

## CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA CHROMATOGRAPHIE D'IONS INORGANIQUES SUR CELLULOSE

J. FOUARGE\* ET G. DUYCKAERTS

*Laboratoire de Chimie analytique, Université de Liège (Belgique)*

(Reçu le 26 mars 1959)

### INTRODUCTION

Il est fréquemment admis et à plusieurs reprises, il a été prouvé<sup>1-3, 22</sup> que la séparation chromatographique sur cellulose est basée sur le partage entre la phase mobile éluante et une phase aqueuse immobilisée dans la cellulose.

La théorie de la chromatographie de partition développée par MARTIN ET SYNGE<sup>1</sup> permet alors de prévoir raisonnablement les positions relatives des différents pics d'éluion moyennant la connaissance des coefficients de partage de chaque substance.

Si ce mécanisme de partage se comprend et se vérifie facilement lorsque l'éluant est peu miscible à l'eau, l'obtention de séparations satisfaisantes à l'aide de solvants entièrement miscibles à l'eau, tel que le méthanol, semble difficile à interpréter de façon identique; de plus, il est possible d'obtenir avec HCl 12 N pur, sans aucune addition de solvants organiques, des séparations de certains cations.

Nous allons montrer que le comportement chromatographique des alcalins, des alcalino-terreux et des terres rares qui, en milieu chlorhydrique, ne forment pas de complexes stables, ne peut guère, dans certaines conditions, s'interpréter que par un mécanisme d'adsorption.

### ELUTIONS PAR LE PHÉNOL ÉQUILIBRÉ AVEC HCl 2 N

Parmi les ions considérés, seuls les alcalins Cs, Rb, K migrent avec une vitesse appréciable<sup>4, 5</sup>. Sur bande de papier Whatman No. 1, les  $R_F$  valent approximativement: Cs (0.52); Rb (0.27); K (0.19).

Remarquons d'abord que l'ordre d'éluion est inverse de celui obtenu sur des résines échangeuses, ou sur cellulose avec des solvants non phénoliques, notamment les alcools.

Nous avons également noté sur les enregistrements<sup>5, 6</sup> que le pic de <sup>137</sup>Cs "carrier free" est relativement étroit, quasi symétrique, et en forme de cloche comme le prévoit la théorie; avec des doses pondérables de césium, le pic tend à s'étaler un peu, généralement du côté de l'origine.

Nous avons la conviction que, dans le cas envisagé, la séparation résulte de

\* Chercheur agréé à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

partages du type liquide-liquide entre la phase phénolique mobile et la phase aqueuse immobilisée sur la cellulose; en effet, en l'absence de support cellulosique, on observe un partage de ces alcalins entre les deux phases en question et les coefficients de distribution ( $K_d$  org./aq.) que nous avons mesurés (Tableau I), concordent raisonnablement avec ceux calculés sur la base des positions relatives des pics d'éluion, en appliquant les relations classiques:

$$K_d(B) = K_d(A) \times \frac{1/R_F(A) - 1}{1/R_F(B) - 1} \text{ (bandes)}$$

ou

$$K_d(B) = K_d(A) \times \frac{V_m(A) - V_L}{V_m(B) - V_L} \text{ (colonnes)}$$

TABLEAU I

Élément	$R_F$	$K_d$ mesuré	$K_d$ calculé (bandes)	$V_m/V_L^{21}$	$K_d$ calculé (colonne)
Cs	0.52	$0.26_3 \pm 3\%$	—	1.74	—
Rb	0.27	0.086	0.090	3.30	0.085
K	0.19	0.047	0.057	4.82	0.051

Signalons que nous avons étudié de façon plus approfondie le partage de CsCl entre une phase aqueuse chlorhydrique et la phase phénolique en équilibre, en nous aidant de  $^{137}\text{Cs}$  "carrier free" comme indicateur; nous avons notamment vérifié que  $K_d$  demeure constant:  $K_d = 0.26 (\pm 3\%)$  à  $22^\circ$  dans un domaine de concentration en CsCl de  $10^{-9}$  et  $10^{-1} M$  quand la phase aqueuse est  $2 N$  en  $\text{HCl}^6$ .

