

CHROM. 3506

SÉPARATION DES LANTHANIDES ET DES ACTINIDES SUR ÉCHANGEUR D'IONS PAR L'ACIDE HYDROXYÉTHYLÈNEDIAMINETRIACÉTIQUE

IV. MISE EN ÉVIDENCE D'UN COMPLEXE NÉGATIF DU TYPE $\text{MeY}_2\text{H}_n^{(3-n)-}$ - ENTRE LES LANTHANIDES ET LE HEDTA

E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS

Laboratoires de Chimie Analytique, Université de Liège (Belgique)

(Reçu le 7 février 1968)

SUMMARY

*Separation of lanthanides and actinides on ion exchangers using hydroxyethylene-diaminetriacetic acid**IV. The formation of a negative complex of the type $\text{MeY}_2\text{H}_n^{(3-n)-}$ - between the lanthanides and HEDTA*

The nature of the complexes formed between the lanthanides and HEDTA was studied by electrochromatography and adsorption on an anionic resin.

It was found that above a certain pH value, which is characteristic for the element considered, a negative complex of the type $\text{MeY}_2\text{H}_n^{(3-n)-}$ is formed between the rare earths and the complexing agent.

The existence of this new complex makes it possible to interpret certain apparent anomalies in the elution curves of the rare earths obtained on a cation exchanger with hydroxyethylenediaminetriacetic acid.

INTRODUCTION

Nous avons fait ressortir dans les publications antérieures¹⁻³ les différences importantes qui existent entre les constantes de dissociation des complexes des terres rares yttriques déterminées à partir des chromatogrammes et celles obtenues par SPEDDING, POWELL ET WHEELWRIGHT⁴.

De plus, à l'occasion de mesures de coefficients de partage par la méthode statique de distribution et par la méthode dynamique par élution, nous avons aussi mis en évidence des anomalies prononcées dans les courbes de distribution en fonction du pH.

Nous avons déjà été amené, à ce moment, à admettre l'apparition d'une nouvelle réaction en solution et à émettre l'hypothèse d'une relation entre les deux types d'anomalies.

Des expériences d'électrochromatographie et d'échange sur résine anionique nous ont permis de confirmer ces prévisions, tout au moins en ce qui concerne l'apparition d'une nouvelle entité complexe à partir d'un certain pH.

ÉLECTROPHORÈSE D'UNE SOLUTION D'EUROPIUM ET DE HEDTA À DIFFÉRENTS pH

Conditions expérimentales

L'appareillage utilisé est représenté par la Fig. 1.

Une solution de HEDTA $2 \cdot 10^{-2} M$ contenant $KNO_3 10^{-3} M$ et amenée à un pH déterminé au centième d'unité près, est introduite dans les deux compartiments électrolytiques e_1 et e_2 .

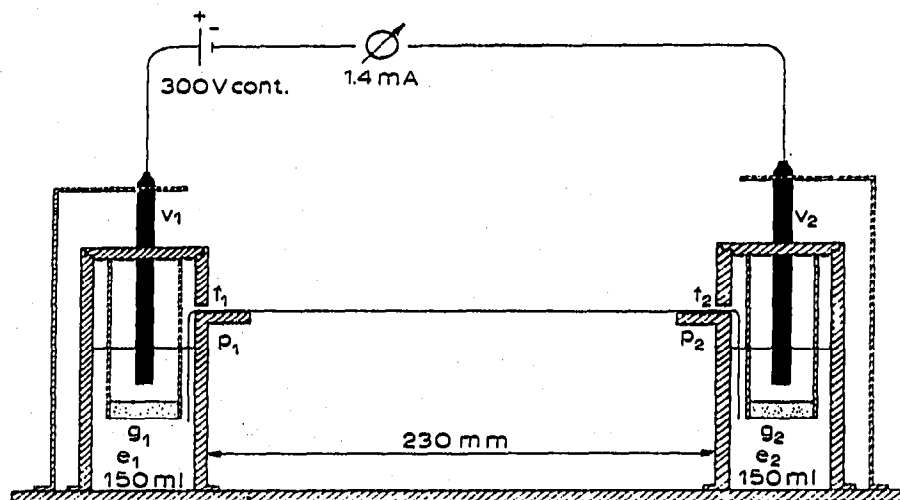


Fig. 1. Schéma détaillé de l'appareillage utilisé pour les expériences d'électromigration.

