

# CHROMATOGRAPHIE PAR ADSORPTION SUR PAPIER

## V. SUR LES COMPLEXES DU RHÉNIUM ET DU TECHNÉTIUM AVEC LA THIOURÉE

T. J. BECKMANN\* ET M. LEDERER\*\*

*Institut du Radium, Laboratoire Curie, Paris (France)*

(Reçu le 27 août 1960)

Nous avons récemment étudié la chromatographie par adsorption sur papier de quelques complexes avec la thiourée<sup>1</sup> et nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étendre ces études aux complexes formés avec le rhénium et le technétium.

Les références sur de tels complexes sont fort rares; RYABCHIKOV ET LAZAREV<sup>2</sup> ont mentionné un composé jaune du rhénium, JASIM et ses collaborateurs<sup>3</sup> ont, pour leur part, décrit un composé orange du technétium.

Ces deux complexes présentent un certain nombre de points communs: même valeur de  $R_F$  en chromatographie de partage ou d'adsorption, spectres relativement similaires, valences apparemment identiques. Ceci semble en contradiction avec les observations de JASIM *et al.*<sup>3</sup> qui ne purent obtenir le complexe Tc-thiourée qu'à partir de  $TcO_4^-$ . D'autre part les complexes formés par le rhénium ou le technétium sont stables et peuvent être chromatographiés avec des solvants ne contenant pas de thiourée, ce qui est assez inattendu, RYABCHIKOV ET LAZAREV<sup>2</sup> ayant bien noté que le complexe du rhénium n'obéit pas à la loi de Beer.

La présente étude avait donc pour but de clarifier ces quelques points. Nous avons utilisé dans nos travaux la spectrophotométrie, la potentiométrie et la chromatographie par adsorption sur papier. Les résultats obtenus nous permettent de présenter une méthode rapide de séparation du Re et du Tc, méthode dont le besoin a été encore souligné récemment<sup>4</sup>. Les techniques utilisées auparavant en électrophorèse et chromatographie sur papier se révèlent plus lentes et plus difficiles à appliquer pour des macroquantités<sup>5</sup>.

### EXPÉRIENCES

#### *Les complexes Re-thiourée*

RYABCHIKOV ET LAZAREV<sup>2</sup> ont obtenu leurs complexes par mélange de thiourée, de perrhéate, et de chlorure stanneux en solution chlorhydrique. Ils ont suivi la réaction par photométrie. Ils ont obtenu un maximum d'intensité de coloration pour un rapport molaire perrhéate/chlorure stanneux de 1:1, c'est-à-dire une réduction affectant deux électrons et ils ont conclu que le composé formé devait être pentavalent;

\* Adresse actuelle: Department of Agriculture and Stock, Brisbane, Queensland, Australia.

\*\* Adresse actuelle: Istituto di chimica, Roma, Italia.

de plus selon eux, le développement total de la couleur ne peut être atteint qu'après 30 minutes d'attente au moins. Enfin ils ont noté que la loi de Beer n'est pas applicable pour la couleur obtenue mais que les déterminations colorimétriques de microquantités avec des courbes étalons donnent des résultats bien reproductibles. Ils ont également noté l'influence de la température et de la concentration en HCl.

Nous avons mélangé qualitativement dans nos expériences préliminaires perrhénate,  $\text{SnCl}_2$  et thiourée excès; nous avons observé le développement d'une coloration pourpre évoluant progressivement au brun. Les chromatogrammes de ces solutions réalisées avec HCl 2 *N* comme solvant, donnaient généralement trois bandes bien distinctes: le perrhénate, un composé pourpre et un composé jaune intense. Les trois composés réagissent avec un mélange  $\text{SnCl}_2$ -KCNS en donnant des taches rouge-brun.

CROUTHAMEL<sup>6</sup> a étudié des complexes à peu près identiques formés entre Tc et thiocyanate; il a observé un composé rouge de Tc(V) et un composé jaune de Tc(IV).

Nous avons réalisé deux séries d'expériences afin de déterminer les états de valence des différents complexes du rhénium avec la thiourée:

1. Par titrage potentiométrique. Les réactions sont trop lentes pour pouvoir être concluantes. La Fig. 1 montre la courbe de titrage obtenue en espaçant de 30

