

SÉPARATION DES LANTHANIDES ET DES ACTINIDES SUR ÉCHANGEUR D'IONS PAR L'ACIDE HYDROXYÉTHYLÈNE-DIAMINETRIACÉTIQUE

II. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU pH SUR LE FACTEUR DE SÉPARATION ET SUR L'EFFICACITÉ DE LA COLONNE

E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Liège (Belgique)

(Reçu le 22 juillet 1966)

INTRODUCTION

Dans la première partie de cette publication consacrée à l'utilisation du HEDTA pour la séparation des lanthanides et des actinides sur échangeur d'ions¹, nous avons montré que l'efficacité de la colonne dépend fortement de facteurs tels que la nature et la concentration en chlorures alcalins dans la solution, la granulométrie et le degré de réticulation de la résine.

Cette seconde partie est consacrée à l'étude de l'influence du pH de la solution éluante sur le facteur de séparation et sur l'efficacité de la colonne (HEPT).

Ayant fait remarquer, dans la première publication, les différences importantes entre les constantes de dissociation relatives des complexes des terres rares yttriques, d'une part déterminées à partir des chromatogrammes et, d'autre part obtenues par SPEDDING, POWELL ET WHEELWRIGHT², il nous a semblé indispensable d'effectuer des mesures de coefficient de partage par la méthode statique de distribution et par la méthode dynamique par élution.

Nous avons effectué cette étude sur le couple des lanthanides Eu-Gd et sur le couple homologue des actinides trivalents Am-Cm.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Résine

Dowex 50 X 8 (200-400 mesh) sous forme potassique. Elle est séchée à 110° jusqu'à poids constant et conservée sous exsiccateur.

Solution éluante

Solution 10⁻² M en HEDTA et 0.15 M en KCl. Amenée au pH convenable. La température de travail est de 22° pour les essais statiques.

Isotopes utilisés

Solution chlorhydrique à pH 2 de l'isotope étudié (voir le Tableau I).

TABLEAU I
CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES ISOTOPES UTILISÉS

	Isotopes	Période	Energie de rayonnement (MeV)	Réaction	Origine
Europium	$^{152}_{63}\text{Eu}$	13 ans	γ 0.122	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma) ^{152}\text{Eu}$	B.R.1 (Mol)
	$^{154}_{63}\text{Eu}$	16 ans	γ 1.116; 0.336; 0.778	$^{153}\text{Eu} (n, \gamma) ^{154}\text{Eu}$	
Gadolinium	$^{153}_{64}\text{Gd}$	236 jours	γ 0.1	$^{152}\text{Gd} (n, \gamma) ^{153}\text{Gd}$	B.R.1 (Mol)
Americium	$^{241}_{95}\text{Am}$	462 ans	α 5.47; 5.54 γ 0.059; 0.026		
Curium	$^{244}_{96}\text{Cm}$	18.4 ans	α 5.79; 5.75; 5.65		

Mesures statiques de distribution

Dans des ballons jaugés de 25 ml, on prépare une solution $10^{-2} M$ en HEDTA et $0.15 M$ en KCl; elle a été amenée au pH convenable (entre 2 et 3) et additionnée de 25 λ du traceur radioactif.

On prélève de cette solution deux fois 1 ml pour la mesure de l'activité initiale; on prélève également 20 ml qui sont introduits dans un erlenmeyer à bouchon rodé contenant environ 0.15 g de résine sèche pesée au dixième de mg. On agite pendant 15 h puis on filtre rapidement sur fritté et on fait à nouveau trois prélèvements sur la solution: deux fois 1 ml pour la mesure de l'activité en solution à l'équilibre, 15 ml pour la mesure précise du pH à l'équilibre.

Le coefficient de partage K_d est déterminé par la formule suivante:

$$K_d = \frac{\text{Activité sur résine} \cdot \text{volume de solution (ml)}}{\text{Activité en solution} \cdot \text{poids de résine sèche (g)}}$$

l'activité sur résine étant égale à l'activité totale initiale diminuée de l'activité totale à l'équilibre.

