

ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER DE QUELQUES IONS DE MÉTAUX DANS DES SOLUTIONS DE SULFATES

H. C. CHAKRABORTTY

Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris (France)

(Reçu le 31 mai 1960)

Un article récent publié par ce laboratoire¹ décrit des expériences d'électrophorèse sur les ions hexaquo-rhodium(III) et hexaquo-chrome(III) dans des solutions de sulfates. Alors que ces deux ions se déplacent comme des cations dans l'acide sulfurique dilué, ils semblent neutres ou légèrement anioniques dans des solutions suffisamment concentrées de sulfates alcalins (solutions environ molaires).

La comparaison de différents sulfates utilisés comme électrolytes montra que les sulfates alcalins produisent ce retard alors que le sulfate de magnésium et le sulfate de zinc, à la même normalité, permettent un mouvement cationique des ions hydratés du Cr(III) et du Rh(III).

HARMELIN ET DUVAL², dans de récentes recherches sur l'alun de chrome et de potassium conclurent d'études thermogravimétriques et aux infra-rouges que six des douze molécules d'eau de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ devaient être attribuées à un anion contenant aussi le Cr(III) et deux ions sulfate; ils proposent la formule $[\text{Cr}(\text{SO}_6\text{H}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{K} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Il semble ainsi que dans une solution de sulfate, il se produit une certaine association des anions sulfate et des cations trivalents tels que Rh(III) et Cr(III) sans perte des six molécules d'eau d'hydratation des ions métalliques comme on peut le mettre en évidence par la couleur et le spectre de ces solutions qui diffèrent considérablement de ceux, bien connus, des complexes sulfatés.

On peut trouver dans les manuels³ que les aluns peuvent se ranger parmi les complexes et la formation de paires d'ions entre anions polyvalents et cations polyvalents (par ex. sulfate et $\text{Co}(\text{NH}_3)^{3+}$) a été très étudiée.

Il nous a semblé intéressant d'étudier le mouvement des ions des métaux, en électrophorèse, dans des solutions de sulfates car peu de travaux semblent avoir été faits sur la chimie des solutions en milieu sulfate, à part quelques expériences d'échange d'ions de KRAUS ET NELSON⁴.

1. Comparaison du mouvement en électrophorèse de Al(III), Cr(III) et Fe(III) dans des solutions de divers sulfates

Nous nous occupons principalement, dans cette étude, des cations trivalents (tels que Cr, Fe, et Al) qui forment des aluns. Dans des expériences comparatives, il fut nécessaire de faire une distinction entre les électrolytes de molarité identique et les

électrolytes de conductivité identique, parce que les conductivités du sulfate de magnésium et du sulfate de potassium diffèrent considérablement. Le sulfate de magnésium conduisant beaucoup moins que K_2SO_4 .

Dans l'article de SHUKLA ET LEDERER¹ des solutions équimolaires furent comparées et, effectivement, des différences furent trouvées entre les sulfates alcalins et le sulfate de magnésium et le sulfate de zinc.

Cependant, si on utilise des solutions de même conductivité comme électrolyte, le mouvement par électrophorèse des ions Fe(III), Cr(III) et Al(III) est le même dans les différents sulfates. Des résultats caractéristiques sont donnés au Tableau I.

TABLEAU I
MOUVEMENT EN ÉLECTROPHORÈSE DE Al(III), Cr(III), ET Fe(III)
DANS DES SOLUTIONS DE DIFFÉRENTS SULFATES

360 V (voltage initial) pendant une heure. Électrolytes: toutes les solutions furent préparées par dissolution d'une quantité suffisante du sel dans H_2SO_4 *N/10* pour avoir une solution ayant une conductivité de $9.3 \cdot 10^{-2}$ mho/cm, à l'exception de l'acide sulfurique préparé *1 N*. La conductivité de $9.3 \cdot 10^{-2}$ mho/cm correspond à Na_2SO_4 *M/2* contenant assez de H_2SO_4 pour avoir une concentration en ions H^+ de *N/10*.