Une bande de papier pour électrophorèse (Beckman) est tendue horizontalement entre les deux compartiments grâce aux pincettes en plexiglas qui la maintiennent en p_1 et p_2 . Les extrémités de la bande pénètrent dans les compartiments électrolytiques par les fentes f_1 et f_2 ; la bande se mouille par capillarité.

Après imprégnation de la bande, on dépose en son centre, au moyen d'un très fin capillaire, une goutte de solution active d'euporium dans le même électrolyte que celui introduit dans les compartiments e_1 et e_2 .

L'ensemble est finalement introduit dans une enceinte en plexiglas fermée et saturée en vapeur d'eau afin d'éviter toute évaporation du liquide sur la bande de papier, très légèrement chauffée par effet Joule.

On applique alors aux bornes une différence de potentiel continue de 300 V, le courant résultant étant de 1.4 mA.

Après un temps d'électrolyse plus ou moins long, la bande est retirée, séchée rapidement à l'étuve et découpée transversalement en bandelettes de 5 mm de large. Introduites dans des tubes à essais, leur activité est mesurée au scintillateur γ .

Grâce au pouvoir tampon de la solution de HEDTA dans la zone de pH étudiée, grâce aussi au faible courant d'électrolyse et aux frittés g_1 et g_2 qui isolent la solution des deux électrodes en graphite v_1 et v_2 , le pH des compartiments cathodique et anodique ne varie pas de façon mesurable pendant l'électrolyse.

Notons aussi que l'échauffement par effet Joule est très faible (0.4 W); l'évaporation du solvant qui en résulte est donc minime et d'ailleurs compensée par la saturation en vapeur d'eau à 25° de l'enceinte en plexiglas.

Résultats et discussion

Après quelques essais d'orientation, réalisés avec des sels de cuivre colorés et des sels de cérium marqué, nous avons entrepris la série d'essais dont la Fig. 2 résume les résultats:

(a) pH = 1.5: Migration de l'activité vers la cathode.

(b) pH compris entre 2.4 et 2.85: L'activité reste fixée au centre de la bande, quelle que soit la durée de l'électrolyse

(c) pH supérieur à 2.85.

On note un net déplacement de l'activité vers l'anode; ce déplacement est reproductible et proportionnel au temps d'électrolyse et on n'a observé aucune migration dans le cas de substances neutres.