Séparations sur colonne

Les expériences ont été effectuées sur une colonne de 29 cm de haut, 1.09 cm² de section remplie de Dowex 50 X 8 (200-400 mesh); la vitesse d'éluion est de 0.4 ml/min/cm², la solution éluante est $10^{-2} M$ en HEDTA et $0.15 M$ en KCl.

La température de la colonne est de 80° et le volume libre de 10.0 ml.

Afin de maintenir constantes, au cours de cette série d'expériences, toutes les conditions expérimentales, à l'exception du pH, nous avons préparé 10 l de solution de complexant amenée à pH 4 par du KOH.

On ajuste alors différentes parties de cette solution au moyen de HCl 12 N aux différents pH requis et on obtient ainsi des éluants possédant exactement la même concentration en HEDTA et KCl.

La quantité nécessaire d'HCl 12 N est négligeable et n'influence pas la concentration en complexant et en ions K⁺.

Au début de chaque expérience, la colonne est équilibrée avec l'éluant choisi puis lavée à l'eau désionisée jusqu'à réaction négative de l'éluat au nitrate d'argent.

On y introduit alors le mélange de traceurs (environ 0.5 ml contenant 10^5 cps/min pour chaque isotope) en solution chlorhydrique $10^{-2} N$ et amenée à 90°.

Après lavages répétés du sommet de la colonne par de petites quantités d'eau bouillante, l'élution commence.

Signalons que chaque série d'expériences, s'étendant dans un domaine de pH entre 2 et 3, a été répétée trois fois. Après chaque série, la solution mère de 10 l et la résine sont remplacées. La reproductibilité est excellente.

Comptages

L'euporium, le gadolinium et l'américium sont mesurés au compteur à scintillation NaI (Tl).

TABLEAU II

MESURES DE DISTRIBUTION STATIQUE ENTRE UNE RÉSINE DOWEX 50 X 8 (200-400 MESH) ET UNE PHASE LIQUIDE DE CONCENTRATION 10^{-2} M EN HEDTA ET $1.5 \cdot 10^{-1}$ M EN KCl À DIFFÉRENTS pH
Température: 22°; isotopes = Eu, Gd, Am, Cm; équilibration de 15 h.

Élément	pH	Poids de résine (g)	Activité initiale (cps/min $\times 10^{-3}$)	Activité finale (cps/min $\times 10^{-3}$)	Activité fixée (cps/min $\times 10^{-3}$)	K_d	$\log K_d$
Eu	2.25	0.0941	15.558	5.363	10.195	404	2.60
	2.33	0.1062	15.535	6.946	8.589	233	2.37
	2.44	0.1398	15.533	8.216	7.317	127	2.10
	2.55	0.1562	15.491	10.260	5.231	65.3	1.81
	2.65	0.1750	15.505	11.558	3.947	39.0	1.59
	2.75	0.1867	15.581	13.037	2.544	20.9	1.32
	2.84	0.1941	15.492	12.963	2.529	20.1	1.30
	2.91	0.1970	15.600	13.273	2.327	17.8	1.25
2.95	0.2013	15.435	13.317	2.118	15.8	1.20	
Gd	2.19	0.1038	23.517	6.751	16.766	478	2.68
	2.31	0.1131	28.215	11.325	16.890	264	2.42
	2.41	0.1313	32.946	16.354	16.592	154	2.19
	2.50	0.1408	25.435	16.520	8.915	76.6	1.88
	2.62	0.2234	23.309	15.952	7.357	41.3	1.62
	2.73	0.2185	22.811	18.407	4.404	21.9	1.34
	2.81	0.2340	25.438	20.421	5.017	21.0	1.32
	2.86	0.2632	25.890	20.603	5.287	19.5	1.29
2.93	0.2700	29.430	24.202	5.228	16	1.20	
Am	2.18	0.0765	2.538	1.154	1.384	313	2.49
	2.32	0.0820	4.019	2.430	1.589	159	2.20
	2.40	0.1106	3.833	2.542	1.291	91.8	1.96
	2.55	0.1383	3.934	3.038	0.896	42.6	1.63
	2.63	0.1196	3.673	3.220	0.453	23.5	1.37
	2.71	0.1395	3.970	3.486	0.484	19.9	1.30
	2.76	0.1405	4.131	3.672	0.459	17.8	1.25
	2.81	0.1440	4.133	3.666	0.467	17.7	1.25
2.95	0.1498	4.450	4.140	0.310	10	1.00	
Cm	2.17	0.1021	2.013	0.879	1.134	253	2.40
	2.30	0.1303	2.069	1.106	0.963	134	2.13
	2.42	0.423	2.201	1.535	0.666	61.0	1.78
	2.48	0.1481	2.250	1.755	0.495	38.1	1.58
	2.61	0.1798	2.004	1.681	0.323	19.1	1.28
	2.66	0.1856	2.080	1.775	0.305	17.7	1.25
	2.73	0.1867	1.936	1.669	0.267	17.1	1.23
	2.84	0.2394	2.027	1.785	0.242	11.3	1.05
2.93	0.2410	2.230	2.055	0.175	7.08	0.85	