Électrolyte	Mouvement en mm de				
	CrO_4^{2-}	$Cu(II)$	$Al(III)$	$Fe(III)$	$Cr(III)$
Na_2SO_4	—66	14	5	—14	3
K_2SO_4	—66	22	6	—12	12
$(NH_4)_2SO_4$	—70	16	5	—15	4
$MgSO_4$	—49	13	6	—8	4
$CuSO_4$	—58			—14	5
H_2SO_4 <i>N</i>	—50	40	28	9	38

Toutes les solutions de sulfates sont amenées à pH 1 par addition de H_2SO_4 pour éviter l'hydrolyse.

Dans H_2SO_4 *N*, utilisé comme électrolyte, les cations trivalents migrent plutôt rapidement et se comportent comme des cations. Ici, évidemment, la concentration en SO_4^{2-} est très basse, la plupart du H_2SO_4 se dissociant seulement en HSO_4^- .

Pour corriger les différences possibles dans le déplacement électroosmotique, on a fait migrer parallèlement aux substances examinées les spots de CrO_4^{2-} et $Cu(II)$, sur toutes les feuilles. La technique de la plaque de verre⁵ utilisant des plaques de 32.4 cm × 8 cm fut tout le temps utilisée.

Il est intéressant de noter que Fe(III) a une tendance plus forte à se complexer avec les sulfates que Al(III) ou Cr(III) (comme KRAUS l'a aussi observé sur les résines échangeuses d'ions) et que tous trois, ils se déplacent plus lentement que Cu(II).

Aucune interprétation de l'association des cations trivalents et des sulfates n'est préférable à l'autre (effet Debye-Hückel ou complexation); il est évident que ces ions trivalents forment des particules de très faible mobilité.

Nous aimerons faire quelques remarques spéculatives sur le genre de liaison qui peut se produire. Les ions sulfate sont hydratés dans de nombreux composés solides. Par suite, il est possible que le même genre de liaison (liaison hydrogène) relie l'ion sulfate à une molécule d'eau d'hydratation du complexe métallique trivalent.

Une liaison de ce type serait favorisée par la charge électrostatique du cation hydraté. Les particules les plus stables seraient naturellement celles ayant la charge totale la plus basse, telles que $[M(H_2O)_6SO_4]^+$ ou $[M(H_2O)_6(SO_4)_2]^-$. Cette dernière se formerait de préférence en présence de fortes concentrations de sulfates et semble être la particule dont les sels alcalins forment les séries connues sous le nom d'alun. En accord avec ce schéma, les aluns ne se formeraient pas si l'autre métal dans la formule $M(I) \cdot M(III)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ a aussi tendance à s'associer avec les ions sulfate. Les aluns ne peuvent également se former si l'eau d'hydratation n'est pas fortement liée au cation trivalent, car, à la concentration convenable en sulfate, les complexes sulfatés se formeraient de préférence.

2. Mouvement de plusieurs ions métalliques dans le sulfate de sodium $M/2$

Pour donner une image du comportement des cations trivalents par rapport aux autres ions métalliques en solution sulfate, nous avons examiné une série de sulfates de métaux dans le sulfate de sodium molaire utilisé comme électrolyte (pH amené à 1 par H_2SO_4 et la force exacte ajustée à une conductivité de $9.3 \cdot 10^{-2}$ mho/cm). $Ag(I)$ et $Tl(I)$ se meuvent beaucoup plus vite que les cations bivalents. Les métaux de transition bivalents tels que $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$ se meuvent plus vite que les cations trivalents, mais pas aussi vite que $Mg(II)$. On note un faible mouvement pour $Ga(III)$, $In(III)$, $Cr(III)$, $Al(III)$, $V(IV)$ et $Ge(IV)$. Les terres rares se meuvent légèrement comme des cations. Des séparations définies sont obtenues avec le mélange Sc (anion), La et Y comme le montre la Fig. 1. On observe un com-

