

Séparation et détermination chromatographique sur papier du lithium, sodium et potassium*

La séparation chromatographique sur papier du lithium, sodium et potassium a constitué l'objet d'un assez grand nombre de recherches. Dans ce but on a utilisé surtout les sels des acides minéraux¹⁻¹⁵. Parmi les sels des acides organiques, BURMA¹⁵ a étudié le comportement des citrates, ERLÉNMEYER *et al.*¹⁶ celui des acétates et MAGEE ET HEADRIDGE¹² la chromatographie des *n*-butyrates. L'étude des circonstances expérimentales dans lesquelles on peut évaluer quantitativement les résultats a été faite assez rarement. On peut citer seulement les travaux de BEERSTECHE² et de ERLÉNMEYER *et al.*^{17,18}, qui ont recours à la mesure planimétrique des taches, et celui de TRISTRAM ET PHILLIPS⁷, qui recommandent la microtitration; MAGEE *et al.*^{4,12} apprécient les quantités d'ions alcalins par comparaison visuelle avec une série d'étalons.

Dans cette Note nous nous sommes proposé d'étudier la chromatographie des propionates de lithium, sodium et potassium. Cette tâche nous paraissait intéressante parce que la séparation des propionates alcalino-terreux peut être effectuée avec succès en utilisant le mélange: éthanol absolu-eau-acide propionique-hydroxyde d'ammonium $d = 0.950$ (100:10:5:5), ainsi que nous l'avons montré^{19,20}. Il s'agissait surtout de constater si le comportement des cations alcalins est le même que celui des cations alcalino-terreux, c'est à dire si la présence de l'ion NH_4^+ dans le développant est indispensable pour annihiler la formation des queues.

Partie expérimentale

Nous avons utilisé le papier Whatman No. 1. Ce papier contient une certaine quantité de calcium, magnésium et sodium, toutefois il peut être purifié de la manière décrite par POLLARD *et al.*²¹.

De petites portions de solution (10 μl) ont été déposées sur des rectangles de papier (32.5 cm de hauteur, 10 à 20 cm de largeur), le long d'une ligne, de 2 en 2 cm, à une distance de 2.5 cm du bord inférieur. Les solutions de propionates étaient toutes décimales; elles ont été préparées soit par la dissolution des carbonates dans de l'acide propionique, soit par échange d'ions sur une colonne d'Amberlite IRA-400 (propionate).

Après le séchage des taches on développe par chromatographie ascendante à une température de 20-21°, à l'aide du mélange: éthanol abs.-eau-acide propionique (100:10:1), sur une distance de 20 à 25 cm (6-7 heures). Le développement chromatographique étant accompli, les morceaux de papier étaient séchés à une température modérée, jusqu'à la disparition de l'odeur caractéristique de l'acide propionique.

Pour identifier les cations, le chromatogramme était arrosé avec une solution fraîche aqueuse d'acide violurique $N/10$, puis séché de nouveau par chauffage pendant 30 min à 50°, et 30 min à 100°, suivant les indications de ERLÉNMEYER¹⁸. Les taches des violurates alcalins étaient contournées au crayon, en regardant le chromatogramme contre la lumière sur un fond de verre blanc.

Les valeurs R_F ainsi obtenues sont: K 0.17; Na 0.31; Li 0.68. La séparation du propionate de sodium de celui de potassium est donc meilleure que celle des acétates correspondants, pour laquelle le facteur de séparation $R_{F,Na}/R_{F,K}$ a la valeur 1.24.

Pour les chromatogrammes effectués avec des mélanges qui contiennent une proportion plus élevée d'acide propionique, les valeurs R_F augmentent d'une manière régulière. Les taches des propionates alcalins sont nettement séparées, sans former des traînées. Ce comportement est donc tout à fait différent de celui des propionates alcalino-terreux, pour lesquels la présence de l'ion NH_4^+ ou Li^+ dans le développant est indispensable pour obtenir de bons résultats. Le remplacement de l'éthanol par un alcool à chaîne plus longue (par exemple, le propanol) dans une proportion identique (100 parts), ne présente pas d'avantages: les taches du Na et K deviennent beaucoup trop rapprochées (R_F : K 0.10; Na 0.14) et la formation des queues n'est pas diminuée pour les propionates alcalino-terreux.

La mesure planimétrique des taches obtenues après le développement chromatographique avec le mélange: éthanol abs.-eau-acide propionique (100:10:1) permet la détermination du Li, Na et K; l'erreur reste inférieure à 10%. La Fig. 1 présente le graphique des résultats obtenus. Les coordonnées étant la quantité de cation (en micromoles) et la surface des taches (en mm^2). La hauteur jusqu'où a migré le front du solvant a été maintenue constante: 20 cm.

Le graphique démontre que le comportement des trois cations alcalins étudiés n'est pas le

* Dédié à la mémoire du Prof. R. CERNATESCU, membre de l'Académie de la R.P.R. (1894-1958).