Afin de pouvoir distinguer l'euporium de l'américium dans le cas des solutions contenant les deux isotopes, nous avons réglé le seuil inférieur du sélecteur à 130 keV, l'énergie maximum du rayonnement γ de l'américium étant de 59 keV.

Le curium est compté par scintillation liquide α pour des prélèvements inférieurs ou égaux à 64 gouttes (2.5 ml).

Pour des volumes plus importants, nous avons mesuré le curium au spectromètre RIDL grâce à son rayonnement γ de conversion de 20 keV.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Coefficients de partage obtenus par voie statique

Les résultats obtenus avec l'euporium, le gadolinium, l'américium et le curium sont consignés dans le Tableau II et représentés graphiquement dans la Fig. 1. On

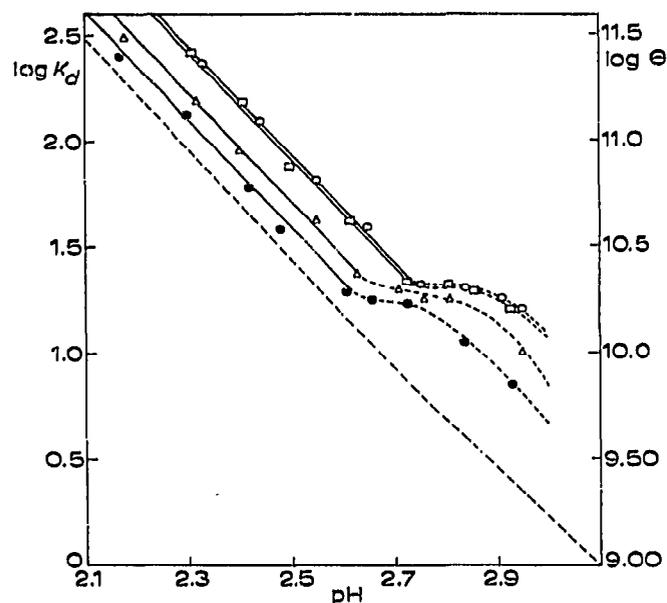


Fig. 1. Évolution du $\log K_d$ en fonction du pH. Mesures de distribution statiques. (\odot) Eu; (\square) Gd; (\triangle) Am; (\bullet) Cm; (- - -) $\log \theta$.

constate que, dans un domaine de pH s'étendant de 2.1 à 2.65 environ, la variation du K_d avec le pH suit une loi que l'on peut prévoir à partir des $\text{p}K$ du réactif; en effet, nous avons vu¹ que

$$K_d = K_d^\circ \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{Y}]}{\theta K_c}} \quad (1)$$

K_d° = coefficient de partage en l'absence de complexant H_3Y .

$[\text{H}_3\text{Y}]$ = concentration stoechiométrique en HEDTA.

K_c = constante de dissociation du complexe formé entre le cation et le complexant.

$$\theta = 1 + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3}$$

Les trois pK du HEDTA étant $pK_1 = 2.64$, $pK_2 = 5.33$, $pK_3 = 9.73$, la fonction θ vaut

$$\theta = 1 + \frac{[H^+]^3}{10^{-17.7}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-15.06}} + \frac{[H^+]}{10^{-9.73}} \quad (2')$$

Dans le domaine de pH que nous avons exploré, nous pouvons écrire pratiquement:

$$K_d = K_d^\circ \frac{\theta K_c}{[H_3Y]} \quad (3)$$

Dans ces conditions, nous trouvons que

$$\log K_d = \log \frac{K_d^\circ}{[H_3Y]} + \log K_c + \log \theta \quad (4)$$

Cela signifie que, pour un élément donné, les courbes de $\log K_d$ et de $\log \theta$ en fonction du pH sont équidistantes dans la mesure où K_d° est constant.