Ce sont là tous arguments permettant de conclure qu'il s'agit bien d'une chromatographie de partition entre phases liquides.

#### CHROMATOGRAPHIE SUR CELLULOSE AVEC DES ÉLUANTS À BASE D'ALCOOLS

##### A. Valeur des $R_F$ , ordre d'éluion, variation du $R_F$ avec la teneur en eau de l'éluant

En utilisant un solvant organique pur, des  $R_F$  utiles ( $> 0.2$ ) ne s'obtiennent pratiquement qu'avec le méthanol<sup>7-10</sup>; si l'on désire utiliser d'autres alcools, ceux-ci doivent être additionnés d'une certaine proportion d'eau (5 à 20% en volume).

D'une manière générale, on constate que l'éluion des ions considérés s'accélère lorsque la teneur en eau de l'éluant augmente<sup>2, 7, 8</sup> et pour un certain nombre, KERTES<sup>11</sup> a observé une augmentation plus ou moins linéaire du  $R_F$  avec la constante diélectrique de l'éluant additionné de quantités croissantes d'eau.

Il existe souvent un parallélisme entre le  $R_F$  et la solubilité dans l'éluant; dans le cas que nous considérons, ce ne doit pas être le facteur déterminant: en effet, CsCl est beaucoup plus soluble dans le méthanol que  $\text{KCl}^{12}$ .

Dans chaque famille d'éléments, l'ordre d'éluion sur cellulose est, tout comme sur résines, celui des rayons ioniques hydratés décroissants.

Il est d'ailleurs à signaler que le méthanol solvate aisément les ions alcalins et

alcalino-terreux, principalement les premiers termes; on connaît en effet des composés tels que:  $\text{LiCl}(\text{CH}_3\text{OH})_3$ ;  $\text{MgCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_6$ ;  $\text{CaCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4$ <sup>13</sup>.

Il semble donc que dans ce cas le rayon ionique hydraté (ou solvaté) constitue en fait le principal facteur déterminant les valeurs relatives de  $R_F$ ; nous pouvons encore noter à l'appui de cette thèse que les vitesses de Rb et Cs sont pratiquement identiques dans tous les mélanges éluants organiques essayés, à l'exception des phénols.

Effectivement, dans l'eau, le méthanol ou l'éthanol, les valeurs relatives\* des "rayons ioniques solvatés" de Rb et Cs sont identiques<sup>14</sup> (voir Tableau II).

TABLEAU II

Solvant	Rayon	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
	$R_{\text{crist}} \text{ \AA}$	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
Eau	$R_{\text{solv.}} \text{ \AA}$	2.84	2.19	1.50	1.41	1.42
Méthanol	$R_{\text{solv.}} \text{ \AA}$	4.53	3.94	3.37	3.14	3.14
Éthanol	$R_{\text{solv.}} \text{ \AA}$	6.05	4.83	4.10	3.82	3.82

Il nous paraît vraisemblable d'admettre qu'en l'absence de complexant, au sens classique du terme, les "moteurs" de la migration sont les molécules solvatantes elles-mêmes et à ce point de vue, l'eau occupe une place de choix; plus il y aura d'eau disponible dans l'éluant, plus les ions seront hydratés et par suite, moins ils seront retenus sur la cellulose. L'expérience montre effectivement que le  $R_F$  augmente avec la proportion d'eau ajoutée à l'éluant.

Sur la base de cette hypothèse, on peut comprendre qualitativement l'action freinante des acides non complexants (voir paragraphe B) ajoutés à l'éluant à l'état pur ou concentré: ils s'emparent tout simplement d'une fraction croissante de l'eau libre qui, de ce fait, n'est plus disponible pour l'hydratation, la désorption et le transport des ions. Seuls des ions à énergie d'hydratation élevée ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) pourront entrer sérieusement en compétition avec les ions  $\text{H}^+$ .<sup>8</sup>

#### B. Variation du $R_F$ avec la proportion de HCl ajoutée au méthanol

L'addition au méthanol de quantités de HCl 12 N (inférieure à 20%) diminue progressivement le  $R_F$ ; le fait a été observé pour les alcalino-terreux élués sur bande de papier ou sur colonne de cellulose et pour les alcalins sur bande de papier<sup>7,8</sup>.

