

- [7] P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1740 (1951).
- [8] J. A. CIFONELLI & F. SMITH, *Analyt. Chemistry* **26**, 1132 (1954); H. I. GORDON, W. THORNBURG & L. N. WERAN, *ibid.* **28**, 849 (1956); D. F. MOWERY, *ibid.* **29**, 1560 (1957).
- [9] a) T. R. WATSON & S. E. WRIGHT, *Chemistry & Ind.* **1954**, 1178; b) *Austral. J. Chemistry* **9**, 497 (1956); c) *ibid.* **10**, 79 (1957).
- [10] R. G. COOMBE & T. R. WATSON, *Austral. J. Chemistry* **17**, 92 (1964).
- [11] M. KELLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 1607 (1949).
- [12] a) A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 429 (1959); b) *ibid.* **35**, 1073 (1952).
- [13] R. M. CARMAN, R. G. COOMBE & T. R. WATSON, *Austral. J. Chemistry* **17**, 573 (1964).
- [14] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry», Vol. II, p. 106, Holden-Day Inc. San Francisco, London, Amsterdam 1964.
- [15] Privatmitteilung in litt. 18. I. 1966.
- [16] W. KLYNE, *Biochem. J.* **47**, xli (1950).
- [17] A. LARDON, K. STÖCKEL & T. REICHSTEIN, *Helv.* **52**, 1940 (1969).
- [18] T. REICHSTEIN, *Naturwiss. Rundschau* **20**, 499 (1967).
- [19] D. L. KEDDE, *Pharmac. Weekbl.* **82**, 741 (1947).
- [20] D. H. R. BARTON & W. KLYNE, *Chemistry & Ind.* **1948**, 755.
- [21] L. FIESER & M. FIESER, «Steroide». Übersetzt von H. GRÜNEWALD, Verlag Chemie, Weinheim 1961.
- [22] L. MASLER, Š. BAUER, O. BAUEROVÁ & D. ŠIKL, *Coll. czechosl. chem. Commun.* **27**, 872 (1962).
- [23] A. STOLL, A. PEREIRA & J. RENZ, *Helv.* **32**, 293 (1949).
- [24] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 730 (1952).
- [25] A. LARDON, K. STÖCKEL & T. REICHSTEIN, *Helv.* **53** (1970), in Vorbereitung.
- [26] S. SMITH, *J. chem. Soc.* **1935**, 1305 u. frühere Lit. daselbst.
- [27] S. PATAKI, K. MEYER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 1295 (1953).
- [28] P. REICHSTEIN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 2139 (1967).
- [29] G. SPITELLER, *Z. analyt. Chem.* **197**, 1, (1963).
- [30] L. MEISTER, H. KAUFMANN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [31] C. JUSLÉN, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 2285 (1962).
- [32] R. BRANDT, H. KAUFMANN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1844 (1966).
- [33] R. BRANDT, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1662 (1966).
- [34] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).

230. Sur la séparation des terres rares

XIII. Systèmes de solubilité comprenant des chlorures de terres cériques [1]

par G. Brunisholz et M. Nozari

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université, Lausanne

Hommage à M. le professeur W. FEITKNECHT à l'occasion du 70^e anniversaire de sa naissance

(19 IX 69)

Summary. In aqueous solution, the chlorides of lanthanum, cerium and praseodymium crystallize as heptahydrates, those of the other rare earth elements as hexahydrates. Therefore, a miscibility gap exists in the solid phases in all systems comprising the two types of chlorides. Five ternary systems and a quaternary one with this behaviour have been studied.

A température ordinaire, les chlorures du lanthane, du cérium et du praséodyme forment des heptahydrates, ceux des autres terres rares par contre des hexahydrates.

Par conséquent, une lacune de miscibilité doit exister dans les phases solides de tous les systèmes de solubilité comportant les deux types de chlorures. Nous communiquons les isothermes de solubilité de 20° de cinq systèmes ternaires et d'un système quaternaire de ce genre [2].

La technique de travail a été décrite en détail antérieurement: obtention de cristaux mixtes homogènes par pulvérisation continue dans les tubes de charges [3], détermination de la composition des solutions saturées et des corps de fond humides par dosage complexométrique [4] et par analyse chromatographique de déplacement dans une colonne capillaire [5]. La composition des corps de fond secs (cristaux mixtes exempts d'eau-mère adhérente) a été établie par la «méthode des restes» (calcul algébrique). Les phases solides ont été identifiées par diffraction de rayons X.

Systèmes ternaires. — Les isothermes de solubilité de 20° sont données dans les coordonnées de JAENECKE (fig. série a); les points figuratifs des solutions saturées des différents essais sont reliés à ceux des corps de fond correspondant par des «droites de repère». Nous avons d'autre part établi les diagrammes de répartition dans lesquels la quantité d'eau n'est pas représentée (fig. série b).