Nous avons vérifié que, pour l'euprium tout au moins, la variation de K_d° avec le pH est faible; en effet, dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées ci-dessus mais en l'absence de complexant, nous avons obtenu:

$$\text{à pH } 2.2 \quad \log K_{d1}^\circ = 4.487$$

$$\text{à pH } 2.65 \quad \log K_{d2}^\circ = 4.514$$

$$\text{d'où} \quad \log K_{d2}^\circ - \log K_{d1}^\circ = 0.027.$$

Par ailleurs, en passant d'un élément à un autre, les courbes sont parallèles et, en première approximation, les valeurs de $\log K_d$, à même pH, ne diffèrent que d'une quantité constante égale à

$$\log K_d^A - \log K_d^B = \log K_c^A - \log K_c^B \quad (5)$$

pour autant que l'on puisse admettre que K_d° est le même pour deux lanthanides ou actinides adjacents.

Cette approximation est également justifiée si l'on se réfère aux travaux de SURLS ET CHOPPIN⁴ et de FUGER⁵.

Ces auteurs trouvent en effet que

$$\log \frac{K_{d1}^\circ}{K_{d2}^\circ} = -0.025 \text{ pour } \frac{\text{Am}}{\text{Cm}}; -0.09 \text{ pour } \frac{\text{Eu}}{\text{Cm}} \text{ et } -0.03 \text{ pour } \frac{\text{Gd}}{\text{Eu}}.$$

De plus, la valeur de ces rapports reste constante à différents pH et n'affecte donc pas le parallélisme des courbes.

Les principales grandeurs déduites de la Fig. 1 sont résumées dans le Tableau III.

Ainsi donc, si le comportement jusqu'aux pH ≤ 2.65 est parfaitement conforme aux prévisions basées sur les pK du HEDTA, on observe, d'après la Fig. 1 et le

TABLEAU III
PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX DÉDUITS DE LA FIGURE I

	pH 2.25	pH 2.30	pH 2.40	pH 2.50	pH 2.60	pH 2.70	pH 2.80	pH 2.90
log K_a (Eu)	2.58	2.46	2.20	1.94	1.69	1.43	1.30	1.26
log K_a (Gd)	2.56	2.43	2.18	1.92	1.67	1.41	1.32	1.24
log K_a (Am)	2.36	2.23	1.98	1.72	1.46	1.30	1.25	1.14
log K_a (Cm)	2.24	2.11	1.86	1.6	1.34	1.24	1.14	0.91
log θ	11.10	10.97	10.7	10.44	10.18	9.93	9.69	9.45
log θ —log K_a (Eu)	8.52	8.51	8.50	8.50	8.49	8.50	8.39	8.19
log θ —log K_a (Gd)	8.54	8.54	8.52	8.52	8.51	8.52	8.37	8.21
log θ —log K_a (Am)	8.74	8.74	8.72	8.72	8.72	8.63	8.44	8.31
log θ —log K_a (Cm)	8.86	8.86	8.84	8.84	8.84	8.69	8.55	8.54
α $\frac{\text{Eu}}{\text{Am}} = \frac{K_a(\text{Eu})}{K_a(\text{Am})}$	1.65	1.70	1.65	1.65	1.7	1.35	1.13	1.30
α $\frac{\text{Am}}{\text{Cm}} = \frac{K_a(\text{Am})}{K_a(\text{Cm})}$	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.15	1.30	1.70

TABLEAU IV

EXPÉRIENCES SUR COLONNE DE DOWEX 50 X 8 (200-400 MESH)

