

Sur l'électrophorèse de l'indium en présence d'ions Cl^-

Dans le cadre de travaux sur les isotopes radioactifs de l'indium, nous avons été amenés à étudier les formes chimiques de l'élément en milieu chlorhydrique.

On sait que l'indium forme des ions complexes en solution aqueuse, en particulier avec les halogénures. La bibliographie à ce sujet est restreinte et les résultats obtenus par différents auteurs ne sont pas toujours concordants. KRAUS *et al.*¹ ont montré que l'indium était retenu sur une résine anionique en milieu $\text{HCl} > 2 M$; des résultats analogues ont été obtenus par JENTZSCH ET FROTSCHER². Ce comportement résulterait de la formation d'anions du type InCl_6^{3-} et InCl_4^- . Une étude polarographique de SCHUFLE *et al.*³ a révélé l'existence de InCl_4^- en milieu $\text{HCl} > 8 M$; aux concentrations inférieures à $4 M$ seul existerait le cation InCl_2^+ . Sur les résines cationiques⁴, l'adsorption de l'indium diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration de l'acide et devient insignifiante à partir de $\text{HCl} M$. Il nous a paru intéressant de vérifier ces conclusions par l'étude du comportement électrophorétique de l'indium en présence d'ions Cl^- (HCl et KCl).

Les expériences ont été réalisées selon les techniques usuelles⁵ à basse tension et à haute tension, sur papier à fibres de verre Whatman GF/A (1.5×45 cm) qui présente une bonne tenue à l'acide chlorhydrique et conduit aux résultats les plus reproductibles. Nous avons utilisé une solution chlorhydrique de $^{114\text{m}}\text{In}$ d'activité spécifique 50 mC/g. Le radioélément se désintègre avec une période de 50 jours; il est facilement localisé grâce au rayonnement β de 1.98 MeV de son isomère ^{114}In ($T_{1/2} = 72$ sec) avec lequel il se trouve en équilibre radioactif.

La Fig. 1 représente le déplacement de l'indium lorsque la concentration en HCl de l'électrolyte croît de $10^{-3} M$ à $3 M$, après 45 min d'électrophorèse dans un champ de 15 V/cm. Les électrophorogrammes présentent des pics bien résolus pour les

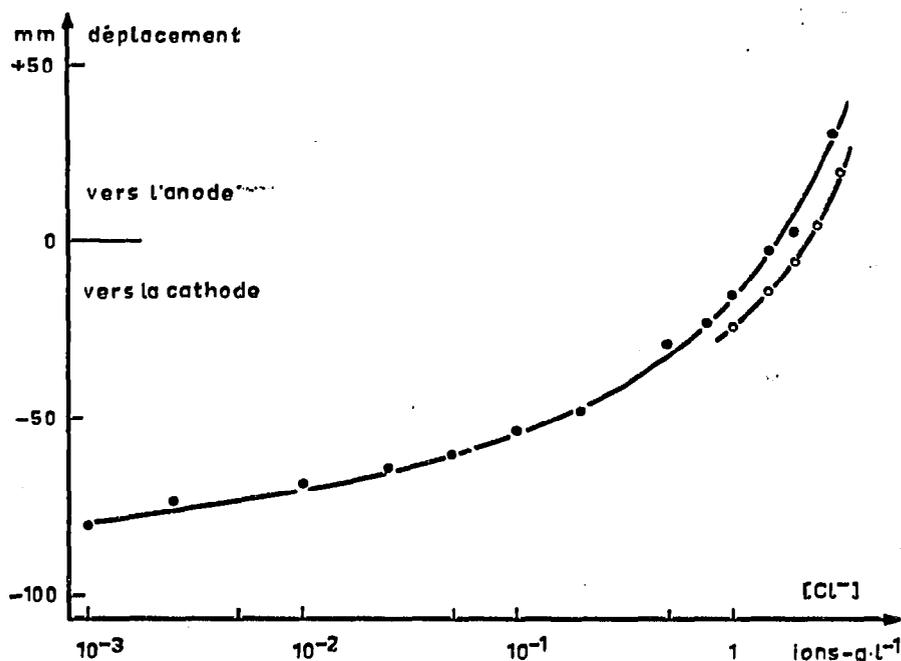


Fig. 1. Migration de l'indium en milieu HCl , après 45 min d'électrophorèse dans un champ de 15 V/cm; ○ = avec 1 μg d'entraîneur; ● = sans entraîneur.

concentrations supérieures à $0.1 M$; mais aux concentrations plus faibles on observe un étalement de la zone. Les déplacements indiqués correspondent alors au front de la traînée, c'est à dire à la migration maximale observée.

