

211. Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique. IV. Séparation sur échangeurs d'ions

par G. Brunisholz.

(14 IX 57)

La chromatographie sur échangeurs d'ions permet de séparer les éléments des terres rares (R) avec une efficacité jamais atteinte auparavant. La méthode a été introduite par *Tompkins*¹⁾ et *Boyd*^{1a)} et étudiée par un grand nombre de chercheurs²⁾. Les ions R^{3+} sont fixés, à partir d'une solution de chlorures ou de nitrates, sur une colonne d'un échangeur cationique fortement acide. Cette 1^{re} colonne est connectée à une seconde («colonne de séparation») contenant l'échangeur sous une forme appropriée. On effectue l'élution avec un agent complexant; l'acide éthylènediamine-tétraacétique (H_4 -édta) apparaît comme l'un des plus efficaces en raison de l'augmentation extraordinaire de la stabilité des complexes $[R\text{-édta}]^-$ dans la série des lanthanides³⁾. On travaille en général avec des solutions d'éthylènediamine-tétraacétate d'ammonium relativement diluées (0,5–1%); la concentration des terres rares dans l'éluat est alors faible (quelques g R_2O_3/l).

Nous avons établi une nouvelle technique de travail caractérisée par les points suivants: on utilise une seule colonne d'échangeur sur laquelle on charge les terres rares sous forme de leurs complexes $[R\text{-édta}]^-$; l'élution se fait avec une solution de $(NH_4)_2Mg\text{-édta}$ 0,2-m. et la teneur de l'éluat en R atteint 0,6 éq. g/l.

1. *Colonne d'échangeur*. Nous avons opté pour la résine Dowex 50 W X 8, 200–400 mesh USA (état sec). Cette qualité, presque incolore, permet de suivre commodément la marche de l'élution lorsqu'on a affaire à des terres rares colorées. D'un degré de réticulation moyen, elle ne présente que de faibles variations de volume au cours des opérations; la diffusion dans la résine est cependant assez lente à température ordinaire, et il est indispensable d'utiliser un produit à grains très fins pour obtenir une bonne séparation.

A cause de la faible solubilité de $H_4\text{-édta}$, on ne peut pas utiliser l'échangeur de la colonne de séparation sous sa forme acide. Si on le

¹⁾ E. R. Tompkins, J. X. Khym & W. E. Cohn, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2769 (1947).

^{1a)} B. H. Kettelle & G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2800 (1947).

²⁾ Voir p. ex. bibl. chez G. H. Osborn, Synthetic Ion Exchangers, p. 148–151 (Chapman and Hall, London 1955).

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

charge avec NH_4^{+4}) ou $\text{NH}_4^{+} + \text{H}^{+5}$), il faut travailler avec des colonnes relativement longues, car les complexes $[\text{R-édta}]^-$ sont assez stables dans ces conditions. Pour obtenir une zone de décomposition très étroite et une grande densité d'ions R^{3+} sur l'échangeur, *Spedding* emploie la résine sous forme cuivrique⁶). Il arrive qu'il se forme un précipité de $\text{Cu}[\text{Cu-édta}], 5\text{H}_2\text{O}$ peu soluble au cours de l'élution⁷). *Marsh* évite cette perturbation en mélangeant la résine cuivrique à de la résine acide⁷). Nous préférons employer un échangeur chargé de $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4^{+}$.

Nos colonnes, en verre Pyrex épais, ont les dimensions suivantes: hauteur (au-dessus de la plaque en verre fritté): 70 cm; hauteur de la couche de résine: 60 cm; diam. int. colonne I: 22 mm, colonne II: 40 mm.