Colonne: hauteur, 29 cm; section, 1.09 cm²; $V_L = 10.0$ ml; poids de résine, 16.9 g. Éluant: HEDTA, 10⁻² moles/l; KCl, 1.5 · 10⁻¹ moles/l; température, 80°. Vitesse d'éluion: 0.4 ml/min/cm². V_M = Volume d'éluion correspondant au maximum du pic; N = nombre de plateaux de la colonne calculé par la formule 8 (V_M/β)².

		pH 2.35	pH 2.50	pH 2.60	pH 2.70	pH 2.75	pH 2.80	pH 2.82	pH 2.85	pH 2.90	pH 3.00
Eu	V_M (ml)	3257	1349	735	460	362	270	236	209	162	89
	K_a	192	79.2	42.9	26.6	20.8	15.4	13.4	11.8	8.99	4.67
	log K_a	2.28	1.90	1.63	1.42	1.32	1.19	1.13	1.07	0.95	0.67
	N	750	700	650	620	600	620	725	1600	180	140
Am	V_M (ml)	2088	870	480	310	257	211	201	185	108	62.5
	K_a	123	50.9	27.8	17.7	14.6	11.9	11.3	10.3	5.80	3.11
	log K_a	2.09	1.71	1.44	1.25	1.16	1.07	1.05	1.01	0.76	0.49
	N	740	680	650	620	650	2600	1058	200	200	150
Cm	V_M (ml)	1607	680	375	247	225	182	150	134	85	51
	K_a	94.5	40.1	21.5	14.1	12.7	10.2	8.28	7.34	4.44	2.43
	log K_a	1.97	1.60	1.33	1.15	1.10	1.01	0.92	0.87	0.65	0.39
	N	730	670	630	800	1800	170	200	200	180	140
α	$\frac{\text{Eu}}{\text{Am}}$	1.56	1.56	1.55	1.50	1.42	1.29	1.19	1.15	1.55	1.50
	$\frac{\text{Am}}{\text{Cm}}$	1.30	1.27	1.29	1.25	1.15	1.17	1.36	1.40	1.30	1.28

Tableau III, des anomalies prononcées pour les quatre cations considérés à des $\text{pH} > 2.65$.

Une étude détaillée de la vitesse du phénomène de distribution entre les deux phases a montré que, dans tout le domaine de pH allant de 2.2 à 2.9, l'équilibre est atteint après 15 min d'agitation et que le système n'évolue plus pendant au moins 64 h.

Il est aussi exclu que, dans le domaine de pH allant de 2.65 à 2.9, ces résultats anormaux et assez difficilement reproductibles proviennent d'erreurs de mesure bien que nous nous trouvions, du point de vue précision, dans un domaine peu favorable; en effet, au fur et à mesure que le pH augmente, la proportion de cations fixés sur la résine diminue et, comme celle-ci est déterminée par la différence des activités en solution avant et à l'équilibre, l'erreur commise sur le coefficient de partage augmente rapidement. Ainsi, par exemple, pour l'américium à pH 2.63, on trouve:

activité initiale de la solution:	3673 ± 61 cps/min
activité à l'équilibre:	3220 ± 57 cps/min
activité fixée sur la résine:	453 ± 118 cps/min
poids de résine:	0.1196 g
K_d :	23.5

En ne comptant que les erreurs statistiques de comptage, le K_d est affecté d'une erreur relative de 25%. On peut évidemment la réduire en augmentant le temps de comptage et le nombre de mesures mais il n'en reste pas moins vrai que les conditions deviennent de plus en plus défavorables au fur et à mesure que le pH augmente.

Nous allons voir, dans ce qui suit, que la méthode par élution est plus précise dans ce domaine de pH et que nous retrouvons le même type d'anomalie dont nous venons de parler.