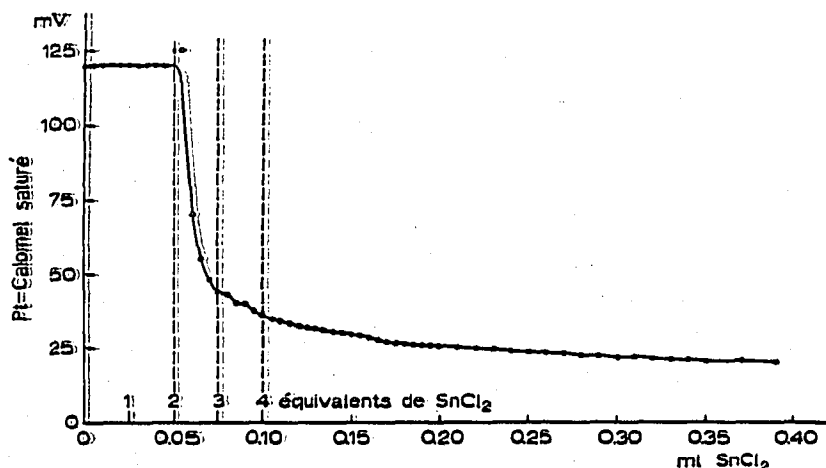


Fig. 1. Titrage de 0,1 mmoles de perrhénate-20 mg thiourée dans 2 ml de HCl 2 *N* avec *M*/2  $\text{SnCl}_2$  (précisément  $M/2 \times 0,94$ ) (dans HCl 2 *N*). Électrode: Pt/calomel saturé.

secondes deux additions consécutives de réactif. La chute de potentiel n'a lieu qu'après addition de deux équivalents de réducteur, la stabilisation n'intervient qu'après addition de trois équivalents.

2. Par titrage avec analyse chromatographique après chaque addition du réactif. La solution a été obtenue par dissolution de 0,1 mmole de perrhénate dans 2 ml de HCl 2 *N* avec un large excès de thiourée (1 mmole = 76 mg). Le réactif est  $\text{SnCl}_2$  1 *N* (très exactement 0,94) dans le HCl 2 *N*. Nous avons ajouté le réactif par des quantités correspondant à 0,5, 1, 2, 3, et 4 équivalents et nous avons chromatographié après chaque addition des prélèvements de l'ordre de 0,01 ml.

La Fig. 2 montre les chromatogrammes révélés par pulvérisation sur le papier d'une solution chlorhydrique de  $\text{SnCl}_2$ -KCNS.

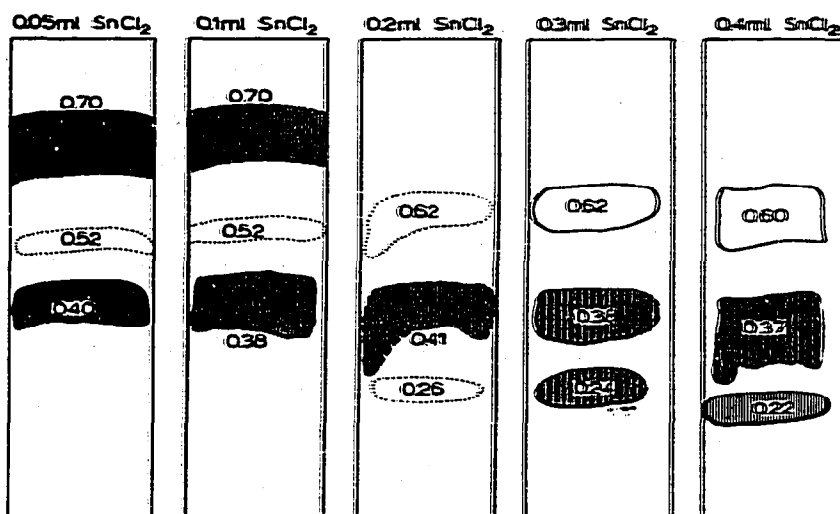


Fig. 2. Les chromatogrammes des mélanges d'une solution perrhénate-thiourée comme dans Fig. 1 avec 0,5, 1, 2, 3 et 4 équivalents de  $\text{SnCl}_2$  (dans  $\text{HCl}$  2 N).

La tache à  $R_F$  0.7 est due au perrhénate, elle ne disparaît qu'en présence de deux équivalents de  $\text{SnCl}_2$ . Le perrhénate est alors accompagné d'une faible tache ( $R_F$  0.52) et d'une tache pourpre ( $R_F$  0.41). La tache à  $R_F$  0.52 peut être du Re (VI) instable et peut être rapprochée de celle du Tc décrite par CROUTHAMEL<sup>6</sup>. Avec deux équivalents de réactif, la tache pourpre devient prépondérante; elle est accompagnée de deux taches secondaires, la première jaune à  $R_F$  0.26, la seconde incolore à  $R_F$  0.62. L'addition de 3 équivalents se traduit par un accroissement très net en intensité de la tache jaune au dépens de la tache pourpre avec persistance (à l'état de trace) de la substance incolore à  $R_F$  0.62.

Il ne reste pratiquement que le composé jaune après l'addition d'un quatrième équivalent de réactif, bien que persiste encore quelques faibles traces du composé incolore.