Lorsque la proportion de solvant organique tombe en dessous d'une certaine limite, variable avec l'élément, on observe une recroissance des  $R_F$  due à l'effet prépondérant de l'eau apportée par l'acide. Dans le cas des alcalins élués sur colonne de cellulose, l'effet se marque déjà pour des teneurs de quelques pourcents<sup>9</sup>.

Avec des éluants moyennement riches en HCl 12 N (50%) additionnés de méthanol et de diverses cétones, on observe déjà des inversions dans l'ordre habituel

\* Ces chiffres n'ont qu'une valeur relative puisque, comme l'auteur le fait remarquer, les "rayons solvatés" de Rb et Cs en solution dans l'eau sont trouvés plus petits que les rayons cristallographiques.

d'élution des alcalins<sup>15</sup>; on a:  $R_F$  [Cs > Rb > K > Na]; Li migre près de Cs.

A la limite, avec un éluant aqueux exempt de solvant organique, on obtient un  $R_F$  voisin de 1; si l'on élue avec HCl de concentration allant de  $N$  à  $6 N$ , tous les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares migrent pratiquement avec le front du liquide; on observe toutefois un léger retard de Sr élué par HCl  $6 N$ .

Nous allons voir qu'en utilisant HCl  $12 N$  seul comme éluant, on obtient de nouveau, particulièrement pour les alcalino-terreux, des  $R_F$  nettement inférieurs à 1.

ÉLUTIONS SUR PAPIER AVEC HCl  $12 N$

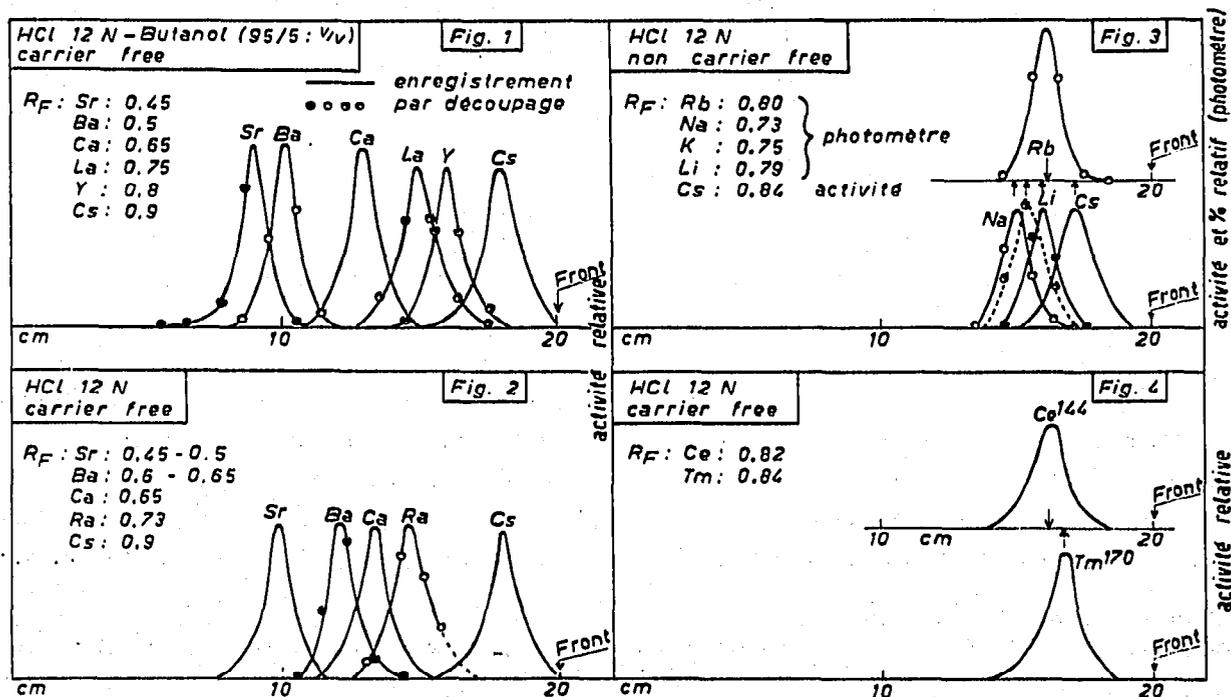
Nous avons signalé dans une publication antérieure<sup>7</sup> que  $^{140}\text{Ba}$  et  $^{90}\text{Sr}$  en quantités impondérables migrent ensemble ( $R_F = 0.5$ ) lorsqu'on utilise un éluant très riche en HCl  $12 N$  proposé dans la littérature (HCl  $12 N$ -butanol 95:5 en volume).

