

produktes werden in Methylalkohol mit Salicylaldehyd behandelt, um die Amine in die Schiff'schen Basen überzuführen. Nach potentiometrischer Titration mit 0,5-n. isopropylalkoholischer Salzsäure lassen sich die Gesamtmengen an primären bzw. an sekundären Aminen aus zwei Wendepunkten der Titrationskurve berechnen. Bei dieser Methode werden Ammonium- und Amid-Stickstoff nicht mitbestimmt. — Wenn die Art der Amine, wie bei der Reduktion von Diamiden, nicht genau bekannt war, mussten die Amine durch fraktionierte Destillation getrennt und identifiziert werden.

Die potentiometrische Titration erfolgte mit Hilfe eines Röhrenvolt-Potentiometers und unter Verwendung einer Glas- und einer Kalomelelektrode. Da schon relativ geringe Mengen Wasser die Titration beeinflussen, wurde die 0,5-n. isopropylalkoholische Salzsäure durch Einleiten von trockenem HCl in wasserfreien Isopropylalkohol hergestellt. Der Titer der Lösung wurde mit reinem Diphenylguanidin bestimmt und kontrolliert.

Zusammenfassung.

Es wurde die katalytische Reduktion von aliphatischen Carbonsäureamiden zu den entsprechenden Aminen bei Verwendung von Kupfer-Chrom-Oxyd als Katalysator untersucht und dabei speziell der Einfluss von organischen Lösungsmitteln und von Ammoniak auf den Reaktionsverlauf geprüft.

Es wurde die katalytische Reduktion von aliphatischen Carbonsäureamiden zu den Aminen mit Verwendung von Raney-Nickel und Raney-Kobalt als Katalysatoren untersucht.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

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

III. Séparation par cristallisation des sels complexes $\text{NH}_4[\text{RY}]$

par G. Brunisholz.

(15 IX 55)

Dans une communication antérieure¹⁾, nous avons signalé que les sels complexes $\text{NH}_4[\text{RY}]$ (R = terre rare; Y = éthylènediamine-tétraacétate) forment des cristaux pyramidés ou des aiguilles très fines. Depuis lors, nous avons identifié 7 hydrates pouvant exister à l'état stable ou métastable à la température ordinaire²⁾.

Le complexe de lanthane n'a été obtenu, à la température ordinaire et à 0°, que sous forme d'aiguilles très fines ($\text{NH}_4[\text{LaY}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ = phase β). Ce composé n'est isomorphe d'aucun des hydrates de $\text{Na}[\text{LaY}]$ isolés précédemment³⁾.

¹⁾ Helv. **38**, 455 (1955).

²⁾ Il est très difficile d'obtenir ces composés à l'état sec sans les abîmer, de sorte que, en général, leur degré d'hydratation n'a pas pu être déterminé.

³⁾ Helv. **38**, 1186 (1955).

Les composés de praséodyme, de néodyme et de samarium forment ordinairement des aiguilles très fines. Des essais de cristallisation dans diverses conditions ont montré qu'on a affaire à au moins 3 phases distinctes (phases γ , δ et ε). Les conditions de stabilité de ces 3 phases ne sont pas encore établies. D'autre part, les complexes de Pr, Nd et Sm peuvent être obtenus, à la température ordinaire et à 0°, sous forme d'octahydrates ($\text{NH}_4[\text{RY}], 8\text{H}_2\text{O}$ = phase α) à l'état métastable (toutefois, $\text{NH}_4[\text{SmY}], 8\text{H}_2\text{O}$ semble former la phase stable à 0°). Les sels $\text{NH}_4[\text{RY}], 8\text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes des sels $\text{Na}[\text{RY}], 8\text{H}_2\text{O}$ déjà décrits³⁾.

Les sels β , γ , δ et ε ont un aspect très semblable (aiguilles fines donnant des masses feutrées ou s'agglomérant en grumeaux), mais leurs diagrammes de diffraction des rayons X permettent de les distinguer aisément. Ces sels donnent facilement des solutions sursaturées; la cristallisation, une fois amorcée, ne progresse que lentement et la précipitation n'est terminée qu'au bout de quelques jours.