On traite les colonnes d'échangeur comme suit. La résine se trouve sous forme NH_4^{+} (lors du premier traitement) ou sous forme $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^{+}$ (lors de la régénération). On fait passer une solution contenant 63 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 33 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 100 ml CH_3COOH 1-n. (ou 100 ml HCOOH 1-n. pour la séparation des terres yttriques) par 1000 ml. On utilise 400 ml de cette solution pour la colonne I, et 1200 pour II. On lave avec 50 (150) ml H_2O . La zone cuivrique occupe alors env. les 3/4 de la couche de résine. Elle est chargée d'ions Cu^{2+} , NH_4^{+} et, en faible quantité, H^{+} ; en plus, elle contient une certaine quantité de CH_3COOH (ou HCOOH) retenu par adsorption sur la résine. La zone inférieure, exempte de cuivre, se chargera également en $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4^{+}$ lors du traitement ultérieur de la colonne par la solution des terres rares.

2. *Traitement de la colonne par les terres rares.* Les ions R^{3+} sont chargés sur l'échangeur à partir d'une solution 0,1-m. en $\text{M}[\text{R-édta}]$ ($\text{M} = \text{Na}$, K ou NH_4). Cette solution doit être acide, sinon on n'obtient pas de séparation nette entre Cu^{2+} et R^{3+} d'une part et les différentes terres rares d'autre part. Ce n'est pas tant le pH initial qui importe, mais il faut que l'acidité soit suffisante dans toute la colonne pendant toute l'opération. On atteint ce but en ajoutant à la solution de $\text{M}[\text{R-édta}]$ 0,1-m. une quantité relativement grande d'un acide faible.

On utilise de préférence une solution de $\text{NH}_4[\text{R-édta}]$ qu'on prépare par dissolution des sels complexes cristallisés ou par traitement des oxydes R_2O_3 avec $\text{H}_4\text{-édta}$ et NH_3 ⁸). Dans le cas des terres yttriques, on ajoute à 100 ml de $\text{NH}_4[\text{R-édta}]$ 0,1-m. 10 à 20 ml HCOOH 1-m. Pour les terres cériques, on remplace HCOOH par CH_3COOH . Si les terres sont riches en La_2O_3 (40% et plus), il y a alors plus ou moins rapidement précipitation de $\text{H}[\text{R-édta}], 6\text{H}_2\text{O}$ ⁹). Dans ce cas, on doit tamponner la solution par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ afin d'éviter cette précipitation (p. ex. 5 ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1-n. + 15 ml CH_3COOH 1-n. pour 100 ml $\text{NH}_4[\text{R-édta}]$ 0,1-m. à 80 at.g% La).

⁴) R. C. Vickery, J. chem. Soc. **1952**, 4357; L. Holleck & L. Hartinger, *Angew. Chem.* **66**, 586 (1954).

⁵) J. Lorigers, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 1537 (1955); J. C. Archard, *ibid.* **241**, 800 (1955); N. E. Todd, *Chemistry and Ind.* **1956**, 1320.

⁶) F. H. Spedding, J. E. Powell & E. J. Wheelwright, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2557 (1954).

⁷) J. K. Marsh, J. chem. Soc. **1957**, 978.

⁸) G. Brunisholz, *Helv.* **38**, 1658 (1955).

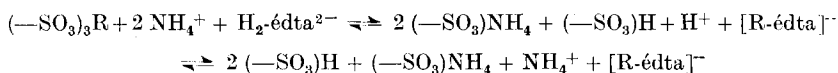
⁹) Nous avons obtenu 4 hydrates des acides complexes $\text{H}[\text{R-édta}]$, que nous décrivons ultérieurement.

On fait passer ces solutions à travers la colonne d'échangeur à la vitesse d'env. 0,25 ml/min/cm² à température ordinaire. Le chromatogramme se développe au fur et à mesure du déplacement du cuivre; l'éluat, qui contient essentiellement (NH₄)₂[Cu-édta] très soluble, est conservé pour la récupération de H₄-édta. Lorsque la limite R³⁺/Cu²⁺ s'approche de la fritte, on arrête l'adjonction des terres rares et lave la colonne avec 25 (75) ml H₂O. Chargées de cette façon, les colonnes I contiennent env. 0,3 et les colonnes II 0,9 éq.g R. Les différentes terres rares s'y trouvent en zones assez bien délimitées.