La séparation forcément partielle obtenue par les auteurs, qui travaillaient avec des quantités pondérables de substances, résultait uniquement de la très faible solubilité de  $\text{BaCl}_2$  dans l'éluant.

Nous avons remarqué que dans les mêmes conditions  $^{90}\text{Y}$  et  $^{140}\text{La}$  s'éluent respectivement à  $R_F = 0.8$  et  $0.75$ , ils sont inséparables entr'eux mais tous bien séparés de leurs parents radioactifs  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{140}\text{Ba}$ .  $^{45}\text{Ca}$  migre avec  $R_F = 0.65$  (Fig. 1).

Nous nous sommes demandé si dans un éluant aussi riche en acide chlorhydrique, la présence de butanol était bien indispensable pour obtenir une élution retardée par rapport au front du liquide.

Cela nous a amené à essayer l'élution avec HCl  $12 N$  seul. Nous avons opéré sur bandes de papier Whatman No. 1 (1 ou  $2.5 \times 20$  cm utile), en élution descendante



Figs. 1-4.

comme d'habitude<sup>7</sup>. Il est à noter que le papier devient fragile et difficile à manipuler, même après séchage.

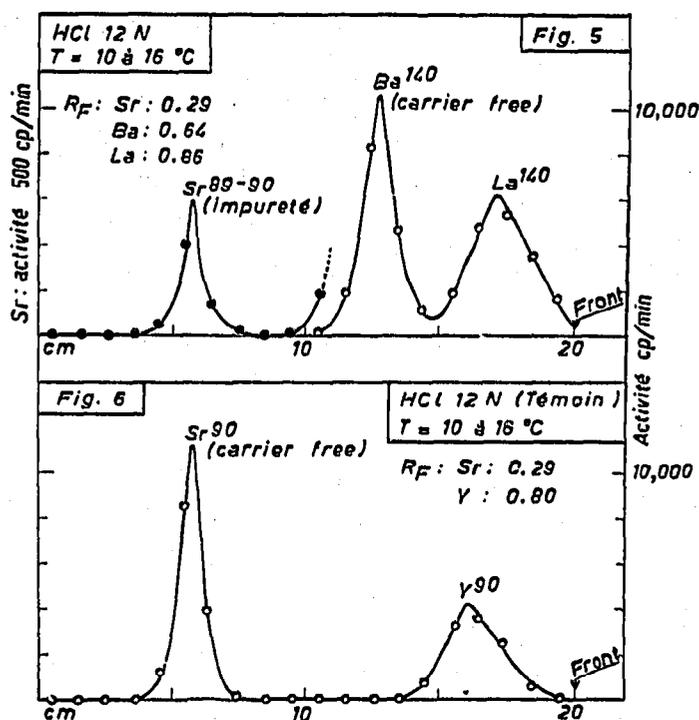
Avec HCl 12 N, et des doses traceurs nous avons obtenu les  $R_F$  suivants: (Figs. 2 et 4).

Cs <sup>+</sup> 0.85-0.90	Ca <sup>+2</sup> 0.65	Y <sup>+3</sup> 0.75-0.9
	Sr <sup>+2</sup> 0.45-0.50	La <sup>+3</sup> 0.75-0.9
	Ba <sup>+2</sup> 0.6-0.65	Ce <sup>+3</sup> 0.82
	Ra <sup>+2</sup> 0.73	Tm <sup>+3</sup> 0.84

Certes, d'une expérience à l'autre, on peut obtenir des différences de  $R_F$  (10%) mais les valeurs relatives restent les mêmes\*.

