrolyse de Na[NdY]₈H₂O. La déshydratation commence à environ 50°; lors du chauffage, aucun hydrate intermédiaire défini ne se forme.

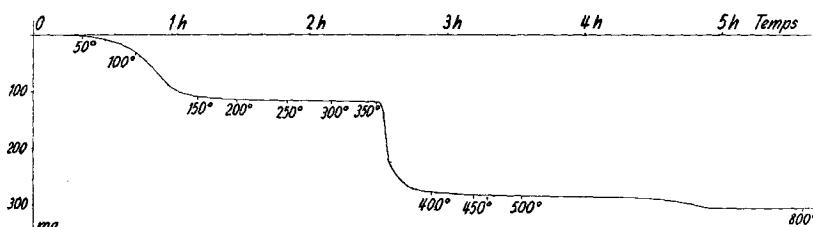


Fig. 7.
Courbe de pyrolyse de Na[NdY]₈H₂O.

Dans une communication antérieure²⁾, nous avons indiqué que la solubilité des sels Na[RY] diminue du lanthane au samarium. Les résultats de quelques déterminations de solubilité sont consignés dans le tableau II. La concordance entre les valeurs de *Marsh* et les nôtres est satisfaisante, excepté pour Na[LaY]₉H₂O.

Nous avons signalé plus haut que les composés de Pr, Nd et Sm n'ont été obtenus qu'à l'état d'octahydrates, Na[RY]₈H₂O, isomorphes de Na[LaY]₈H₂O. Dans les systèmes Na[LaY] - Na[R'Y] - H₂O (R' = Pr, Nd et Sm), on doit donc très probablement obtenir une

¹⁾ Nous remercions chaleureusement la maison S. A. D. A. M. E. L., La Chaux-de-Fonds, qui a établi les diagrammes de pyrolyse.

²⁾ Helv. **38**, 455 (1955).

série ininterrompue de cristaux mixtes (sans lacune de miscibilité), à condition d'effectuer la cristallisation à une température où $\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ peut apparaître comme phase stable. Par contre, si on opère à une température où un autre hydrate du composé de lanthane est stable, on aura affaire à un système présentant une lacune de miscibilité dans les phases solides. Des essais sont en cours en vue d'établir les diagrammes de solubilité des systèmes $\text{Na}[\text{LaY}] - \text{Na}[\text{R}'\text{Y}] - \text{H}_2\text{O}$ dont la connaissance semble être utile pour la séparation des terres rares par cristallisation fractionnée des sels complexes $\text{Na}[\text{RY}]$.

Tableau II.

Temp. ° C	100 cm ³ de solution saturée renferment		100 g de solution saturée renferment		Phase solide
	g sel anhydre	g sel hydraté	g sel anhydre	g sel hydraté	
0	2,73	3,71	2,76	3,75	$\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
25	10,62	14,44	9,99	13,59	$\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
35	16,91	22,33	15,47	20,43	$\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
50	—	—	14,57	16,33	$\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
25	2,91	3,83	2,86	3,77	$\text{Na}[\text{PrY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
25	2,33	3,07	2,30	3,04	$\text{Na}[\text{NdY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
25	2,14	2,81	2,12	2,78	$\text{Na}[\text{SmY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Partie expérimentale. Les sels des terres rares utilisés avaient une pureté d'au moins 99%, excepté le sel de Pr (97%). On a préparé les sels complexes $\text{Na}[\text{RY}]$ par adjonction de Na_4Y à des solutions de RCl_3 ¹⁾ et recristallisation des précipités dans l'eau. Pour les essais de solubilité, on a scellé les charges dans des tubes à essais qui ont été fixés aux tambours rotatifs des thermostats²⁾. Après un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre de saturation (3 à 10 jours selon les températures), on a prélevé des prises des solutions saturées (pipettes de 5 cm³ ou pipettes à peser munies de filtres en verre fritté). Les prises pesées ont été évaporées à sec, et les résidus, séchés à l'étuve à 160° jusqu'à poids constant. Pour isoler les corps de fond, on les a lavés, sur le filtre, avec de l'alcool absolu maintenu à la température du thermostat. L'eau-mère adhérant aux cristaux est ainsi déplacée par de l'alcool sans qu'il y ait formation d'une nouvelle phase solide sur le filtre. (Dans le filtrat, par contre, il se forme un précipité abondant lorsque l'alcool se mélange aux eaux-mères.) Après avoir été séchés par un courant d'air, les cristaux ont été analysés (séchage à l'étuve à 160°; détermination de C, H et N; identification par examen microscopique et par diagrammes *Debye-Scherrer*).

SUMMARY.

Four hydrates of sodium lanthanum ethylenediamine-tetraacetate have been isolated. $\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystallizes at 50°, $\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ at 35° and $\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 25°. A hexahydrate, $\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, has also been obtained, but the conditions for its formation are not yet well established. The complexes of Ce, Pr, Nd and Sm appear so far to crystallize only as octahydrates, $\text{Na}[\text{RY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; they are iso-

¹⁾ Helv. **38**, 455 (1955).

²⁾ Voir R. Flatt, Chimia **6**, 62 (1952).

morphous with $\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. The octahydrates are orthorhombic pyramidal and therefore piezoelectric. On heating, all the hydrates easily loose water; the anhydrous compounds are stable up to 350° . With exception for the lanthanum salt, our solubility data are in good agreement with the values published by *Marsh*.

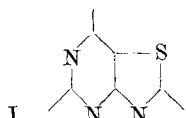
Laboratoire de chimie minérale et analytique et
Laboratoire de minéralogie et de pétrographie
de l'Université, Lausanne.

136. Über ein Thiazolisosteres des 6-Thioxanthins

von H. von Hahn, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

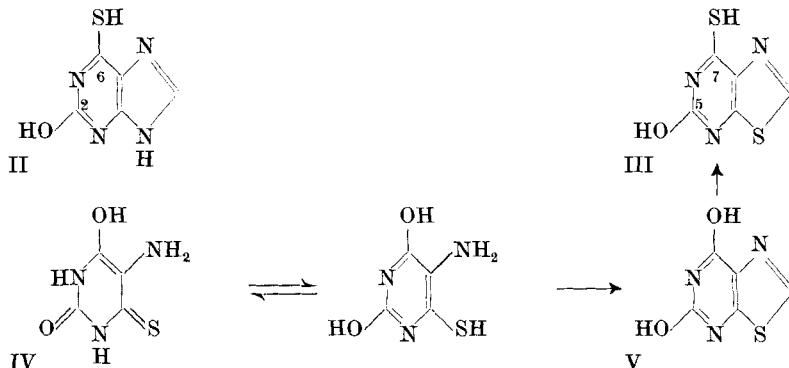
(13. VI. 55.)

Verbindungen, die einen dem Purin-Ring analogen Ring (I)



enthalten, wurden kürzlich von Forschern der *Wellcome-Foundation*¹⁾ beschrieben. Diese Veröffentlichung veranlasst uns, über Versuche zur Darstellung eines Mercaptoderivats eines isomeren Ringsystems zu berichten.

Die mit dem von *A. G. Beaman*²⁾ beschriebenen 6-Thioxanthin (II) isostere Verbindung, der vermutlich die Struktur eines 5-Oxy-7-mercaptop-thiazolo[5,4-d]pyrimidins (III) zukommt, lässt sich, wie wir fanden, ausgehend von Thiouramil (IV) über das von *S. J. Childress*



¹⁾ Brit. P. 713652, Chem. Zbl. 1955, 4647.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 5633 (1954).