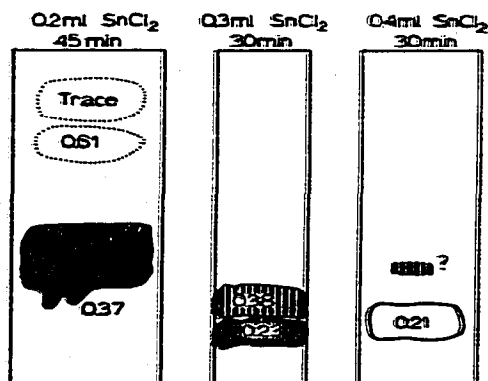


Fig. 3. Les chromatogrammes de mélanges de perrhénate-thiourée avec 2, 3 et 4 équivalents de  $\text{SnCl}_2$ , chromatographiés après un repos de 45, 30 et 30 minutes (respectivement).

La Fig. 3 montre les chromatogrammes réalisés avec des solutions contenant 2, 3 et 4 équivalents de réactif, ces solutions ont été laissées au repos pendant 30 minutes avant d'être chromatographiées. Avec 2 équivalents, le principal composé est pourpre,

avec 3 équivalents, le composé prédominant est jaune, avec un peu de complexe pourpre, enfin avec 4 équivalents l'ensemble est entièrement converti à des traces près en un complexe jaune. La tache incolore à  $R_F$  0.62 n'apparaît qu'après réduction totale de  $\text{ReO}_4^-$  et disparaît progressivement sauf en présence de quantités importantes de complexe pourpre. Il semble donc que ce soit une forme non-complexée de Re (V).

L'analyse chromatographique de mélanges en proportions variables de  $\text{ReO}_4^-$  et Sn (II) permet de conclure à la pentavalence du complexe pourpre et à la tétravalence du complexe jaune. Elle montre également toute la complexité de la réaction de réduction, celle-ci pouvant même mettre en jeu du Re (VI) et du Re (V) non-complexé.

L'attente de 30 minutes, dans nos conditions expérimentales, ne semble pas particulièrement efficace et n'a pas amené de réduction totale à la valence la plus basse en présence d'un excès de chlorure stanneux. Nous avons observé le même complexe pourpre pour des échantillons conservés pendant plusieurs jours. Nous avons également effectué un certain nombre d'expériences préliminaires afin d'étudier l'influence du chauffage. Un chauffage au bain-marie amène un certain nombre de complexes bruns entièrement différents de ceux observés à la température ambiante. La thiourée se décomposant à la chaleur, il est fort probable qu'il s'agit d'un mélange de complexes thio-, thiocyanato et thiouréiques.

#### *Les spectres des complexes Re-thiourée*

Une solution de complexe pourpre, absolument pure de toute autre forme colorée du rhénium, a été préparée par réduction partielle du perrhénate par chlorure stanneux (voir ci-dessus) et le tout dilué avec une solution HCl 0.5 N à 1 % de thiourée. La coloration disparaît avec la dilution en l'absence de thiourée.

La Fig. 4 montre le spectre de cette solution pourpre dont la coloration peut être quelque peu accentuée par addition d'une très faible quantité de  $\text{SnCl}_2$ , le pic à 520  $m\mu$  devient alors plus prononcé (Fig. 4b).

Le complexe jaune a été préparé par addition d'un excès de  $\text{SnCl}_2$  à une solution 2 N HCl de thiourée et de perrhénate. La séparation a été réalisée par chromatographie sur papier et l'élution avec une solution HCl 0.5 N à 1 % de thiourée.

La Fig. 5 montre des spectres obtenus à deux concentrations différentes. Ce complexe obéit à la loi de Beer (Fig. 6, longueur d'onde 390  $m\mu$ ).

#### *Les complexes Tc-thiourée*

JASIM *et al.*<sup>3</sup> ont obtenu un complexe orange par mélange de pertechnétate et de thiourée en milieu 2 N  $\text{HNO}_3$  et après un léger chauffage. Selon eux il est indispensable pour l'obtention du complexe que le technétium soit à l'état de pertechnétate.