Nous avons de même essayé l'élution de quantités pondérables de Li, Na, K, Rb et Cs; les quatre premiers étant détectés au spectrophotomètre de flamme et Cs par l'activité de <sup>137</sup>Cs ajouté comme traceur (Fig. 3).

Dans un essai particulier, les  $R_F$  obtenus s'échelonnent dans l'ordre suivant



Figs. 5 et 6.

(Fig. 3): Na (0.73) < K (0.75) < Li et Rb (0.79 et 0.80) < Cs (0.84); les différences de  $R_F$  sont faibles (environ 15% de Cs à Na), mais réelles; pour s'en assurer, il suffit d'éluer simultanément sur la même bande. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par MILLER ET MAGEE<sup>15</sup> dans la séparation K-Rb-Cs au moyen de mélanges contenant environ 50% en volume de HCl 12 N et 50% de méthanol additionnés de

\* A la température ambiante de 24-28°, les pics de La et Y sont anormalement étalés<sup>21</sup> et parfois dédoublés mais il semble que l'élution de Y est plus rapide que celle de La (ordre normal). A température plus basse (10 à 16°), l'ordre d'élution paraît renversé ( $R_F$  La >  $R_F$  Y) et Sr recule jusqu'à 0.3 (Figs. 5 et 6) et est bien séparé de Ba. Un contrôle rigoureux de la température, de préférence en dessous de la normale, est nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles.

diverses cétones; ils obtiennent des  $R_F$  croissants dans l'ordre:  $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  et  $\text{Li}$ .

En conclusion, mis à part  $\text{Li}$  et  $\text{Ca}$ , on observe donc une inversion dans l'ordre d'éluion par rapport à ce qui avait été trouvé pour le méthanol.

#### DISCUSSION

Puisque l'éluion avec l'eau acidulée par  $\text{HCl } 12 N$ ,<sup>16</sup> donne des  $R_F$  voisins de 1, quel est le frein qui, dans l'éluion avec  $\text{HCl } 12 N$ , provoque une rétention qui est particulièrement importante pour les alcalino-terreux? Par ailleurs, comment expliquer l'ordre d'éluion dans chaque famille?

*Alcalins*: rétention moyenne dans l'ordre d'importance croissante:  $\text{Cs}$ ,  $\text{Li}$  et  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ .

*Alcalino-terreux*: rétention importante spécialement pour  $\text{Sr}$ ; l'ordre d'importance croissant est:  $\text{Ra}$ ,  $\text{Ca}$ , et  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ .

*Terres rares*: Légère rétention; ordre d'importance croissant apparemment inchangé par rapport à l'ordre habituel d'éluion sur résines ou cellulose, caractérisé par:  $\text{Tm} < \text{Ce}$ .

A première vue, une rétention aussi importante peut paraître surprenante, d'autant plus qu'elle se fait sentir de manière spéciale pour les alcalino-terreux; le mécanisme paraît être différent de ceux habituellement invoqués, en effet:

(a) Un mécanisme basé sur l'échange d'ions avec la cellulose seulement est hors de question, car ses rares groupements  $-\text{COOH}$  ont un caractère acide faible et dans ce cas d'ailleurs, les trivalents devraient s'éluier en dernier lieu<sup>24</sup>.

(b) Un partage du type liquide-liquide auquel on pourrait songer étant donné l'étroitesse relative des pics, est de même difficile à comprendre dans une éluion avec  $\text{HCl } 12 N$ .

(c) Il n'y a pas non plus de relation directe entre la vitesse d'éluion et la solubilité dans l'éluant puisque  $\text{Ba}^{+2}$  s'éluie plus vite que  $\text{Sr}^{+2}$  alors que seul  $\text{BaCl}_2$  est très peu soluble dans  $\text{HCl } 12 N$  (1/20,000 en poids).