Dans tous les systèmes étudiés, nous avons fréquemment obtenu des équilibres métastables persistants (lignes interrompues dans les diagrammes), mais ceci seulement avec les hexahydrates.

1.1. Systèmes avec lacunes de miscibilité. Nous avons d'abord étudié les systèmes $\text{LaCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ (Tabl. I, fig. 1), $\text{CeCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ (Tabl. II, fig. 2) et $\text{PrCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ (Tabl. III, fig. 3). Ils appartiennent tous au type IV selon la classification de ROOZEBOOM (existence d'une lacune de miscibilité; la solution saturée en deux phases solides constitue un point de fin de cristallisation).

Nous reportons ci-dessous les données caractéristiques de ces trois systèmes:

Système	Lacune de miscibilité	Point de fin de cristallisation	
	at.-g % Sm	at.-g % Sm	cote d'eau
$\text{LaCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	12,5 à 95,0	45,6	14,00
$\text{CeCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	12,3 à 80,5	40,1	13,95
$\text{PrCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	9,5 à 57,0	27,2	14,12

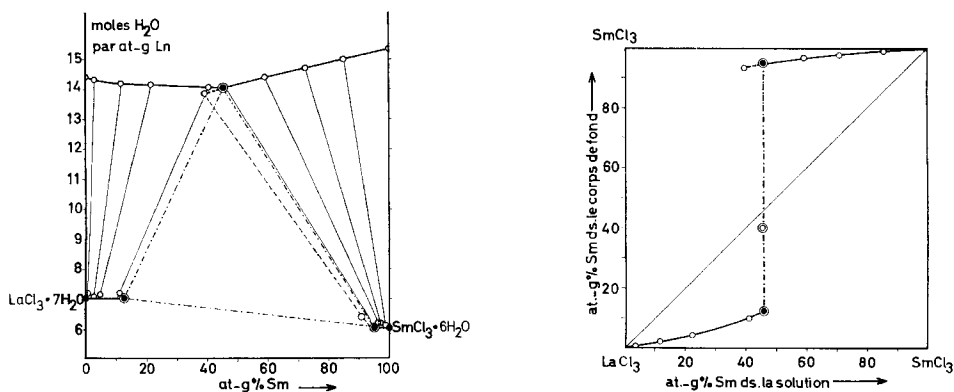


Fig. 1. Système $\text{LaCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ à 20°

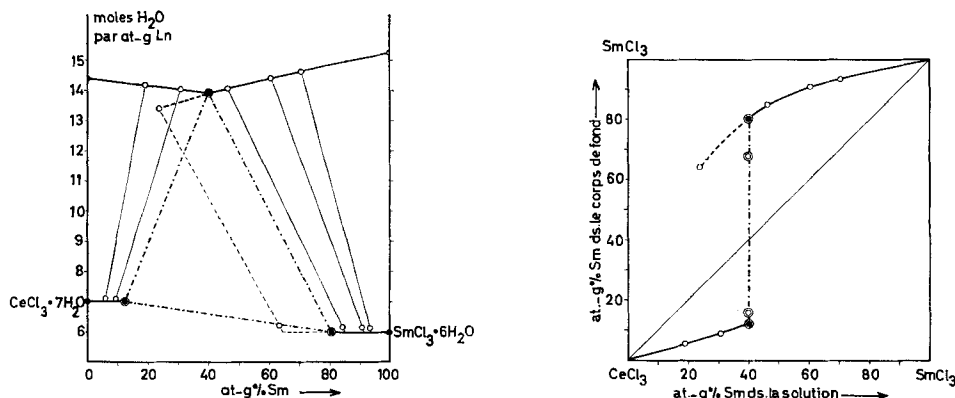
Tableau I. *Système $\text{LaCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$*

No	Solution saturée		Corps de fond humide		sec	Phases solides
	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	
1	0,0	14,38	—	—	—	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2	3,6	14,30	0,7	7,07	0,7	I
3	11,8	14,15	2,7	7,04	2,5	I
4	21,7	14,12	5,0	7,14	4,4	I
5	40,8	14,05	11,1	7,15	10,3	I
6	45,6	14,00	40,3	6,75	—	I + II
7	39,8	13,81	90,7	6,36	93,3	II métastable
8	46,4	14,02	94,1	6,18	95,0	II
9	59,4	14,35	96,3	6,19	97,0	II
10	71,1	14,65	97,4	6,18	97,9	II
11	85,0	14,98	98,5	6,11	98,8	II
12	100,0	15,26	—	—	—	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

at.-g % La = 100 - at.-g % Sm

cote d'eau = moles H_2O par mole LnCl_3

Phases solides: I = heptahydrates; II = hexahydrates

Fig. 2. *Système $\text{CeCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ à 20°*

Comme on pouvait s'y attendre, la lacune de miscibilité diminue fortement lorsqu'on passe du lanthane au cérium, puis au praséodyme, les rayons ioniques de ces éléments se rapprochant dans cet ordre de celui du samarium. Les chlorures de La, Ce et Pr ayant pratiquement la même solubilité, il est par contre surprenant que le point de fin de cristallisation, et avec lui la lacune de miscibilité, se déplacent très fortement vers des teneurs plus faibles en Sm.