Nous avons opéré de même<sup>3</sup> en partant d'une solution de 1 mg de pertechnétate fourni par le C.E.A.-Saclay. Le spectre observé est très proche de celui du complexe tétravalent Re-thiourée (voir Fig. 7). La chromatographie en milieu HCl aqueux sur papier Whatman No. 1 donne des valeurs de  $R_F$  presque identiques à celles obtenues avec le complexe jaune du rhénium à toutes concentrations chlorhydriques

(Fig. 8). Ces similitudes nous amènent tout naturellement à conclure que le technétium forme un complexe tétravalent avec la thiourée. Ceci n'est guère surprenant car la

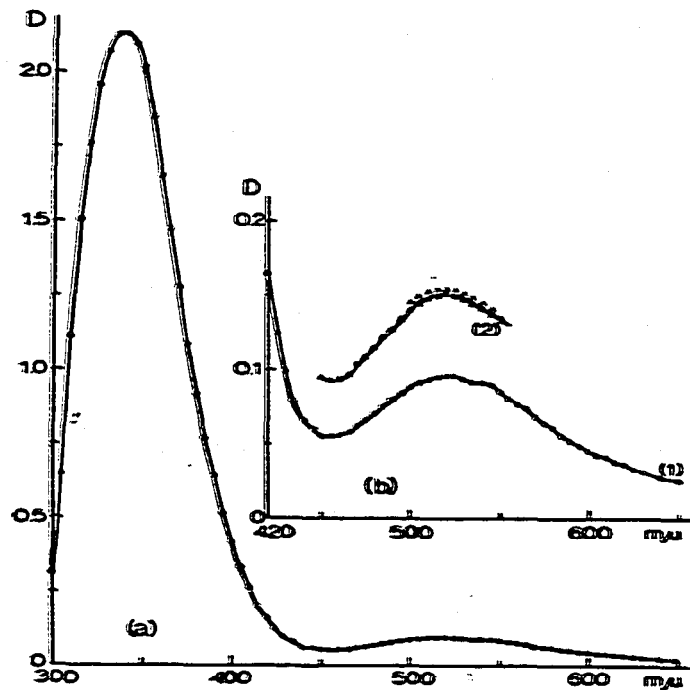
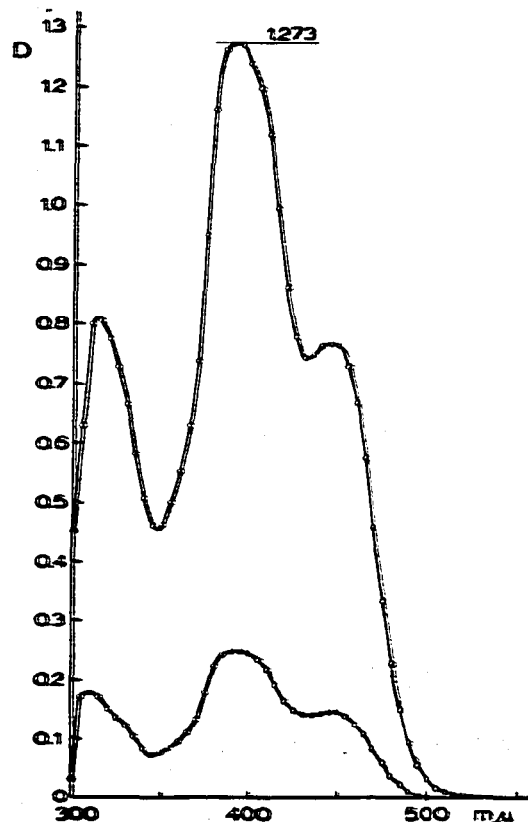


Fig. 4. Le spectre d'absorption du complexe pourpre rhénium-thiourée formé à partir de 0.97 mg de Re avec 4 mg de thiourée et une addition de 0.004 ml de  $\text{SnCl}_2$   $M/2$ . La solution a été diluée à 3.5 ml avec  $\text{HCl}$  0.5  $N$  contenant 1 % de thiourée. Fig. 4b (1) est le pic du spectre de Fig. 4a à une plus grande échelle. Fig. 4b (2) la solution avec une addition de 0.006 ml de  $\text{SnCl}_2$   $M/2$ . Spectrophotomètre: Unicam SP 500 avec les cellules en verre de 1 cm épaisseur.

Fig. 5. Le spectre d'absorption du complexe jaune du rhénium avec la thiourée dans  $\text{HCl}$  0.5  $N$  contenant 1 % de thiourée dans deux dilutions différents.



thiourée est un réducteur suffisamment puissant pour amener Cu (II) à la monovalence et le pertechnétate est plus facilement réduit que le perrhénate.

Nous pourrions également montrer que les solutions de Tc réduit par chauffage avec HCl conc. (GUERLIT<sup>7</sup>) donnent des complexes oranges à valeurs de  $R_F$  et à spectre identiques à ceux préparés à partir de  $TcO_4^-$  (Fig. 9).