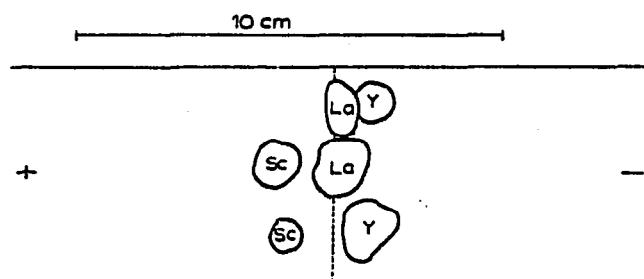


Fig. 1: Séparation de mélanges de La-Y, Sc-La et Sc-Y par Na_2SO_4 $M/2-H_2SO_4$ $N/10$ comme électrolyte sous 360 V pendant une heure. Les terres rares se déplacent à la même vitesse que La. Réactif: 8-hydroxyquinoline en solution alcoolique ammoniacale.

portement anionique pour UO_2^{2+} , $Th(IV)$, $Mo(VI)$, $Ti(IV)$, $Bi(III)$. $Co(NH_3)_6^{3+}$ se déplace un peu plus lentement que $Co(II)$.

Le Tableau II montre le mouvement des ions métalliques pendant une heure sous un potentiel de 360 V. Pour corriger les effets d'adsorption possibles sur le papier, tous les ions métalliques furent aussi chromatographiés en utilisant l'électrolyte

comme solvant. Comme le montre le Tableau III, seuls quelques ions s'adsorbent; la plupart se déplacent sur le front du liquide.

TABLEAU II

MOUVEMENT D'IONS MÉTALLIQUES DANS Na_2SO_4 $M/2$

pH 1 par H_2SO_4 , conductivité $9.3 \cdot 10^{-2}$ mho/cm; une heure sous 360 V. En raison de l'électro-osmose et de l'évaporation, le mouvement varie un peu d'une expérience à l'autre. Les valeurs données ici sont celles de plusieurs ions métalliques testés ensemble sur la même feuille pour éviter ces erreurs.

<i>Ion métallique</i>	<i>Longueur du déplacement en mm</i>	<i>Ion métallique</i>	<i>Longueur du déplacement en mm</i>
Ag(I)	39*	In(III)	-14
Tl(I)	50	Ga(III)	-6
Fe(III)	21	Bi(III)	-12
Co(II)	22	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	12
Ni(II)	21	Sc(III)	-14
Zn(II)	23	Y(III)	9
Cd(II)	19	La(III)	-6
Cu(II)	23	Th(IV)	-30
Mn(II)	13	Zr(IV)	-19***
Mg(II)	26	Ti(IV)	-24
Be(II)	7**	V(IV)	-11
Pb(II)	0**	Ge(IV)	-4
Hg(II)	0	CrO_4^{2-}	-70
Fe(III)	-9	MoO_4^{2-}	-30
Al(III)	9	UO_2^{2+}	-44
Cr(III)	4		

* Avec une comète due aux traces de Cl du papier.

** Précipité.

*** Hf est légèrement plus lent.

TABLEAU III

VALEURS DES R_F DES CATIONS MÉTALLIQUES

Technique ascendante avec Na_2SO_4 $M/2$ (pH 1) sur papier Whatman No. 1. Les autres électrolytes du Tableau I donnent essentiellement les mêmes résultats.

<i>Ion métallique</i>	<i>Valeur de R_F</i>	<i>Ion métallique</i>	<i>Valeur de R_F</i>
Fe(III)	0.95	Al(III)	0.96
Co(II)	0.94	Ga(III)	0.87
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	0.98	In(III)	0.88
Ni(II)	0.95	Tl(I)	0.82
Cr(III)	0.92	Ti(IV)	0.95
CrO_4^{2-}	0.57, 0.89	Zr(IV)	0.91
MoO_4^{2-}	0.51, 0.88	Hf(IV)	0.90
Th(IV)	0.95	V(IV)	0.97
UO_2^{2+}	0.96	Bi(III)	0.82
Be(II)	0.95	Sm(III)	0.94
Mg(II)	0.96	Eu(III)	0.97
Mn(II)	0.88	Gd(III)	0.97
Zn(II)	0.91	Dy(III)	0.98
Cd(II)	0.92	Ge(IV)	0.87
Cu(II)	0.91	Sn(IV)	0.70
Sc(III)	0.96	Pb(II)	0
Y(III)	0.97	Hg(II)	0.89
La(III)	comète	Ag(I)	comète

Si nous groupons les cations suivant leur mobilité, nous avons dans l'ordre: les cations monovalents (les plus rapides) puis les cations bivalents, puis les cations tri- et tétravalents. Ainsi l'interaction entre sulfate et cations métalliques inverse complètement l'ordre trouvé pour les sels ionisés à dilution infinie.