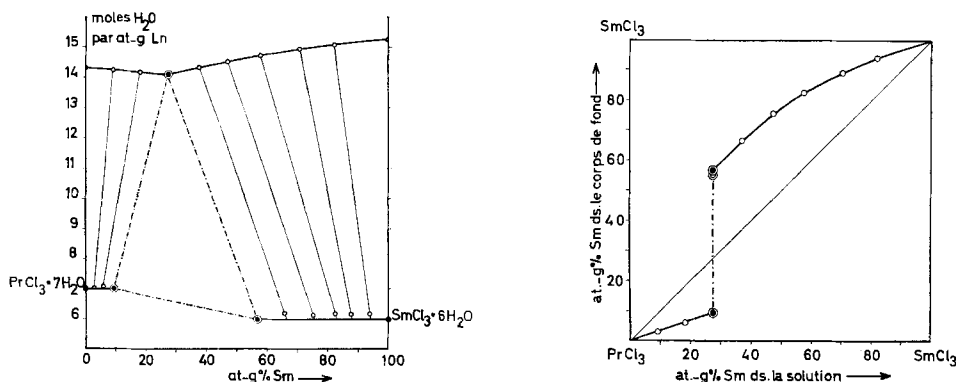
Dans les domaines en dehors des lacunes de miscibilité, l'effet de séparation qu'il est possible d'obtenir par cristallisation des chlorures est du même ordre de grandeur, dans les trois systèmes, pour les mélanges pauvres en samarium; par contre, cet effet diminue fortement pour les mélanges riches en cet élément (Fig. 1b, 2b et 3b) du 1er au 3e des systèmes ci-dessus.

Tableau II. *Système CeCl₃-SmCl₃-H₂O*

No	Solution saturée		Corps de fond humide		sec	Phases solides
	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	
1	0,0	14,39	—	—	—	CeCl ₃ ·7H ₂ O
2	18,9	14,19	5,1	7,10	5,1	I
3	31,0	14,05	9,5	7,10	9,0	I
4	40,0	13,95	16,0	7,07	—	I + II
5	40,1	13,95	66,5	6,43	—	I + II
6	23,8	13,39	63,0	6,20	64,5	II métastable
7	46,2	14,07	84,3	6,16	85,0	II
8	60,3	14,42	90,6	6,14	91,3	II
9	70,6	14,64	93,3	6,13	93,5	II
10	100,0	15,26	—	—	—	SmCl ₃ ·6H ₂ O

at.-g % Ce = 100 - at.-g % Sm

Phases solides: I = heptahydrates; II = hexahydrates

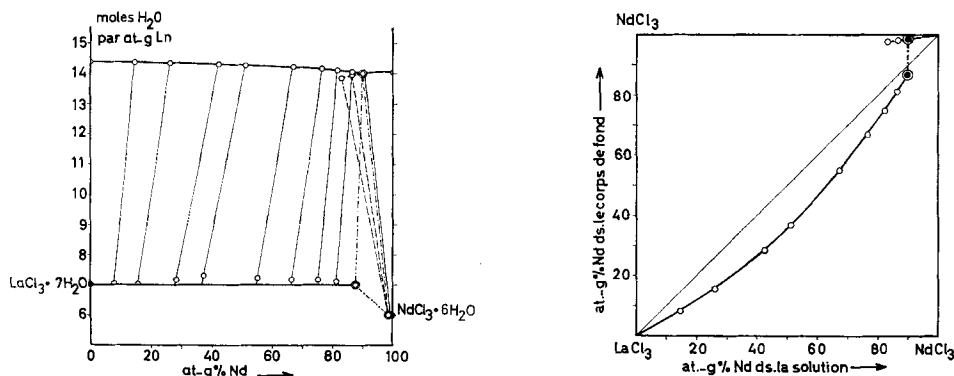
Fig. 3. *Système PrCl₃-SmCl₃-H₂O à 20°*Tableau III. *Système PrCl₃-SmCl₃-H₂O*

No	Solution saturée		Corps de fond humide		sec	Phases solides
	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	
1	0,0	14,34	—	—	—	PrCl ₃ ·7H ₂ O
2	9,3	14,24	2,9	7,01	2,9	I
3	18,1	14,17	7,1	7,07	7,0	I
4	27,2	14,12	54,3	6,17	—	I + II
5	37,3	14,32	65,7	6,19	66,4	II
6	47,7	14,53	75,3	6,14	75,5	II
7	57,5	14,73	82,2	6,20	83,0	II
8	70,6	14,94	87,7	6,17	87,8	II
9	82,2	15,08	93,6	6,16	94,0	II
10	100,0	15,26	—	—	—	SmCl ₃ ·6H ₂ O

at.-g % Pr = 100 - at.-g % Sm

Phases solides: I = heptahydrates; II = hexahydrates

Nous avons ensuite établi les isothermes de solubilité de 20° des systèmes $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Tabl. IV, fig. 4) et $\text{PrCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Tabl. V, fig. 5), en renonçant à déterminer celle du système $\text{CeCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, qui présente certainement une allure intermédiaire. Ces systèmes appartiennent également au type IV selon ROOZEBOOM et ont les caractéristiques suivantes:

Fig. 4. Système $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 20°

Systèmes	Lacune de miscibilité	Point de fin de cristallisation
	at.-g % Nd	at.-g % Nd cote d'eau
$\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$	87,0 à 99,3	90,0 14,00
$\text{PrCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$	81,3 à 90,0	85,0 14,00

Tableau IV. Système $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

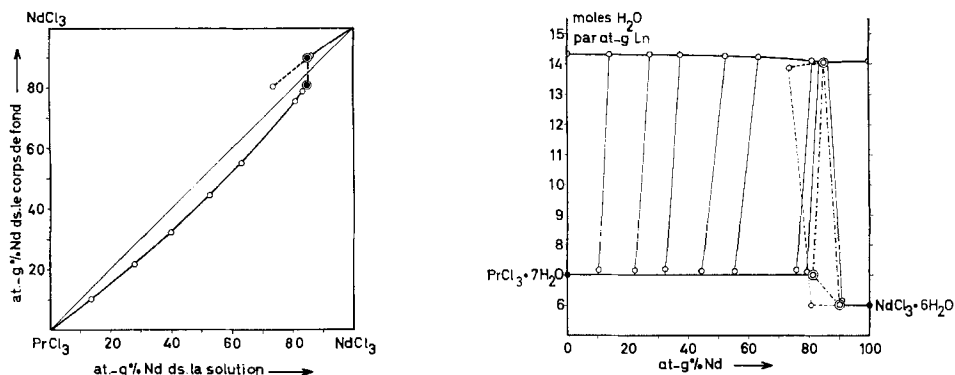
No	Solution saturée		Corps de fond humide		sec	Phases solides
	at.-g % Nd	cote d'eau	at.-g % Nd	cote d'eau	at.-g % Nd	
1	0,0	14,38	—	—	—	$\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$
2	14,7	14,37	8,0	7,08	7,9	I
3	26,3	14,35	15,5	7,02	15,5	I
4	42,5	14,33	28,2	7,16	28,0	I
5	51,0	14,28	37,1	7,31	36,6	I
6	67,3	14,25	55,2	7,22	55,0	I
7	76,7	14,18	66,7	7,17	66,2	I
8	81,8	14,14	75,1	7,17	75,0	I
9	86,5	14,07	81,2	7,12	81,0	I
I*	90,0	14,00	—	—	—	(I + II)
10	83,1	13,82	97,5	6,28	98,0	II métastable
11	86,5	13,96	97,9	6,23	98,2	II métastable
12	90,6	14,01	98,6	6,25	99,0	II
13	100,0	14,05	—	—	—	$\text{NdCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$

I* = valeur interpolée

at.-g % La = 100 - at.-g % Nd

Phases solides: I = heptahydrates; II = hexahydrates

Les isothermes des deux systèmes ont une allure semblable, avec une lacune de miscibilité très restreinte. Ceci est surprenant pour le système $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; en effet, la différence des rayons ioniques entre La^{3+} et Nd^{3+} ($\Delta r = 0,10 \text{ \AA}$) étant proche de celle entre Ce^{3+} et Sm^{3+} ($0,07 \text{ \AA}$), on pourrait s'attendre à l'existence d'une lacune aussi importante que dans le système $\text{CeCl}_3\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$. Cependant, elle ne s'étend que sur 12 at.-g% dans le premier de ces systèmes contre 68 dans le second.

Fig. 5. Système $\text{PrCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 20° Tableau V. Système $\text{PrCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

No	Solution saturée		Corps de fond humide		sec	Phases solides
	at.-g % Nd	cote d'eau	at.-g % Nd	cote d'eau	at.-g % Nd	
1	0,0	14,34	—	—	—	$\text{PrCl}_3, 7 \text{ H}_2\text{O}$
2	13,7	14,30	10,6	7,17	10,5	I
3	27,8	14,31	21,7	7,14	21,5	I
4	39,9	14,31	32,5	7,21	32,4	I
5	52,5	14,26	44,5	7,12	44,3	I
6	63,0	14,27	55,4	7,14	55,0	I
7	81,2	14,14	75,7	7,18	75,5	I
8	83,5	14,08	79,2	7,11	79,0	I
I*	85,0	14,03	—	—	—	(I + II)
9	73,6	13,88	80,5	6,20	80,5	II métastable
10	86,2	14,09	90,8	6,15	90,8	II
11	100,0	14,05	—	—	—	$\text{NdCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$