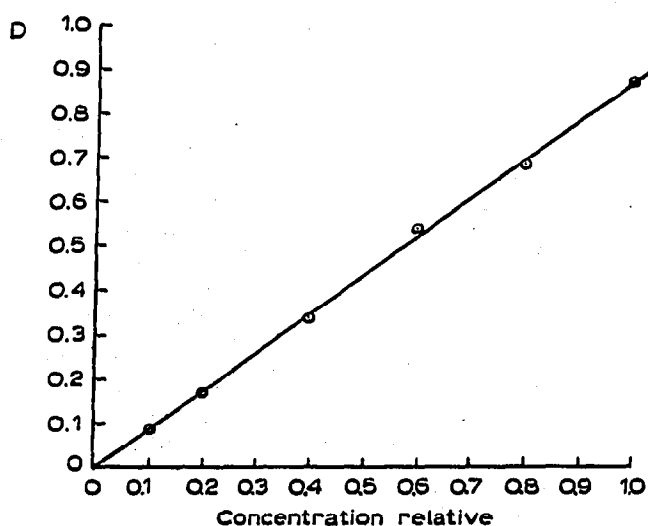


Fig. 6. Graphique de la densité optique contre la concentration (relative) (vérification de la loi de Beer). Substance: complexe jaune Re-thiourée. Longueur d'onde  $390 m\mu$ , ouverture de  $0.036 mm$ , cellule de verre d'une épaisseur de  $1 cm$ .

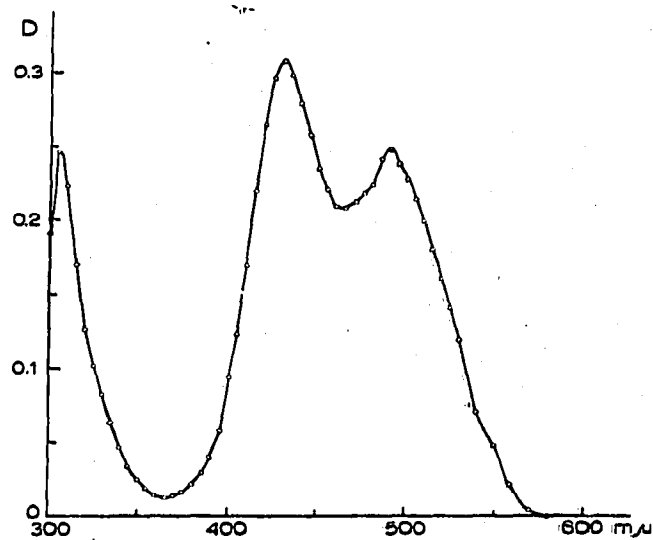


Fig. 7. Spectre d'absorption du complexe Tc-thiourée dans HCl  $0.5 N$  contenant  $1\%$  de thiourée. Conditions comme dans Fig. 4.

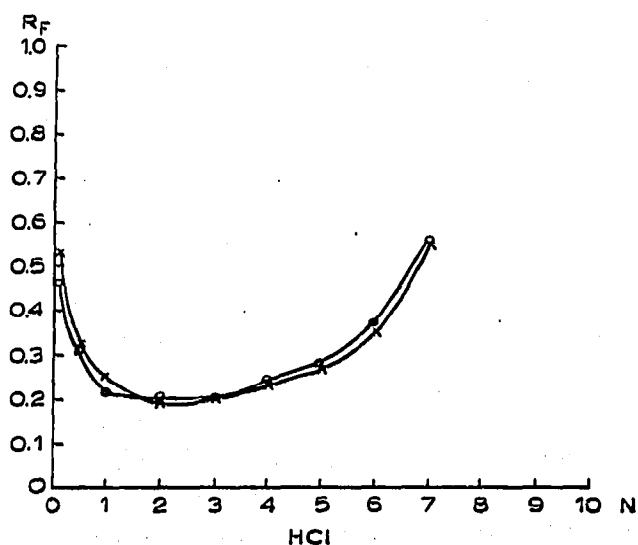


Fig. 8. Valeurs de  $R_F$  du complexe jaune de Re-thiourée et du complexe Tc-thiourée sur papier Whatman No. 1 avec comme solvant HCl aqueux.  $\times-\times$  Re;  $o-o$  Tc.

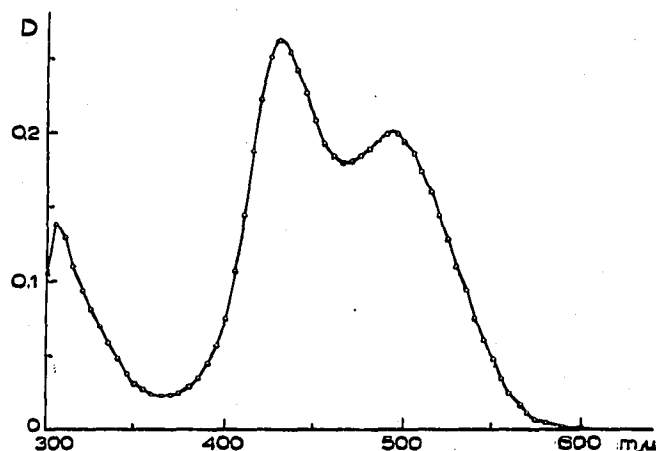


Fig. 9. Spectre d'absorption d'une solution de Tc (IV) (préparé par réduction avec HCl conc.) avec la thiourée dans HCl  $2 N$ .