(d) Un mécanisme basé uniquement sur l'adsorption des ions sur la cellulose<sup>23</sup> ne semble pas être suffisant pour expliquer tous les phénomènes observés; il faudrait en effet s'attendre dans ce cas à voir les trivalents s'éluier moins vite que les bivalents et l'ordre d'éluion dans chaque famille devrait être celui des rayons hydratés décroissants.

(e) La migration relativement rapide des terres rares ne peut être attribuée à la formation de complexes chlorhydriques chargés négativement car pas plus que les alcalino-terreux et les alcalins, elles ne sont retenues sur les échangeurs anioniques<sup>4</sup>. On a cependant mis en évidence l'existence de complexes chlorhydriques positifs<sup>17</sup>.

Il est utile de signaler cependant que des inversions dans l'ordre d'éluion, assez semblables à celles décrites ci-dessus, ont également été observées par d'autres auteurs, précisément dans l'éluion sur résines de ces mêmes éléments avec l'acide chlorhydrique concentré ( $> 9 N$ ). DIAMOND et coll.<sup>18, 19</sup> mesurant les coefficients de partage

de toute une série d'éléments (Na, Cs, alcalino-terreux, terres rares et transuraniens) entre l'acide chlorhydrique de concentration variable et une résine cationique, constatent que:

(a) Aux concentrations en acide chlorhydrique inférieures à 5-6 *N*, les coefficients de distribution ( $K_d$ ) décroissent de manière monotone avec l'augmentation de la concentration de l'acide (effets de masse). Les courbes sont à peu près parallèles pour les éléments d'une même famille.

(b) Aux concentrations supérieures à 7 *N*, les  $K_d$  d'un certain nombre de ces éléments notamment ceux de Na, Cs, Sr et, dans une moindre mesure, ceux des terres rares se remettent à croître rapidement d'autant plus vite que le rayon de l'ion hydraté est grand; il en résulte au delà de 12 *N* un renversement complet de l'ordre normal d'élution des alcalino-terreux et des alcalins représentée par Cs et Na. L'ordre d'élution des terres rares reste par contre inchangé.

Comme le postulent les auteurs, un des principaux facteurs responsables de ces phénomènes est, à n'en pas douter, la déshydratation progressive des ions par l'acide concentré. Il faut se rappeler, en effet, que dans HCl 12 *N*, il y a seulement 3.6 mûles d'eau pour 1 mûle d'acide et la tension de vapeur indique que HCl 12 *N* est loin d'être hydraté à saturation. Dans ces conditions les ions étrangers, les polyvalents en premier lieu, vont entrer en compétition pour l'eau avec les ions  $H^+$  et de ce fait perdront une partie, voire la totalité, de l'eau d'hydratation qu'ils possèdent normalement en solution. Comme la fixation sur la résine est de nature essentiellement électrostatique, elle augmente avec la charge et elle diminue avec le rayon ionique effectif en solution; on comprend alors que la déshydratation des ions qui se marque au delà de  $[HCl] = 6$  à 7 *N*, puisse provoquer une augmentation du  $K_d$  et finalement un renversement dans les ordres d'élution qui deviennent: Ra, Ba, Sr, Ca et Cs, Rb, K, Na, Li c'est à dire l'ordre des rayons ioniques cristallins décroissants. On sait en effet que dans une même famille, les rayons ioniques cristallins croissent avec le nombre atomique tandis que ceux des ions hydratés décroissent.

On comprend mieux dès lors que, si c'est l'adsorption qui est le facteur prédominant sur cellulose, on puisse observer des phénomènes similaires de rétention allant jusqu'à un renversement de l'ordre d'élution des ions lorsque ceux-ci sont suffisamment déshydratés.

Le fait que sur bande de papier,  $Li^+$  et  $Ca^{+2}$  occupent des positions spéciales est vraisemblablement dû à la petite dimension et à l'énergie d'hydratation élevée de ces ions qui ne sont pas encore complètement déshydratés dans nos conditions de travail. Ce sont précisément des cations qui peuvent remplacer les ions  $H^+$  comme relargants dans certaines extractions de sels par des solvants organiques<sup>20</sup>.