I* = valeur interpolée

at.-g % Pr = $100 - \text{at.-g \% Nd}$

Phases solides: I = heptahydrates; II = hexahydrates

1.2. *Systèmes sans lacunes de miscibilité.* Aucune lacune de miscibilité ne doit apparaître dans les systèmes comportant des chlorures de terres cériques ne formant que des hepta- ou que des hexahydrates. Nous avons établi l'isotherme de 20° du système $\text{NdCl}_3\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Tabl. VI, fig. 6) qui est un système limite du système quaternaire que nous voulions étudier. L'effet de séparation obtainable par cristalli-

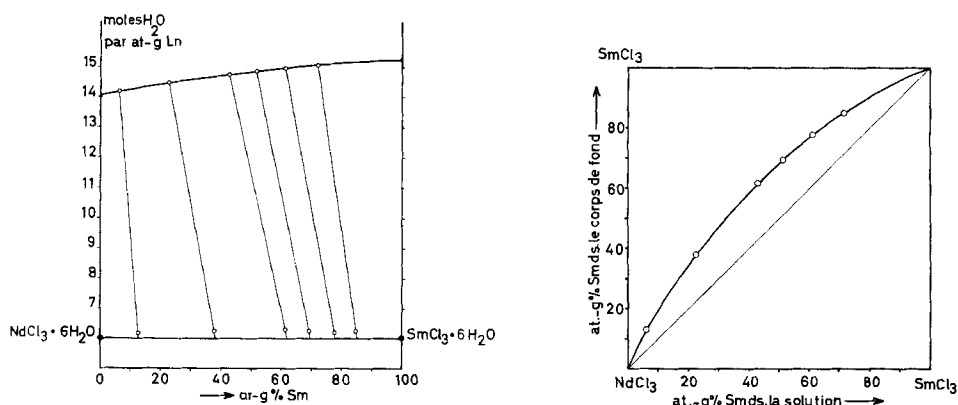
sation des chlorures $(\text{Nd}, \text{Sm})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est relativement grand, plus grand que dans le système $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\text{--Sm}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ [6], et aussi légèrement plus élevé que pour les éléments La et Nd par cristallisation de la phase $(\text{La}, \text{Nd})\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ce qui est absolument inattendu.

Tableau VI. *Système $\text{NdCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$*

No	Solution saturée		Corps de fond humide		sec	Phases solides
	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	
1	0,0	14,05	—	—	—	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	6,2	14,22	12,6	6,18	13,0	$(\text{Nd}, \text{Sm})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	22,6	14,47	37,9	6,27	38,0	"
4	42,7	14,73	61,1	6,30	62,0	"
5	51,2	14,84	69,3	6,25	69,5	"
6	61,1	14,98	77,5	6,21	78,0	"
7	71,7	15,07	84,7	6,25	85,0	"
8	100,0	15,26	—	—	—	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

at.-g % Nd = 100 – at.-g % Sm

Une seule phase solide: $(\text{Nd}_{1-x}, \text{Sm}_x)\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (x : 0 à 1)

Fig. 6. *Système $\text{NdCl}_3\text{--SmCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ à 20°*

1.3. *Particularités des systèmes avec lacune de miscibilité.* A notre connaissance, il n'existe pas de sels hydratés de terres rares qui aient le même degré d'hydratation, ou qui soient isotypes d'un bout à l'autre de la série des lanthanoïdes (= Ln). En ce qui concerne les chlorures, le changement de phase intervient entre le praséodyme et le néodyme (fig. 7) bien que la différence entre les rayons ioniques de Pr^{3+} et Nd^{3+} ne soit que de 0,01 Å. D'après les indications de la littérature, le chlorure de praséodyme cristallise cependant avec six molécules d'eau en milieu chlorhydrique même dilué [7]: quant au chlorure de néodyme, il n'a jamais été obtenu sous forme de heptahydrate, même à basse température. Le praséodyme aurait donc tendance à suivre le néodyme dans son comportement. Notre étude du système $\text{PrCl}_3\text{--NdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ montre que

l'inverse est le cas, du moins en l'absence d'un électrolyte étranger, puisqu'on obtient, à 20°, des cristaux mixtes $(\text{Pr}, \text{Nd})\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pouvant contenir jusqu'à 81 at.-g% de néodyme.