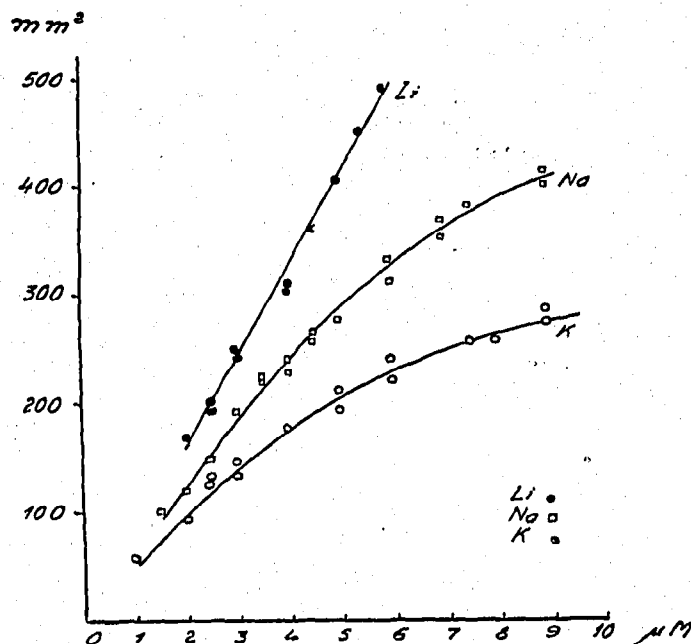


Fig. 1. Relation entre la quantité de Li, Na et K, et la surface des taches.

même, du point de vue de la relation entre la quantité du cation et la surface de la tache résultante. Pour le Li ces deux grandeurs sont proportionnelles. Pour le potassium on obtient une ligne droite seulement en coordonnées semi-logarithmiques. En ce qui concerne le Na, il occupe une position intermédiaire.

FISHER *et al.*²² ont démontré que pour les amino-acides la surface des taches est proportionnelle au logarithme des concentrations, relation qui, d'après BRIMLEY²³ est liée au phénomène de diffusion qui a lieu pendant la migration chromatographique. D'autre part, ERLÉNMEYER *et al.*¹⁷ trouvaient pour les acétates de Li, Na, K, Mg et Ca une relation de proportionalité entre la surface de la tache et la concentration.

Institut de Chimie "Petru Poni", Académie de la R.P.R., Jassy (Roumanie) FLORIN MODREANU

- ¹ F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD ET R. A. WELLS, *J. Chem. Soc.*, (1950) 516.
- ² E. BEERSTECHEER, JR., *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1200.
- ³ S. CHAKRABARTI ET D. P. BURMA, *Sci. and Culture (Calcutta)*, 16 (1951) 485.
- ⁴ C. C. MILLER ET R. J. MAGEE, *J. Chem. Soc.*, (1951) 3183.
- ⁵ T. SAKAGUCHI ET H. YASUDA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 71 (1951) 1469; *cf. C. A.*, 46 (1952) 3452i.
- ⁶ T. BARNABAS, M. G. BADVE ET J. BARNABAS, *Naturwiss.*, 41 (1954) 478.
- ⁷ D. R. TRISTRAM ET C. S. G. PHILLIPS, *J. Chem. Soc.*, (1955) 580.
- ⁸ I. VAVRUCH ET M. HEJTMANEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 1363.
- ⁹ M. B. CELAP, *Bull. soc. chim. Belgrade*, 21 (1956) 225.
- ¹⁰ H. T. GORDON ET C. A. HEWEL, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1471.
- ¹¹ G. SOMMER, *Z. anal. Chem.*, 151 (1956) 336.
- ¹² R. J. MAGEE ET J. B. HEADRIDGE, *Analyst*, 82 (1957) 95.
- ¹³ F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE ET I. I. M. ELBEIH, *J. Chem. Soc.*, (1951) 446.
- ¹⁴ I. I. M. ELBEIH ET M. A. ABOU-ELNAGA, *Anal. Chim. Acta*, 17 (1957) 397.
- ¹⁵ D. P. BURMA, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 513.
- ¹⁶ H. ERLÉNMEYER, H. VON HAHN ET E. SORKIN, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 1419.
- ¹⁷ H. SEILER, E. SORKIN ET H. ERLÉNMEYER, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 120.
- ¹⁸ H. SEILER, E. SORKIN ET H. ERLÉNMEYER, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 2483.
- ¹⁹ FL. MODREANU, S. FISEL ET A. CARPOV, *Naturwiss.*, 44 (1957) 615.
- ²⁰ FL. MODREANU, S. FISEL ET A. CARPOV, *Studii cerc. științ., chim., Iași*, 1958 (sous presse).
- ²¹ F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE ET J. V. MARTIN, *Analyst*, 81 (1954) 353.
- ²² R. B. FISHER, D. S. PARSONS ET G. A. MORRISON, *Nature*, 161 (1948) 764.
- ²³ R. C. BRIMLEY, *Nature*, 163 (1949) 215.

Reçu le 11 avril 1958