Le complexe de gadolinium ne cristallise, à la température ordinaire et à 0°, que sous forme d'octahydrate, $\text{NH}_4[\text{GdY}], 8\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons obtenu 2 hydrates du composé de dysprosium. L'un cristallise à la température ordinaire ($\text{NH}_4[\text{DyY}], x\text{H}_2\text{O}$ = phase ζ , prismes minces); l'autre, qui a tendance à donner des solutions sursaturées, se forme à 0° ($\text{NH}_4[\text{DyY}], y\text{H}_2\text{O}$ = phase η , aiguilles).

L'yttrium donne les composés ζ et η ; le second constitue très probablement la phase stable à la température ordinaire et à 0°. L'ytterbium et les autres terres rares non mentionnées nous faisant défaut, nous n'avons pas pu étudier leur comportement.

Il est remarquable qu'il existe, dans un intervalle de température aussi restreint, un si grand nombre d'hydrates d'un même composé des terres rares. Lors de la cristallisation des sels $\text{NH}_4[\text{RY}]$ on a affaire dans plusieurs cas à des systèmes présentant des lacunes de miscibilité dans les phases solides, ce qui offre d'intéressantes possibilités pour la séparation de certaines terres rares.

Exemple¹⁾. 100 g R_2O_3 (terres cériques exemptes de cérium) sont transformés en RCl_3 . On dissout les chlorures dans env. 300 cm³ H_2O et on ajoute une solution de $(\text{NH}_4)_4\text{Y}$ de façon à complexer la totalité de R^{3+} . On ajuste le pH à env. 7 et on dissout encore 50 g NH_4Cl pour diminuer la solubilité des sels $\text{NH}_4[\text{RY}]$ (la solution contient ainsi au total env. 145 g NH_4Cl). Après avoir ajusté le volume à env. 750 cm³, on refroidit à env. 0° et amorce la cristallisation avec un peu de $\text{NH}_4[\text{RY}], 8\text{H}_2\text{O}$ (phase α). La solution est alors agitée mécaniquement pendant 1 à 2 h; ensuite on l'abandonne env. 3 h à la glacière. Le précipité est filtré sur verre fritté et bien tassé sur le filtre; puis on le lave 2 fois avec de l'alcool à 70% et 2 fois avec de l'alcool absolu, en évitant de le remuer. On arrive ainsi à éliminer l'eau-mère retenue par la masse finement cristallisée. L'alcool de lavage, recueilli séparément, est évaporé; le résidu est dissous dans un peu d'eau et ajouté au filtrat. Les cristaux sont séchés sur le filtre par un courant d'air. (Si le produit n'est pas complètement sec, il se transforme au bout de quelque temps en phase γ en donnant une pâte.)

¹⁾ R. Cahen, Travail de diplôme EPUL, Lausanne 1955.

Après avoir amorcé la cristallisation de la phase β , on abandonne le filtrat 3 à 5 jours à la glacière tout en l'agitant de temps à autre. On filtre alors sur verre fritté de porosité moyenne et on traite le précipité comme indiqué ci-dessus pour la phase α . Le filtrat de la phase β , auquel on a incorporé le résidu d'évaporation de l'alcool de lavage, constitue la «solution C».

Pour l'analyse, les produits sont transformés en oxydes, puis en chlorures; Pr, Nd et Sm sont dosés par la méthode spectrophotométrique de *Moeller & Brantley*¹⁾ et le lanthane est déterminé par différence. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Oxydes, g	% La ₂ O ₃	% Pr ₂ O ₃	% Nd ₂ O ₃	% Sm ₂ O ₃
Produit initial . . .	100	44,5	10,3	38,3	6,9
Précipité α	49,5	24,8	12,2	52,8	10,2
Précipité β	13,8	83,6	6,5	9,9	traces
Solution C	34,6	57,2	9,1	28,9	4,8
(Pertes)	2,1)				

Les valeurs du tableau montrent que la lacune de miscibilité entre les phases α et β est considérable. Le fait que la phase β donne facilement des sursaturations permet de séparer les deux sels par cristallisations successives; normalement le mélange initial utilisé conduirait à une cristallisation simultanée. Ce comportement de la phase β permet de réaliser un procédé de séparation *en cycle*, la solution C servant de «solution de recyclage».