Pour expliquer les particularités des diagrammes de solubilité des systèmes étudiés, il faudrait pouvoir prendre en considération la « stabilité relative » des réseaux

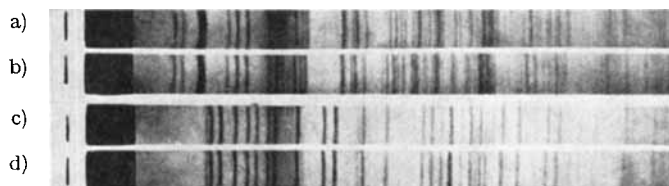


Fig. 7. Spectres de diffraction des rayons X

(anode Cu; 40 kV, 20 mA; caméra quadruple GUINIER-NONIUS)

a) $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; d) $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

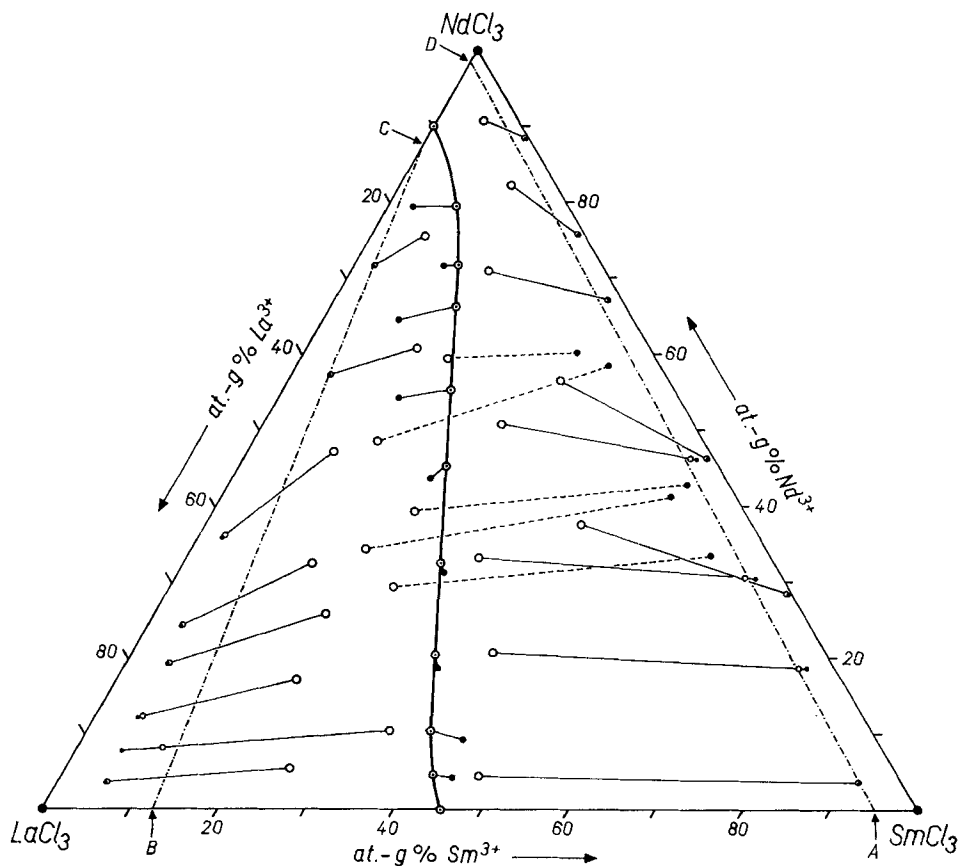


Fig. 8. Système $\text{La}^{3+}-\text{Nd}^{3+}-\text{Sm}^{3+}-\text{Cl}^{-}-\text{H}_2\text{O}$ à 20°

(essais du tabl. VII, ligne de saturation en deux phases et, entre les points A, B, D, C, lacune de miscibilité)

cristallins des différentes phases solides en équilibre avec les solutions saturées correspondantes. Nous devons admettre que celle des heptahydrates diminue d'une façon significative du sel de lanthane à celui de praséodyme (voir sous 1.1 les trois systèmes avec SmCl_3 comme constituant: raccourcissement de la branche de saturation des heptahydrates). La stabilité du réseau des cristaux mixtes du type $(\text{Ln}', \text{Nd})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}' = \text{La}, \text{Ce}$ ou Pr) par contre doit être plus faible que celle des heptahydrates (voir fig. 4 et 5: les domaines d'existence des chlorures hexahydratés sont très restreints; le domaine est d'ailleurs plus faible dans le système $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ que dans celui comprenant PrCl_3 , en accord avec notre première conclusion).

Dans une communication précédente [8], nous avons énoncé des règles régissant l'incorporation mutuelle d'éléments semblables dans les phases solides lorsqu'il y a une lacune de miscibilité. Le présent travail confirme ces règles (comparer par exemple l'incorporation de Pr dans $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: *pour des teneurs identiques* en Pr dans la solution saturée, l'incorporation est *plus faible* dans le sel de samarium, la différence des rayons ioniques étant plus grande). Il semble qu'on puisse compléter ces règles comme suit. «*Dans les systèmes comportant un sel d'éléments semblables avec une lacune de miscibilité dans les phases solides, l'importance de celle-ci diminue lorsque la différence de stabilité des réseaux cristallins augmente; la lacune de miscibilité est déplacée du côté du composé dont la stabilité est relativement plus faible*» (comparer p. ex. les systèmes $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Nd}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ [9] et $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$). Cependant, les données thermodynamiques nécessaires pour étayer cette assertion font défaut.