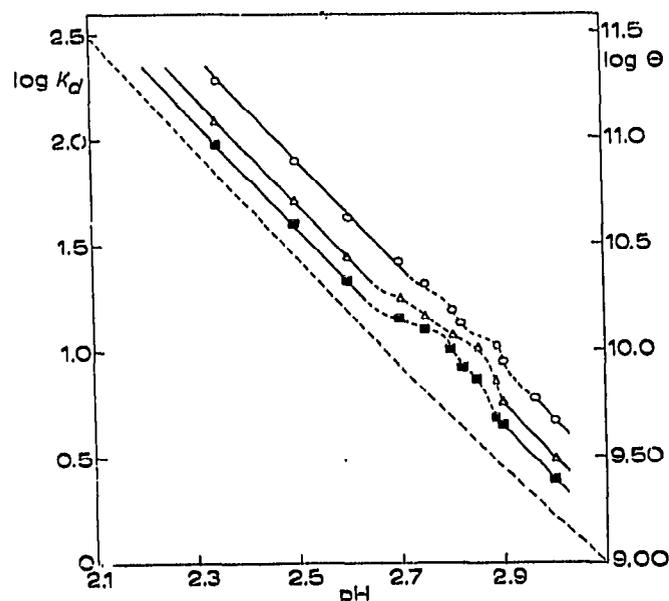


Fig. 2. Évolution du $\log K_d$ en fonction du pH . Expériences d'élution. (\odot) Eu; (\blacksquare) Cm; (\triangle) Am; (- - -) $\log \theta$.

Élutions sur colonne

Les expériences ont été effectuées sur un mélange contenant Eu - Am - Cm et aux différents pH suivants: 2.35, 2.5, 2.6, 2.7, 2.75, 2.8, 2.85, 2.9 et 3.

Nous avons groupé dans le Tableau IV les principaux renseignements fournis par ces expériences, à savoir: la position des pics (V_M), le coefficient de distribution K_d , le nombre de plateaux, le facteur de séparation.

Nous avons d'autre part porté ces données en graphique dans les Figs. 2, 3, 4 et 5.

Dans la Fig. 2, qui représente les valeurs de K_d en fonction du pH calculées à partir des courbes d'éluion, on trouve une allure très proche de celle de la Fig. 1 obtenue par voie statique.

D'ailleurs, nous avons porté dans la Fig. 2 la courbe de $\log \Theta$ en fonction du pH et nous constatons, comme dans la Fig. 1, la concordance presque parfaite des résultats expérimentaux avec les prévisions basées sur la formule (4) dans le domaine de pH allant de 2.35 à 2.65 environ.

On retrouve également ici une zone de pH étroite où le comportement est tout à fait anormal pour se terminer par un retour approximatif à un comportement relativement normal.

Ces anomalies, dans la zone de pH de 2.7 à 2.9, apparaissent encore de façon plus frappante dans les figures relatives au facteur de séparation, d'une part (Fig. 3), et dans celle donnant le nombre de plateaux, d'autre part (Fig. 4).

Il y a, pour chaque élément, un pH déterminé à ± 0.05 pour lequel le nombre de plateaux est brusquement doublé et même triplé. Ce comportement anormal se marque également sur la Fig. 5 qui donne les chromatogrammes obtenus dans la zone de pH allant de 2.7 à 2.9.