#### REMARQUE SUR LA LARGEUR DES PICS D'ÉLUTION

Dans l'élution du  $^{137}Cs$  par le phénol<sup>5</sup>, le pic est relativement étroit; on peut calculer, d'après la théorie de MARTIN ET SYNGE, que la "hauteur équivalente à un plateau théorique" est, sans même tenir compte de la dimension non négligeable de la tache

d'origine, de l'ordre de 0.01 à 0.05 cm; une colonne de 8 cm de haut est bien suffisante pour obtenir une excellente séparation Cs-Rb, malgré un rapport des vitesses d'élution (Cs/Rb) légèrement inférieur à 2.<sup>5</sup>

Par contre, les pics obtenus avec les éluants à base de méthanol pauvre en eau sont beaucoup plus larges; il faut une colonne de 40 cm de long et un rapport des  $R_F$  (Sr/Ba) de 3 au moins pour obtenir une séparation Ba-Sr quantitative.

Sur bandes de papier, les pics de  $^{140}\text{Ba}$  ( $R_F = 0.07$ ) et  $^{90}\text{Sr}$  ( $R_F = 0.25$ ), élués par le mélange méthanol-HCl 12 N (100:5, v/v)<sup>7</sup>, bien que symétriques et en forme de cloches, sont beaucoup plus larges que celui de  $^{137}\text{Cs}$  élué au phénol malgré le  $R_F$  plus élevé de ce dernier (0.5). La hauteur équivalente à un plateau théorique est de l'ordre de 0.5 cm cette fois, soit de 10 à 50 fois celle de l'élution au phénol.

Il y a là encore une indication, pour les éluations au méthanol, d'un mécanisme différent de celui d'un partage liquide-liquide.

Nous ajouterons que l'addition de quantités croissantes d'eau aux éluants à base de méthanol non seulement accélère l'élution mais souvent rétrécit les pics, ce qui ne s'expliquerait pas par un mécanisme de chromatographie de partition.

On doit admettre qu'il y a une augmentation du nombre de plateaux avec la teneur en eau de l'éluant et, comme celle-ci s'accompagne d'une augmentation de l'hydratation de la cellulose, il semble logique d'admettre que la surface nécessaire à la formation de l'équivalent d'un plateau se développe en profondeur, à l'intérieur des fibres dont une part de plus en plus grande participe à la formation de la phase fixe.

#### CONCLUSIONS

Bien que pour la séparation des alcalins sur cellulose par le phénol, le processus soit incontestablement du type partage liquide-liquide, il nous semble que les éluations par le méthanol (éluant entièrement miscible à l'eau) sont à rattacher plutôt à la chromatographie d'adsorption, avec cette particularité que le siège du phénomène ne semble pas limité à la surface des fibres de cellulose mais qu'il s'étend à une profondeur variable avec la teneur en eau de l'éluant. Il est probable qu'il en est de même avec les autres alcools entièrement miscibles à l'eau.

Pour les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares examinés, le rayon de l'ion solvaté, fixé par la teneur en eau ou en méthanol, est un facteur important.

Lorsqu'on élue par HCl 12 N exempt de tout solvant organique, on doit admettre l'influence de l'adsorption sur la cellulose et celui du rayon ionique solvaté pour comprendre les rétentions et les inversions de l'ordre normal d'élution de la plupart des ions considérés.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires pour les subsides qui ont été accordés et qui ont permis de mener à bonne fin ces recherches.

## RÉSUMÉ

Certains résultats caractéristiques obtenus pour des séparations inorganiques sur cellulose (alcalins, alcalino-terreux et terres rares) sont discutés du point de vue du mécanisme.

Alors que l'élution des alcalins sur cellulose au moyen du phénol équilibré avec HCl 2 *N* s'avère incontestablement être du type partition entre deux phases liquides, les séparations au moyen de solvants à base de méthanol doivent plutôt être rattachés à la chromatographie d'adsorption.