Une étude comparative avec le chlorure de prométhium comme constituant serait certainement très intéressante; elle est malheureusement irréalisable.

2. Le système quaternaire $\text{La}^{3+}\text{-Nd}^{3+}\text{-Sm}^{3+}\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$. — Deux phases solides apparaissent dans ce système: les chlorures heptahydratés, qui n'incorporent que peu de samarium, et les sels hexahydratés n'incorporant que de faibles quantités de lanthane.

2.1. *L'isotherme de solubilité.* Nos résultats sont consignés dans le tableau VII. Dans le système quaternaire également, on obtient assez facilement des états métastables persistants avec les chlorures hexahydratés, mais non avec les heptahydrates.

Les essais sont reportés dans la fig. 8. Les points représentatifs des solutions saturées sont reliés à ceux des corps de fond humides par des lignes de repères prolongées de sorte que leur extrémité donne les coordonnées des corps de fond secs. Pour les essais avec saturation métastable, ces lignes sont tracées en traits interrompus.

La ligne représentant l'ensemble des solutions saturées simultanément en deux phases solides est faiblement incurvée; la cote d'eau est pratiquement constante.

Nous avons renoncé à déterminer exactement les limites d'incorporation à l'intérieur du système quaternaire. Nos essais permettent de déduire que celles-ci seront très voisines des segments de droites AC et BD (en traits interrompus dans la fig. 8) joignant les points représentant les limites d'incorporation dans les deux systèmes ternaires limites $\text{LaCl}_3\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$. Les essais à équilibres métastables donnent des corps de fond constitués d'une seule phase solide (sels hexahydratés) dont le point figuratif est situé en dehors du domaine d'in-

corporation stable. La lacune de miscibilité couvre les 80% du diagramme du système quaternaire.

Les deux surfaces de saturation sont peu incurvées et très peu inclinées; la variation de la cote d'eau étant de l'ordre de 10% seulement, nous avons renoncé à construire un diagramme avec les isohydes (lignes d'égales cotes d'eau) comme il est habituel de le faire pour les isothermes des systèmes quaternaires.

2.2. *Influence mutuelle des terres rares sur l'effet de séparation.* Pour les systèmes ternaires, l'effet de séparation est représenté de préférence par les diagrammes de répartition. On peut utiliser ces diagrammes pour montrer l'influence de la présence

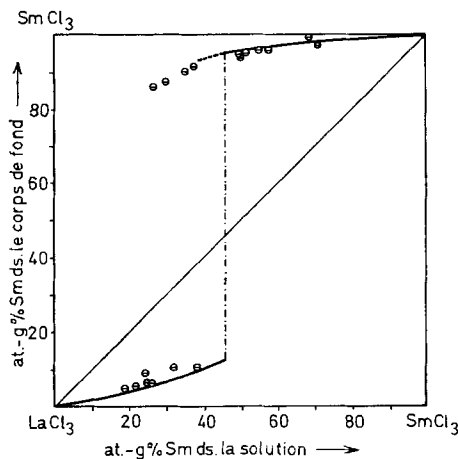


Fig. 9. Effet de la présence de Sm^{3+} sur la séparation La/Nd
(traits pleins = diagramme du système $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; cercles = valeurs tirées du système quaternaire)

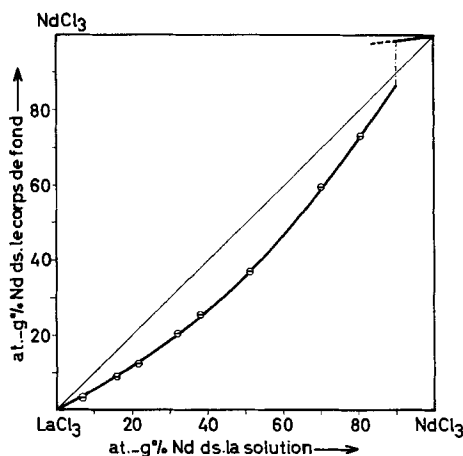


Fig. 10. Effet de la présence de Nd^{3+} sur la séparation La/Sm
(traits pleins = diagramme du système $\text{LaCl}_3\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; cercles = valeurs tirées du système quaternaire)

d'une troisième terre rare sur l'effet de séparation. A cette fin, on établit à partir des valeurs du tableau VII, les rapports $\text{Ln}'/(\text{Ln}' + \text{Ln}'')$ pour chacune des paires La-Nd, La-Sm et Nd-Sm et reporte les résultats dans les diagrammes de répartition des

Tableau VII. *Système $\text{LaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 20°*