*Séparation du rhénium et du technétium.*

JASIM *et al.*<sup>3</sup> ont noté que le perrhénate ne réagit pas à froid avec la thiourée en milieu nitrique, ni même avec un léger chauffage. Le perrhénate a un  $R_F$  de 0.7 en milieu 2 *N* chlorhydrique, celui du complexe Tc-thiourée étant de 0.2. Il en résulte que toutes les conditions d'une bonne et rapide séparation sont réunies à condition que le Re reste quantitativement à l'état heptavalent. On peut aussi obtenir une séparation totale même avec le rhénium partiellement réduit (Re(V)), le rhénium se trouvant sur plusieurs taches.

Nous avons voulu examiner le comportement du rhénium en solution nitrique en présence de  $TcO_4^-$  et de thiourée. Nous avons procédé aux expériences suivantes:

12 mg de Re sont dissous dans 2 ml environ de  $HNO_3$  conc. et chauffés jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses. La solution est alors diluée avec un égal volume d'eau. On prélève une partie de cette solution et on la dilue jusqu'à ce qu'elle soit environ *N* nitrique; on ajoute la thiourée (50 mg environ) et on laisse au repos toute la nuit. Cette solution ne change pas de couleur et la chromatographie opérée après 16 heures avec  $HCl$  2 *N* ne laisse apparaître qu'une seule bande d'acide perrhénique. De même un chauffage de 2 minutes au bain-marie ne modifie pas la coloration et la chromatographie ne révèle également que la seule forme  $ReO_4^-$ .

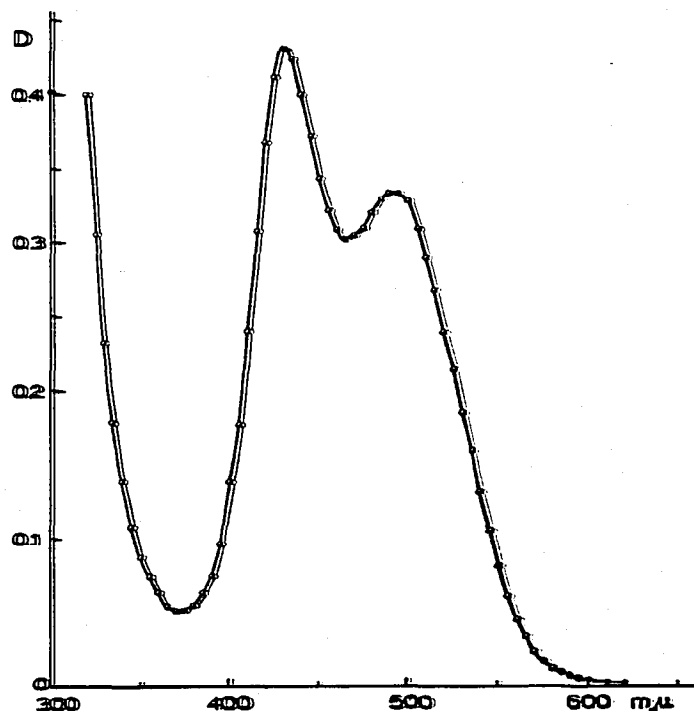


Fig. 10. Spectre d'absorption d'un mélange  $TcO_4^- - ReO_4^-$  dans  $HNO_3$  2 *N* avec une addition d'un excès de thiourée. Le spectre a été mesuré après une dilution avec 0.5 *N*  $HCl$  contenant 1 % de thiourée.

Nous avons également fait réagir l'acide perrhénique en milieu 6 *N*  $HNO_3$  avec du pertechnétate et un excès de thiourée et chauffage de 2 minutes environ au bain-marie. Nous avons obtenu une solution orangée dont la chromatographie avec

HCl 2 *N* donne une bande orange, lente, correspondant au complexe Tc-thiourée nettement distincte de la bande plus rapide de perrhénate (Fig. 11). Le spectre de la solution est identique au spectre du complexe pure du Tc avec la thiourée (Fig. 10).