L'existence de formes ioniques de l'indium apparaît nettement sur la Fig. 1. En milieu $HCl < 2 M$, la migration se fait vers la cathode et elle est d'autant plus marquée que la molarité de l'acide est plus faible. Lorsque la concentration de l'électrolyte atteint $2 M$ on observe la formation d'un complexe anionique, dont le déplacement croît avec la concentration chlorhydrique, montrant ainsi l'augmentation de stabilité du complexe. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de KRAUS¹ ainsi que de NELSON *et al.*⁴ qui ont mis en évidence la diminution rapide de la stabilité des formes cationiques en milieu $HCl > M$. La présence de $InCl_3$, ajouté comme entraîneur à la solution de radio-indium ne modifie pas le comportement général: la migration vers l'anode est cependant ralentie, les zones sont moins diffuses et les valeurs plus reproductibles.

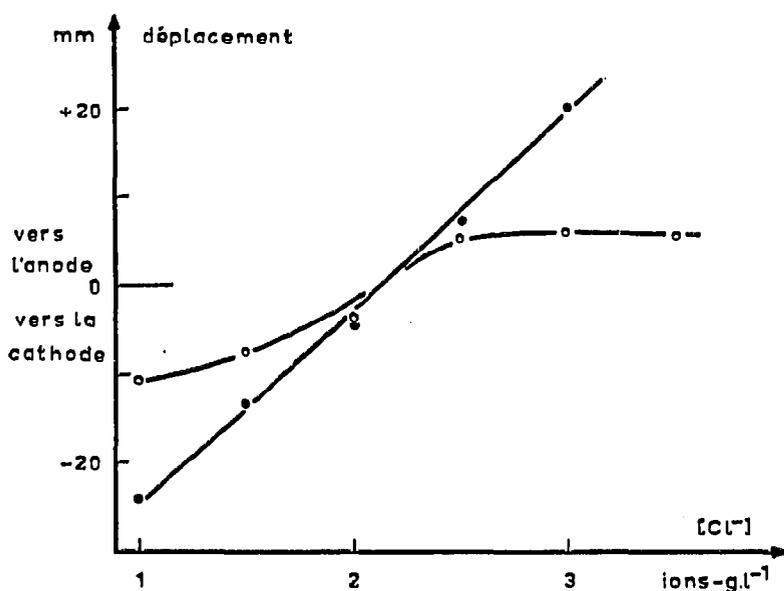


Fig. 2. Migration de l'indium, après 45 min d'électrophorèse dans un champ de 15 V/cm. Electrolyte: HCl (●) ou HCl $0.1M$ + KCl (○)

Les expériences suivantes, reproduites Fig. 2, ont été réalisées dans les mêmes conditions, avec un électrolyte constitué par une solution de KCl dans HCl $0.1 M$. La concentration totale des ions Cl^- a varié entre 1 et 3.5 ions-g/l. Les déplacements sont moins importants mais l'inversion du sens de la migration s'observe encore pour la même concentration en Cl^- . Le déplacement vers l'anode est attribué à la formation de complexes de formule $InCl_x^{(x-3)-}$; l'acidité du milieu n'intervient pas, à condition qu'elle soit suffisante pour éviter les réactions d'hydrolyse qui conduiraient à des formes cationiques de composition intermédiaire entre In^{3+} et $In(OH)_3$. Les ions Cl^- pourraient d'ailleurs contribuer à la formation des espèces cationiques; ainsi, selon HEPLER ET HUGUS⁶, $InCl^{2+}$ pourrait exister en équilibre avec In^{3+} . La présence de plusieurs formes ioniques en équilibre se traduit sur les électrophorégrammes par un étalement que l'on observe en milieu $HCl < 0.1 M$.

Des électrophorèses à haute tension ont été réalisées en milieu HCl $0.025 M$,

dans un champ de 60 V/cm et pour des durées comprises entre 1 min et 45 min. La mesure de la bande révèle un pic A bien résolu dont le déplacement est faible, prolongé par une traînée B qui s'étend vers la cathode (Fig. 3). Il n'apparaît aucune espèce anionique. La Fig. 4 représente les positions du pic et du front de la traînée en fonction

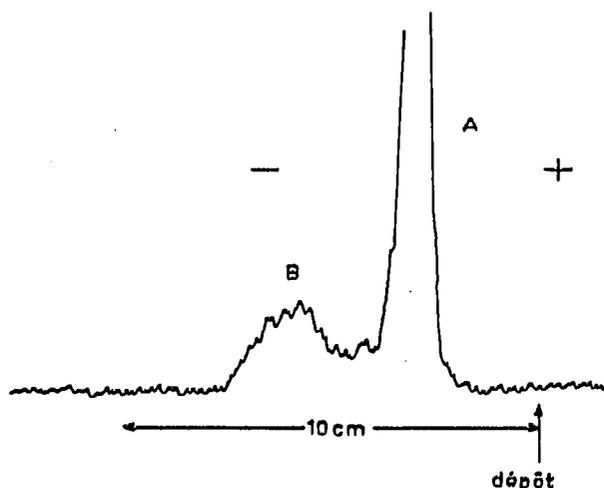


Fig. 3. Electrophorèse à haute tension de ^{114m}In ; durée 10 min; champ 60 V/cm; électrolyte HCl 0.025 M.