Une première variante du procédé consiste à poursuivre l'adjonction de NH₄[R-édta] après l'élimination du cuivre et à recueillir le 1^{er} élément R sortant (p. ex. Sm dans le cas d'un mélange des terres cériques) jusqu'au moment où la zone de l'élément suivant (Nd) atteint presque la fritte. Dans une seconde variante, on fait passer l'effluent, à partir de ce moment, sur une nouvelle colonne Cu²⁺ + NH₄⁺, et on n'arrête l'adjonction de NH₄[R-édta] que lorsque la zone du dernier élément sortant (La) commence à dépasser la fritte de la première colonne. Après lavage, celle-ci contient donc l'élément en question à l'état pur.

Les colonnes ne doivent pas être lavées à fond avant l'éluion, afin de ne pas éliminer l'acide faible adsorbé par la résine.

3. *Elution.* Lorsqu'on élue une colonne d'échangeur d'ions chargé de R³⁺ par une solution de (NH₄)₂H₂-édta, les réactions suivantes ont lieu:



La colonne s'acidifie donc au fur et à mesure de l'éluion. Une certaine acidité est indispensable à une bonne séparation des terres rares, mais il faut éviter la précipitation de H₄-édta ou de H[R-édta], 6H₂O à la suite d'une acidification trop forte. Pour cela, il est nécessaire de contrôler très soigneusement le rapport H⁺/édta⁴⁻ dans la solution d'éluion. En général, on ajuste son pH à une valeur déterminée empiriquement. Avec des solutions relativement concentrées, cette façon de procéder devient cependant aléatoire.

Nous avons pu surmonter les difficultés rencontrées ordinairement avec H₄-édta, en utilisant des solutions de (NH₄)₂Mg-édta comme éluant. L'acide acétique (ou formique dans le cas des terres yttriques) adsorbé sur nos colonnes chargées de R³⁺ fournit l'acidité nécessaire à une bonne séparation chromatographique. Afin d'éviter la formation de complexes acides peu solubles de R ou Mg durant l'éluion, il est nécessaire de tamponner la solution de (NH₄)₂Mg-édta (5–10 ml CH₃COONH₄ 1-n., ou HCOONH₄ dans la séparation des terres yttriques, pour 100 ml (NH₄)₂Mg-édta 0,2-m.).

Préparation de (NH₄)₂Mg-édta 0,2-m.: l'on traite 58,4 g H₄-édta par NH₃ pour obtenir une solution correspondant à env. (NH₄)₂H₂-édta (pH 5–6); on ajoute 16,9 g MgCO₃ et on agite vigoureusement jusqu'à dissolution. On ajuste le pH à env. 6,4 (papier Merck spécial) et dilue à 1000 ml. (A un pH inférieur à env. 6, les solutions de (NH₄)₂Mg-édta laissent déposer un composé H₂Mg-édta, 6H₂O peu soluble¹⁰.)

¹⁰) Voir communication ultérieure dans *Chimia*.

Dans une communication ultérieure, nous donnerons en détail les résultats d'opérations effectuées avec des solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{Mg-édta}$ 0,2-m. qui donnent des concentrations atteignant 0,6 éq. g R/l dans l'éluat. Nous poursuivons nos essais en vue d'obtenir des teneurs encore plus élevées.

SUMMARY.

A new procedure for the separation of the rare earth elements (R) by ion-exchange has been established. A single column with the resin in a copper + ammonium (+ hydrogen) form and containing adsorbed formic acid (for the separation of the yttrium group) or acetic acid (for the cerium group) is used. The rare earths are loaded on the column as solutions of their complex ethylenediamine-tetraacetate (EDTA) salts. A 0,2 M solution of $(\text{NH}_4)_2\text{Mg-EDTA}$ is used as eluant. The weak acid adsorbed on the ion-exchange resin provides a sufficient low acidity to ensure a good separation. The precipitation of slightly soluble $\text{H}_4\text{-EDTA}$, $\text{H}[\text{R-EDTA}], 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{H}_2\text{Mg-EDTA}$, $6\text{H}_2\text{O}$ during the elution is prevented by buffering the eluant with ammonium formate or acetate. Rare earth concentrations as high as 0,6 equiv./l are obtained in the eluate.

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