On opère de la façon suivante. On introduit 112 g H₄Y dans la solution C et on chauffe à env. 70° sous agitation mécanique énergique. On ajoute ensuite, par petites portions, 65 g R₂O₃ (léger excès). Il y a très rapidement formation de H[RY] peu soluble. Lorsque l'attaque de R₂O₃ est pratiquement terminée, on ajoute NH₃ pour dissoudre H[RY]; ensuite on chauffe à l'ébullition pour chasser l'excès de NH₃. La solution restant légèrement trouble, on y introduit, pour la clarifier, un peu de pâte de papier filtre²⁾ et on la filtre. Le pH doit être env. 7. Après avoir ajusté le volume à env. 750 cm³, on refroidit la solution et provoque successivement la cristallisation des phases α et β comme décrit plus haut. Le filtrat de la phase β (solution C) servira à une nouvelle opération³⁾.

Le procédé indiqué ci-dessus permet de séparer en deux fractions un mélange d'oxydes des terres cériques contenant La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ et Sm₂O₃ approximativement dans les mêmes proportions que la monazite; l'une des fractions contient plus de 80% et l'autre seulement 25% env. de La₂O₃. A notre connaissance, aucune autre méthode de cristallisation ne permet d'obtenir une séparation initiale aussi considérable.

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

²⁾ P.ex. masse de filtrage *Schleicher & Schuell* n° 289.

³⁾ Dans la première communication de cette série, nous avons indiqué qu'il est possible de faire cristalliser une première fraction de NH₄[RY] en ne complexant que 70% env. des terres rares en solution. Des essais ultérieurs ont montré qu'il est souvent difficile d'amorcer la cristallisation dans ces conditions. La méthode proposée ci-dessus ne présente pas cet inconvénient.

Pour la séparation des terres yttriques, les sels $\text{NH}_4[\text{RY}]$ semblent être également avantageux. En partant d'un mélange d'oxydes des terres yttriques, nous avons par exemple pu faire cristalliser successivement la phase ζ enrichie en dysprosium, la phase α enrichie en gadolinium et la phase η enrichie en yttrium; l'ytterbium s'accumule dans les eaux-mères. Des essais sont en cours pour déterminer les meilleures conditions d'opération.

SUMMARY.

Seven hydrates of the ammonium lanthanon ethylenediamine-tetraacetate complexes have been identified. The well crystallized octahydrates are isomorphous with the previously described sodium salts. Most of the other compounds form very thin needles and have a marked tendency to give supersaturated solutions. Owing to their different structure, the various species form only partly miscible mixed crystals. This fact greatly improves the separation of some of the lanthanons. A cyclic process is outlined by which a mixture of the cerit earths can be separated into two fractions, one containing more than 80 % and the other only 25 % La_2O_3 .

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

199. Zur Konstitution eines Oxydationsproduktes (Substanz X) des β -Carotins

von E. C. Grob und R. Büttler.

(15. IX. 55.)

Von den Spaltprodukten, die beim oxydativen Abbau von β -Carotin mit H_2O_2 und OsO_4 erhalten worden sind, haben wir, wie früher berichtet¹⁾, neben Retinin und β -Jonylidenacetaldehyd noch eine dritte aldehydische Komponente isoliert, die wir als Substanz X bezeichnet haben. Die Substanz X zeigt an Al_2O_3 ein dem Retinin sehr ähnliches Adsorptionsverhalten; sie lässt sich vom letzteren nur schwer abtrennen. Die Substanz X bildet ein Semicarbazon, sowie auch ein Oxim, was für die Anwesenheit einer Carbonylgruppe spricht. Wir haben nun, wie im folgenden berichtet werden soll, die Substanz X näher auf ihre Konstitution untersucht.

1. Aus den Verbrennungswerten des Semicarbazons von Substanz X errechneten wir für letztere die Bruttoformel $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}$. Falls der Jononring des β -Carotins noch erhalten geblieben ist, muss die

¹⁾ E. C. Grob & R. Büttler, *Helv.* **38**, 737 (1955).