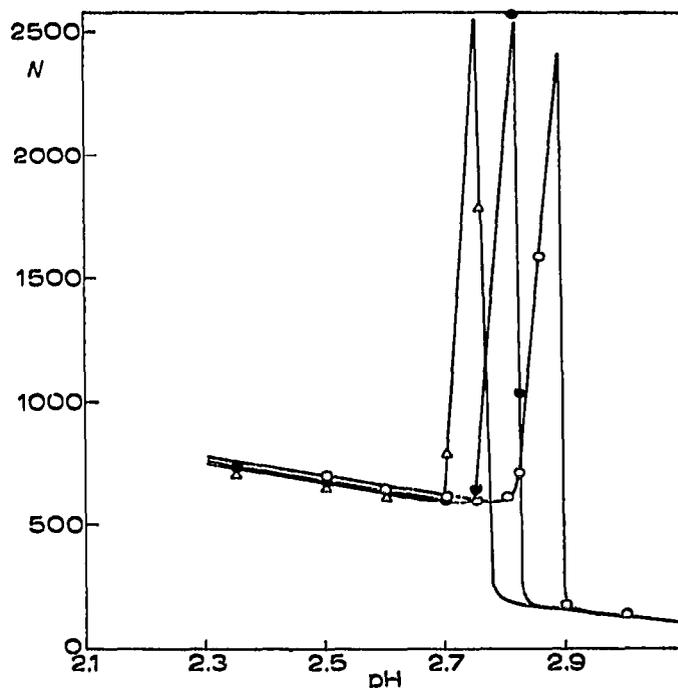
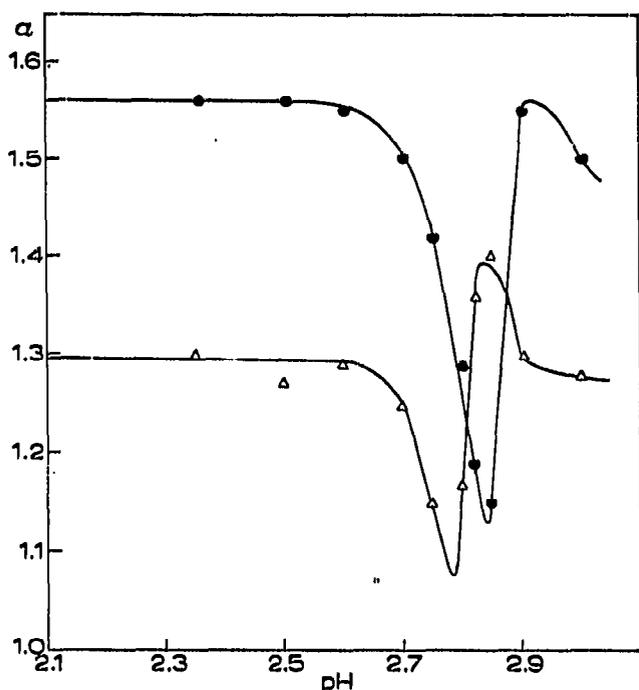


Fig. 3. Évolution du facteur de séparation en fonction du pH. (●) Facteur de séparation Eu-Am; (Δ) facteur de séparation Am-Cm.

Fig. 4. Évolution du nombre de plateaux en fonction du pH. (○) Eu; (●) Am; (Δ) Cm.