Dans ce dernier cas, il apparaît que ce sont le plus souvent les molécules "d'eau libre" de l'éluant qui jouent le rôle d'agent moteur. Cette hypothèse permet de comprendre qualitativement l'action rétensive due à l'addition d'acides à l'éluant: les ions H<sup>+</sup> fixent l'eau libre.

De plus, pour l'élution par HCl 12 *N* pur, on observe des inversions dans ce qui est l'ordre habituel des éluations sur cellulose: celui des rayons ioniques hydratés décroissants.

Les rétentions et inversions avec HCl 12 *N* sont certainement dues à la déshydratation partielle des cations par les ions H<sup>+</sup> de l'acide.

Enfin, la largeur relativement grande des pics obtenus avec les éluants à base de méthanol est une indication supplémentaire en faveur d'un processus d'adsorption.

## SUMMARY

Some characteristic results of inorganic separations (alkalis, alkaline earths and rare earths) on cellulose are reviewed from the point of view of the elution mechanism.

It is shown that elution of alkalis adsorbed on cellulose by phenol equilibrated with 2 *N* HCl is undoubtedly due to partition between two liquid phases, whereas elution with methanolic eluants must to be considered as a process of adsorption chromatography.

The authors consider, that in the latter case the "free water" molecules of the eluant must be regarded as the migration "motor". This hypothesis provides an explanation for the retarding action of acids: the H<sup>+</sup> ions bind "free water" molecules.

Furthermore, on elution of the same cations adsorbed on cellulose with pure 12 *N* HCl an inversion of the normal order of elution (*i.e.* in the order of decreasing radius of the hydrated ions), is observed.

The inversion and the retarding action are undoubtedly due to the cation being dehydrated by the H<sup>+</sup> ions of the acid (increased adsorbability due to a smaller cationic radius).

Finally, the comparatively wide peaks obtained with methanolic eluants is a further indication that an adsorption process is involved.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. J. P. MARTIN ET R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, 35 (1941) 1358.
- 2 E. LEDERER ET M. LEDERER, *Chromatography*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1957.
- 3 D. E. CHALKLEY ET R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1718.
- 4 M. LEDERER, *Mikrochim. Acta*, (1956) 43.
- 5 J. FOUARGE ET G. DUYCKAERTS, *Anal. Chim. Acta*, 14 (1956) 527.
- 6 J. FOUARGE, *Thèse de doctorat*, Univ. de Liège, 1957.
- 7 J. FOUARGE, *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 231 et 342.
- 8 G. SOMMER, *Z. anal. Chem.*, 147 (1955) 241; 151 (1956) 336.
- 9 S. CHAKRABARTI ET D. S. BURMA, *Sci. and Culture (Calcutta)*, 16 (1951) 485.
- 10 F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD ET R. A. WELLS, *J. Chem. Soc.*, (1950) 516, 521.
- 11 S. KERTES, *Research Correspondence, Suppl. to Research (London)*, 9, No. 2 (1956) S 5.
- 12 TH. PAVLOPOULOS ET H. STREHLOW, *Z. physik. Chem.*, 202 (1954) 474.
- 13 L. TROOST ET E. PECHARD, *Traité élémentaire de chimie*, Masson, Paris, 1929, p. 687.
- 14 J. T. EDWARD, *Research Correspondence, Suppl. to Research (London)*, 9, No. 12 (1956) S 41.
- 15 CH. MILLER ET R. MAGEE, *J. Chem. Soc.*, (1951) 3183.
- 16 W. F. PICKERING, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 274.
- 17 R. E. CONNICK ET S. W. MAYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1176.
- 18 R. M. DIAMOND, K. STREET, JR. ET G. T. SEABORG, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1461.
- 19 R. M. DIAMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2978.
- 20 G. H. MORRISON ET H. FREISER, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
- 21 J. FOUARGE, Résultats non publiés.
- 22 L. HORNER, W. EMRICH ET A. KRISCHNER, *Z. Elektrochem.*, 56 (1952) 987.
- 23 P. H. HERMANS, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1949, p. 188.
- 24 J. B. SCHUTE, *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.*, 15 (1953) 1.

*J. Chromatog.*, 3 (1960) 48-57