No	Solution saturée			Corps de fond humide			sec	
	at.- g % Sm	at.- g % Nd	cote d'eau	at.- g % Sm	at.- g % Nd	cote d'eau	at.- g % Sm	at.- g % Nd
a) Solutions saturées en cristaux mixtes type I et type II								
1	7,9	79,5	14,09	2,9	79,4	7,18	—	—
2	11,6	71,7	14,06	10,2	71,6	6,85	—	—
3	14,4	66,4	13,82	8,6	64,6	6,95	—	—
4	19,1	55,4	13,86	13,8	54,3	7,10	—	—
5	23,6	45,3	13,92	22,6	43,8	6,74	—	—
6	29,3	32,6	13,90	30,1	31,5	6,65	—	—
7	34,7	20,5	13,96	35,7	18,7	6,78	—	—
8	39,3	10,3	13,96	43,4	9,3	6,74	—	—
9	42,3	4,7	13,95	44,7	4,2	6,79	—	—
b) Solutions saturées en cristaux type I (heptahydrates)								
10	25,4	5,5	13,99	5,7	3,5	7,02	5,5	3,5
11	34,5	10,4	13,82	9,7	8,2	8,02	5,2	7,8
12	20,8	17,0	14,09	5,4	12,3	7,13	5,0	12,2
13	19,5	25,9	13,96	4,9	19,4	7,04	4,8	19,4
14	14,6	32,5	13,99	3,9	24,5	7,06	3,9	24,4
15	9,8	47,1	14,10	2,9	36,2	7,16	2,8	35,9
16	12,6	60,9	14,04	4,4	57,5	7,15	4,2	57,3
17	6,1	75,6	14,10	2,4	71,8	7,24	2,2	71,6
c) Solutions saturées en cristaux type II (hexahydrates)								
18	47,8	4,3	13,90	91,5	3,5	6,06	91,7	3,5
19	41,2	20,8	14,11	77,2	18,6	6,16	78,1	18,6
20	43,0	37,6	14,40	70,9	28,5	6,10	71,2	28,5
21	33,5	33,2	14,12	65,2	30,5	6,29	66,4	30,4
22	27,2	50,8	14,16	51,1	46,3	6,24	51,9	46,0
23	31,0	56,6	14,15	52,9	46,3	5,98	53,1	46,1
24	15,7	70,9	14,12	31,2	67,0	6,16	31,5	67,0
25	12,7	82,1	14,17	23,4	75,8	6,16	23,6	75,5
26	5,4	90,7	13,99	11,2	88,3	6,11	11,2	88,3
d) Solutions à saturation métastable en cristaux type II								
27	25,3	29,5	13,60	59,7	33,4	6,19	60,6	33,6
28	19,9	34,4	13,44	51,4	41,1	6,25	52,2	41,4
29	22,8	39,4	13,73	52,3	42,8	6,08	52,3	42,8
30	14,0	48,5	13,51	35,6	58,6	6,08	35,6	58,6

at.-g % La = $100 - (\text{at.-g % Sm} + \text{at.-g % Nd})$
 cote d'eau = moles H_2O par mole de LnCl_3

systèmes ternaires correspondants (fig. 9, 10 et 11). On voit que l'effet de séparation obtainable pour deux éléments n'est pratiquement pas affecté par la présence du troisième et ceci pour les trois paires en question.

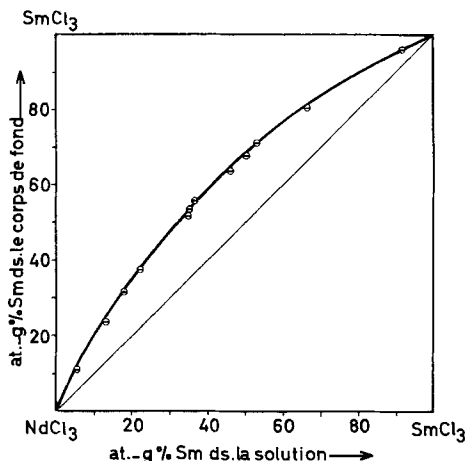


Fig. 11. Effet de la présence de La^{3+} sur la séparation Nd/Sm

(trait plein = diagramme du système $\text{NdCl}_3\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; cercles = valeurs tirées du système quaternaire)

Ce travail a été effectué en corrélation avec un projet de recherche subventionné par le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE que nous remercions chaleureusement pour son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mémoire XII: G. BRUNISHOLZ & M. NOZARI, *Rev. Ch. min.* **1**, 673 (1964).
- [2] M. NOZARI, Thèse de doctorat, Lausanne 1961.
- [3] G. BRUNISHOLZ, J. P. QUINCHE & A. M. KALO, *Helv.* **47**, 15 (1964).
- [4] G. BRUNISHOLZ & M. RANDIN, *Helv.* **42**, 1932 (1959).
- [5] G. BRUNISHOLZ & J. P. QUINCHE, *Chimia* **14**, 343 (1960); G. BRUNISHOLZ & R. MONT, *Chimia* **15**, 318 (1961).
- [6] cf. [3], p. 20.
- [7] W. FISCHER *et al.*, *Z. anorg. allg. Chemie* **357**, 177 (1969).
- [8] cf. [3], p. 25.
- [9] cf. [3], p. 23.