Il y a plusieurs séparations intéressantes qui peuvent être effectuées en utilisant le sulfate de sodium comme électrolyte. Quelques unes ont été confirmées en faisant l'électrophorèse de mélanges convenables d'ions de métaux (à concentration approximativement égales). Des résultats types sont donnés à la Fig. 2.

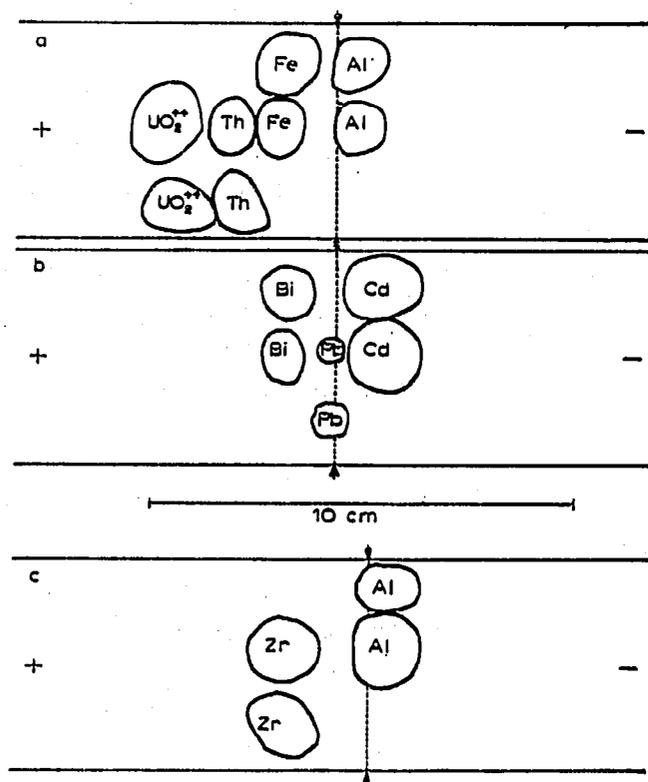


Fig. 2. Plusieurs séparations de mélanges par Na_2SO_4 $M/2$ - H_2SO_4 $N/10$ comme électrolyte sous 360 V pendant une heure. (a) Fe-Al, UO_2 -Th-Fe-Al et UO_2 -Th sur la même bande de papier. Les taches furent révélés par la 8-hydroxyquinoline en solution alcoolique ammoniacale. (b) Bi-Cd, Bi-Pb-Cd et Pb sur la même bande de papier. Réactif comme pour (a). (c) Al, Al-Zr et Zr sur la même bande de papier. Réactif comme pour (a).

RÉSUMÉ

L'électrophorèse sur papier de quelques ions métalliques dans des solutions de sulfates a été étudiée. L'ordre de mouvement en sulfate $M/2$ est pratiquement l'inverse de l'ordre de leur charges.

SUMMARY

The paper electrophoresis of some metal ions in sulphate solutions was studied. The order of movement in $M/2$ sulphate was practically the reverse of that of the charges.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ S. K. SHUKLA ET M. LEDERER, *J. Less-Common Metals*, 1 (1959) 255.
- ² M. HARMELIN ET C. DUVAL, *Compt. rend.*, 246 (1958) 1123.
- ³ A. J. MEE, *Physical Chemistry*, W. Heinemann, London, 1940, p. 603.
- ⁴ K. A. KRAUS ET F. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3273.
- ⁵ M. LEDERER ET F. L. WARD, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 355.