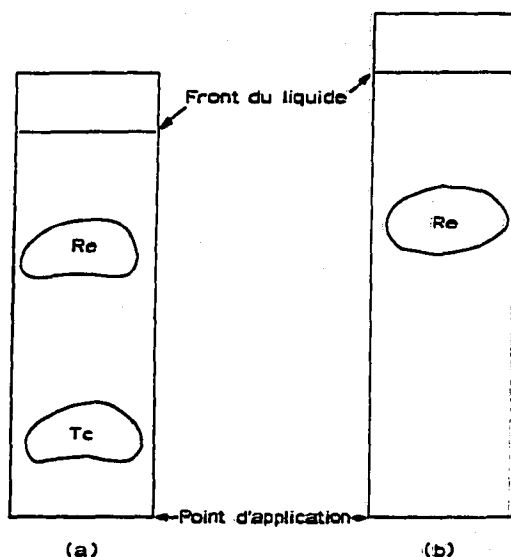


Fig. 11. (a) Un chromatogramme d'une mélange  $\text{TcO}_4^-$ - $\text{ReO}_4^-$  en  $\text{HNO}_3$  2 *N* avec un excès de thiourée, développé avec HCl 2 *N*. (b) Un chromatogramme de  $\text{ReO}_4^-$  seul mélangé avec la thiourée dans  $\text{HNO}_3$  2 *N* et laissé au repos pendant 16 heures.

#### Séparation du $^{99}\text{Tc}$ (5.9 h) de Mo, Re et Mn

Nous avons naturellement été amenés à observer le comportement du Tc en quantité traceur avec la thiourée. Nous l'avons étudié avec du  $^{99}\text{Tc}$  sans entraîneur, obtenu à Saclay par irradiation à la pile de molybdène. Des échantillons de  $^{99}\text{TcO}_4^-$  (sans entraîneur) ont été mélangés avec quelques cristaux de thiourée et quelques gouttes de HCl dilué, chauffés, puis déposés sur papier et chromatographiés. Le chromatogramme présente un pic d'activité dans la région de  $R_F$  0.2 et un autre très faible dans la région de  $R_F$  0.7. Ce dernier correspond à une période de 65 heures environ et est probablement dû à des traces de molybdène.

Nous avons également pu effectuer des séparations après avoir mélangé du  $^{99}\text{Tc}$ , le perrhénate (ou du molybdate ou encore des sels manganéux) puis ajouté la thiourée, ces différents éléments migrant avec un  $R_F$  de l'ordre de 0.7. Une réduction occasionnelle se traduit par deux bandes bien distinctes du pic de technétium. La Fig. 12 montre la répartition des activités sur les chromatogrammes.

#### La structure des complexes avec la thiourée

RYABCHIKOV ET LAZAREV<sup>2</sup> ont proposé la formule  $\text{ReO}_2[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Cl}$ . Il se sont appuyés:

(1) sur l'analyse du complexe insoluble de diphenylthiourée, d'où la détermination des pourcentages de Re et S;

(2) sur l'adsorption sur résine échangeuse de cation de la substance colorée.



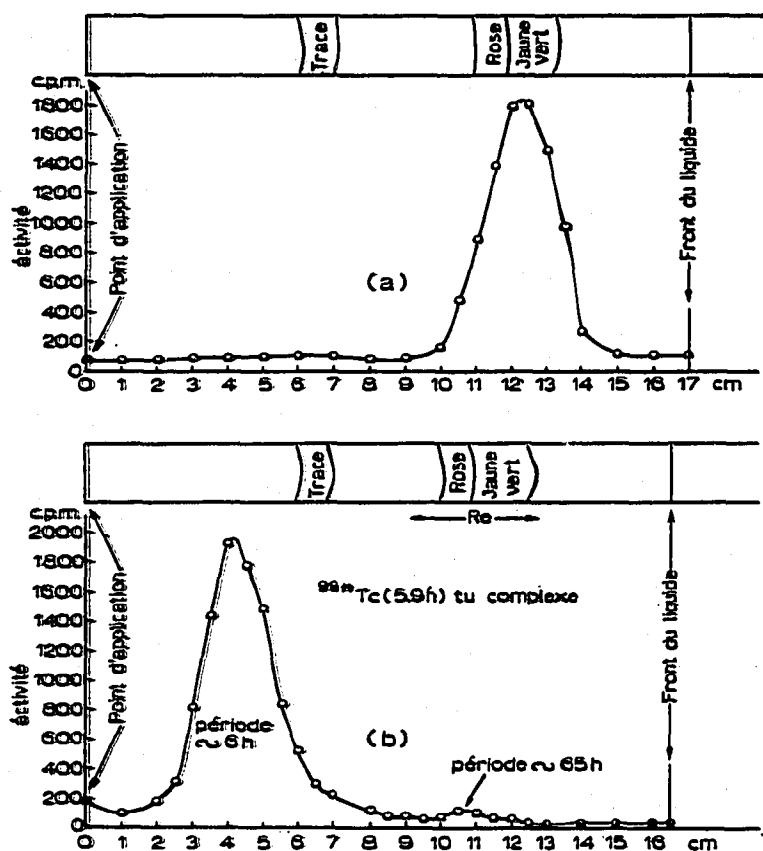


Fig. 12. Distribution de l'activité et des taches révélées avec  $\text{SnCl}_2\text{-KCNS}$ : (a) d'une solution de  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  (avec du Mo comme impureté) et (b) la même solution après addition de quelques mg de thiourée. L'endroit où se trouve le Re est indiqué sur la figure.