de la durée de l'électrophorèse. La migration du „pic' A est achevée au bout d'une dizaine de minutes, tandis que le déplacement de la traînée B se poursuit pendant 45 min. Cette observation suggère la présence de deux espèces ioniques nettement distinctes, qui diffèrent par leur mobilité. Les constantes d'équilibre trouvées dans la littérature⁶⁻⁹ ne permettent pas de conclure avec certitude quant à la nature de ces espèces. En admettant les valeurs données par HEPLER ET HUGUS⁶ les principales formes seraient In^{3+} et InCl^{2+} , ou mieux $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, puisque les ions solvatés ont été mis en évidence par polarographie¹⁰.

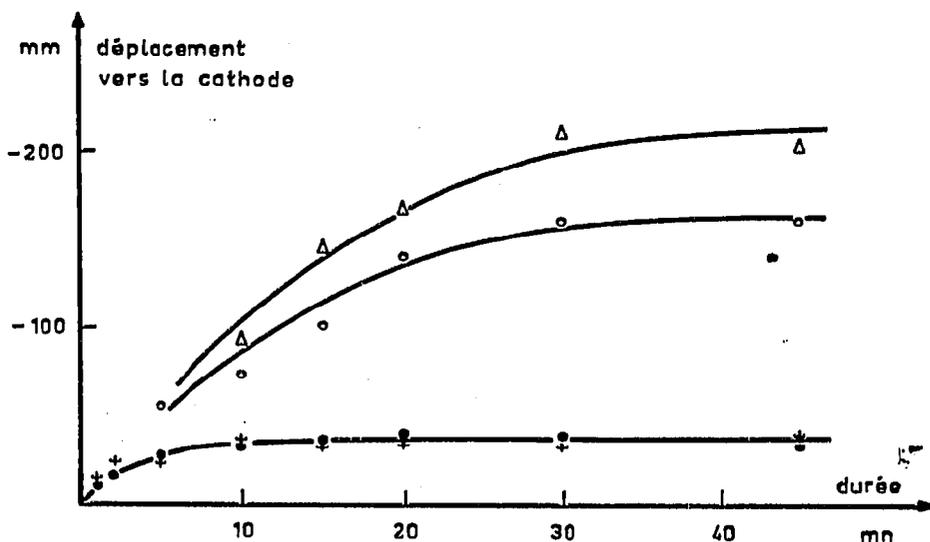


Fig. 4. Migration de l'indium en milieu HCl 0.025 M dans un champ de 60 V/cm. Position du pic A : + avec entraîneur; ● sans entraîneur. Front de la traînée B: Δ avec entraîneur; ○ sans entraîneur.

Le fait que les déplacements électrophorétiques tendent vers une limite indépendante de la durée de l'expérience peut être interprété par une fixation des ions sur le papier de verre, favorisée par la surface spécifique élevée du support. L'adsorption de radioéléments sur le verre a été observée et étudiée par divers auteurs^{11,12} qui concluent généralement à un mécanisme de fixation par échange ionique. Elle est d'autant plus marquée que la quantité du radioélément est plus faible; l'addition d'un entraîneur qui sature les sites actifs diminue la rétention du composé radioactif. Cet effet que l'on observe déjà en présence d'un microgramme d'indium se traduit ici par un déplacement plus rapide vers la cathode. La présence de deux espèces cationiques de l'indium, l'une correspondant au pic A et l'autre à la traînée B, résulterait alors d'une différence de polarité entraînant une adsorption sélective.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat avec le Commissariat à l'Energie Atomique.

Centre de Recherches Nucléaires, Département de Chimie Nucléaire,
67 Strasbourg-3 (France)

R. DENNI
J. P. ADLOFF

- 1 K. A. KRAUS, F. NELSON ET G. W. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 11.
- 2 D. JENTZSCH ET L. FROTSCHER, *Z. Anal. Chem.*, 144 (1955) 17.
- 3 J. A. SCHUFLE, M. F. STUBBS ET R. E. WITMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1013.
- 4 F. NELSON, T. MURASE ET K. A. KRAUS, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 503.
- 5 S. K. SHUKLA ET J. P. ADLOFF, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 501.
- 6 L. G. HEPLER ET Z. Z. HUGUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 6115.
- 7 *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, Londres, 1964, p. 67.
- 8 M. POURBAIX, *Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 436.
- 9 W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, 2e Ed., Prentice-Hall, New York, 1961, p. 161.
- 10 D. COZZI ET S. VIVARELLI, *Z. Elektrochem.*, 57 (1953) 408.
- 11 I. J. STARIK, *Grundlagen der Radiochemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1963.
- 12 K. H. LIESER, *Kerntechnik*, 8 (1966) 74.

Reçu le 28 mai 1966

J. Chromatog., 26 (1967) 350-353