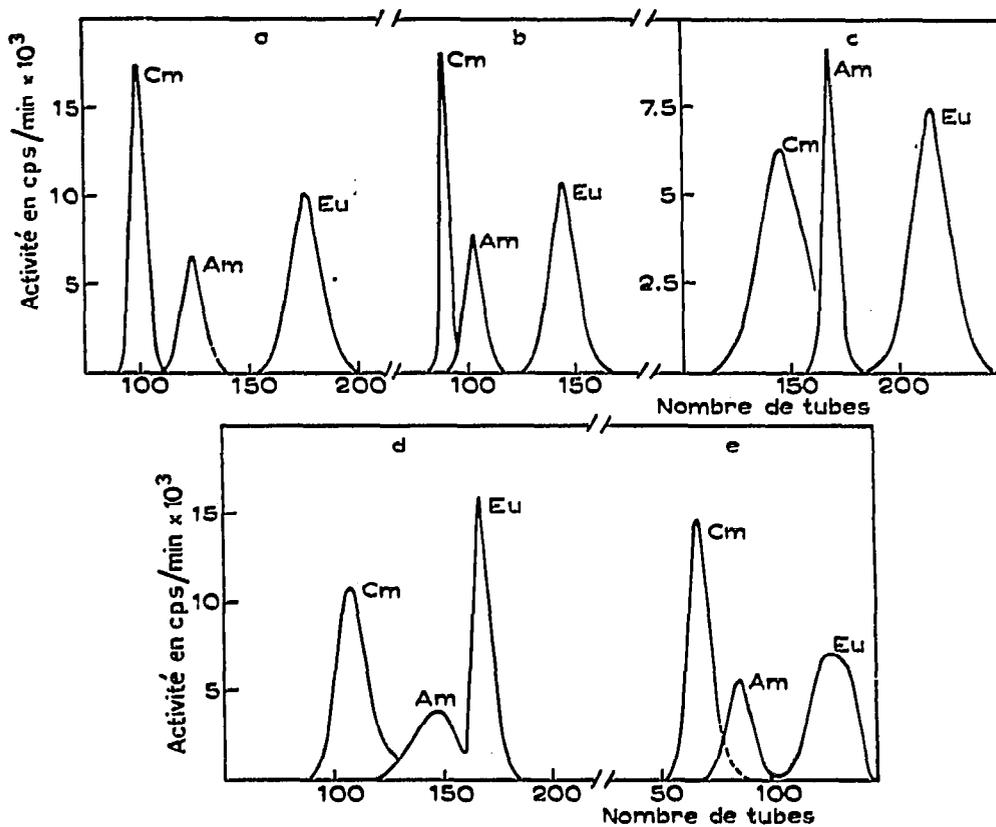


Fig. 5. Éluion de Cm–Am–Eu sur résine Dowex 50 X 8 (200–400 mesh) par HEDTA, à différents pH. (a) pH 2.7; (b) pH 2.75; (c) pH 2.8; (d) pH 2.85; (e) pH 2.9.

CONCLUSIONS

Il est donc maintenant établi, de façon certaine, qu'un phénomène nouveau apparaît dans le domaine de pH allant de 2.7 à 2.9 pour les éléments Am, Cm, Eu tout au moins et il est vraisemblable que le domaine se déplace légèrement en passant aux autres lanthanides.

On peut se demander alors si les anomalies signalées dans la première publication de cette étude, à savoir les écarts importants entre les constantes de dissociation des complexes de terres yttriques obtenues par voie potentiométrique et par voie chromatographique, ne reposent pas sur le même phénomène.

Il pourrait, en effet, se faire qu'au pH où l'éluion s'est effectuée (2.5), on se soit trouvé, pour les terres yttriques, dans la partie normale de la courbe de K_d en fonction du pH alors que, pour les déterminations potentiométriques, on soit dans la zone anormale. Les expériences ultérieures auront pour but de montrer la valeur de cette conclusion.

On peut provisoirement tirer une seconde conclusion: alors que, dans la première publication, nous n'avons envisagé, pour interpréter les faits concernant le nombre de plateaux, que l'hypothèse d'un phénomène cinétique de diffusion particulière, il semble maintenant indiqué de prendre en considération l'hypothèse d'une nouvelle réaction chimique en solution agissant non seulement sur l'équilibre de distribution mais aussi sur la cinétique du partage.

Il ne nous est pas possible, à l'heure actuelle, de préciser davantage cette hypothèse; des études par spectrophotométrie infrarouge, visible, Raman, ainsi que par électromigration sont en cours en vue de mettre en évidence les phénomènes nouveaux qui apparaissent en solution dans cette zone de pH.

Ces résultats seront exposés dans une publication ultérieure.

RESUMÉ

Les auteurs ont étudié l'influence du pH sur la séparation des couples Am-Cm et Eu-Gd sur échangeurs d'ions au moyen d'acide hydroxyéthylènediaminotriacétique (HEDTA).

Il résulte d'essais statiques et dynamiques par élution que, dans le domaine de pH allant de 2.1 à environ 2.65, le comportement des quatre éléments en fonction du pH correspond parfaitement aux prévisions basées sur les pK du HEDTA et sur la formation d'un complexe MY ($H_3Y \equiv HEDTA$).

Par contre, dans le domaine de pH allant de 2.65 à 2.9, on observe des anomalies pour les quatre cations aussi bien du point de vue coefficient de partage que du point de vue nombre de plateaux et facteurs de séparation.

SUMMARY

The authors have studied the effect of pH on the separation of the pairs Am-Cm and Eu-Gd on ion exchangers using hydroxyethylenediaminetriacetic acid (HEDTA) as the eluant.

Static and dynamic experiments showed that, in the region of pH 2.1 to about 2.65, the behaviour of the four elements as a function of the pH accords exactly with expectations based on the pK of HEDTA and the formation of a complex MY ($H_3Y \equiv HEDTA$).

In contrast to this, in the pH region 2.65-2.9, some anomalies were observed for the four cations as regards the partition coefficient as well as the number of plates and the separation factors.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 164.
- 2 F. H. SPEDDING, J. E. POWELL ET E. J. WHEELWRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 34.
- 3 S. CHABEREG JR. ET A. E. MARTELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1477.
- 4 J. P. SURLS, JR. ET G. R. CHOPPIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4 (1957) 62.
- 5 J. FUGER, *Thèse de doctorat*, Université de Liège, 1959.

J. Chromatog., 26 (1967) 471-480