Nous avons pu montrer par électrophorèse sur papier (électrolyte 0.5 N HCl à 1 % de thiourée, tension 160 V, durée 1 h) que les complexes du rhénium et du technétium sont réellement tous cationiques. Par contre nous n'avons pas pu utiliser les valeurs de mobilité pour estimer les charges car l'adsorption sur le papier est relativement forte. Nos travaux nous ont toutefois permis de conclure à la valence 4 pour les complexes stables du Re et du Tc et, de ce fait, la formule de RYABCHIKOV ET LAZAREV demande à être révisée.

Nous avons noté lors de la plupart de nos expériences de réduction un précipité brun foncé formé soit au repos soit déjà pendant la réduction. Ce précipité, séparé par filtration et dissous dans HCl 2 N donne une solution jaune. Déposé directement sur papier et chromatographié, il se dissout très rapidement au développement. Ce solide a toujours donné une seule et unique bande jaune par chromatographie avec HCl 2 N. Nous pensons qu'il s'agit soit du complexe peu soluble du Re (IV) avec la thiourée, soit d'un sel double de ce complexe avec  $\text{SnCl}_2$  ou  $\text{SnCl}_4$ . Nous avons parfois obtenu des cristaux de quelques millimètres en laissant au repos des solutions du complexe Re(IV)-thiourée. Nous nous proposons de reprendre ultérieurement cette question.

#### DISCUSSION

Nous avons été surpris des différences considérables entre nos résultats et ceux publiés antérieurement. Cependant nous n'avons procédé à la réduction uniquement de l'acide

perrhénique préparé par dissolution de l'élément dans l'eau régale puis évaporation à sec, mais également avec du perrhénate de potassium, spectrochimiquement pur, préparé par Johnson, Matthey & Co. Les résultats ont toujours été rigoureusement identiques. Par contre nos résultats ont été entièrement différents avec de l'acide perrhénique préparé par attaque du métal avec  $H_2O_2$ .

JASIM *et al.*<sup>3</sup> ont mentionné lors de la préparation des complexes Tc-thiourée, deux états de valence: valence 7 et valence 4, à ce dernier stade le Tc ne réagit pas en donnent de composés colorés. Notre réduction par chauffage pendant une heure à 100° avec HCl 12 N devrait donner, selon GUERLIT<sup>7</sup>, une solution de Tc (IV) sous forme de  $TcCl_6^{2-}$  or notre solution ainsi préparée s'est révélée aussi réactive avec la thiourée que le pertechnétate d'origine. Nous ne pouvons, pour le moment, fournir d'explications aux observations de JASIM *et al.*

En conclusion, nous voudrions mentionner que la chromatographie d'adsorption sur papier d'ions minéraux est encore peu employée bien que nous en ayons récemment montré certaines possibilités<sup>6</sup>. Nous pensons également que l'étude de réactions de complexation, du genre de celles étudiés ci-dessus, par des méthodes chromatographiques relève d'une technique nouvelle qui peut s'avérer très intéressante dans les recherches sur d'autres réactions ou les équilibres sont très lents à se réaliser.

#### RÉSUMÉ

Une séparation du Re et du Tc par chromatographie sur papier en présence de la thiourée est décrite. La nature des complexes avec la thiourée de ces éléments était étudiée.

#### SUMMARY

A separation of Re and Tc by paper chromatography in the presence of thiourea is described. The nature of the complexes formed between these elements and thiourea, was studied.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 414.
- <sup>2</sup> D. I. RYABCHIKOV ET A. I. LAZAREV, *Zhur. Anal. Khim.*, 10 (1955) 228.
- <sup>3</sup> F. JASIM, R. J. MAGEE ET C. L. WILSON, *Talanta*, 2 (1959) 93.
- <sup>4</sup> G. E. BOYD, Q. V. LARSEN ET E. E. MOTTA, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 809.
- <sup>5</sup> M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 146;  
M. LEVI ET M. LEDERER, *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, 4 (1957) 381.
- <sup>6</sup> C. E. CROUTHAMEL, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1756.
- <sup>7</sup> J. B. GUERLIT, *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955*, 7 (1956) 145.
- <sup>8</sup> E. PLUCHET ET M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 290;  
T. J. BECKMANN ET M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 498.  
T. J. BECKMANN ET M. LEDERER, *Rend. 5° Congr. Nucleare, Roma, Juin, 1960*, sous presse.