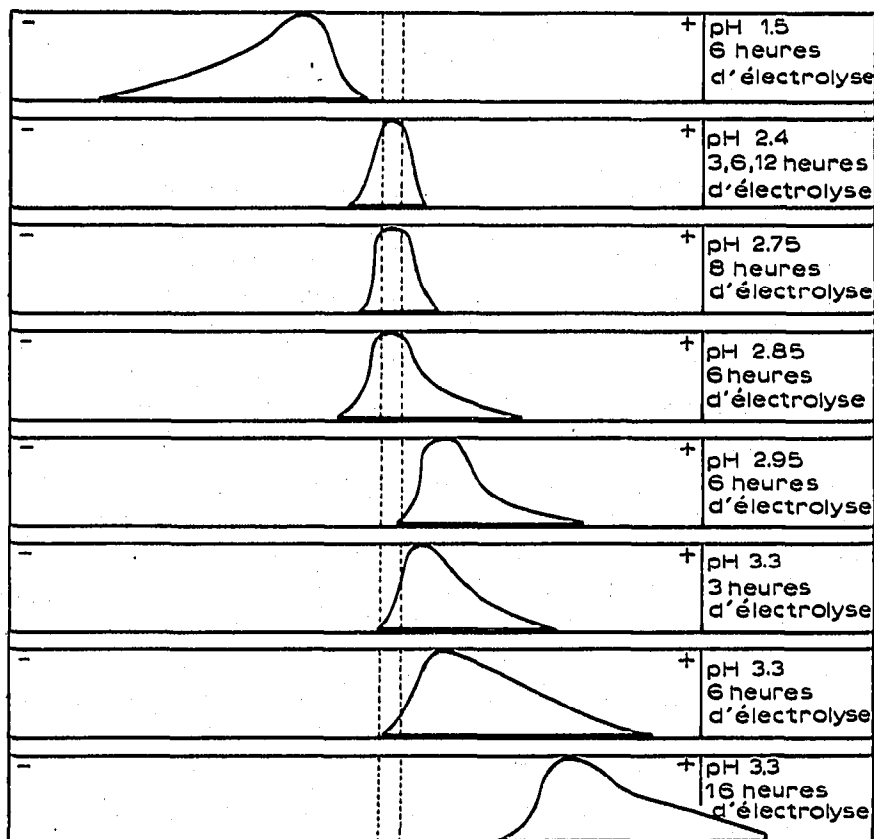


Fig. 2. Electrochromatographie de l'euprécium en solution aqueuse $2 \cdot 10^{-2} M$ en HEDTA, $10^{-3} M$ en KNO_3 à différents pH. $\Delta V = 300 V$; $I = 1.4 mA$.

L'interprétation des résultats d'expériences d'électrochromatographie est souvent difficile; cependant, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par KRAAK ET VAN OUYEN⁵; ces derniers signalent également un déplacement vers l'anode des complexes de l'américium et du curium avec le HEDTA, sans pourtant proposer une interprétation.

Ces auteurs étudient, dans le même travail, l'électrophorèse des complexes de l'américium et du curium avec l'EDTA.

Nous avons groupé, dans le Tableau I, les principales caractéristiques de ces deux séries d'expériences.

TABLEAU I

ÉLECTROPHORÈSE DES COMPLEXES FORMÉS ENTRE L'AMÉRICIUM ET L'EDTA D'UNE PART, L'EUROPIUM ET LE HEDTA D'AUTRE PART

Complexe Am-EDTA			Complexe Eu-HEDTA		
pH	$\frac{Am^{3+}}{AmY^-}$	Phénomène observé	pH	$\frac{Eu^{3+}}{EuY}$	Phénomène observé
< 2	> 10 ^{-1.1}	Déplacement de Am ³⁺ vers la cathode	1.5	10 ^{-0.3}	Déplacement de Eu ³⁺ vers la cathode
2	10 ^{-1.1}	Déplacement nul	2.4	10 ^{-2.2}	Déplacement nul
> 2	< 10 ^{-1.1}	Déplacement de AmY ⁻ vers l'anode	2.85	10 ^{-3.35}	Déplacement de l'activité vers l'anode

On remarque tout de suite l'analogie qui existe entre ces deux séries de résultats : au dessus d'une certaine valeur du rapport Me^{3+}/Me complexé, dans les deux cas, l'isotope migre vers la cathode. Si l'on diminue progressivement la valeur de ce rapport en augmentant le pH, on arrive, dans le cas de l'EDTA, à un point de non-migration bientôt suivi d'ailleurs par une migration du complexe négatif AmY^- vers l'anode.

Dans le cas du HEDTA, on obtient non plus un point mais une zone de non-migration et ceci peut aisément se comprendre si l'on considère que le complexe normalement attendu entre les lanthanides et le HEDTA est neutre.

Sur la base de ces résultats, il faut donc admettre, au delà d'une certaine valeur de pH, la formation d'une entité complexe négative; on est tout naturellement amené à se demander si la migration de l'activité vers l'anode ne résulte pas simplement d'une élution chromatographique par les ions H_2Y^- qui migrent dans le champ électrique; s'il en était ainsi, on devrait évidemment s'attendre à une séparation Am^{3+}/Cm^{3+} comme en chromatographie ordinaire. En fait, KRAAK ET VAN OUYEN ont montré qu'il n'en est rien; les deux actinides se déplacent à la même vitesse et il est vraisemblable qu'il s'agit bien de la migration de complexes négatifs de ces deux éléments.

Tout cela semble indiquer que l'hypothèse de l'existence de deux complexes différents, l'un neutre, l'autre négatif, dont les proportions varient avec le pH, doit être retenue.

On ne peut non plus manquer de relever dès à présent la coïncidence qui existe entre les résultats d'électromigration et ceux obtenus par chromatographie sur résine cationique en ce qui concerne l'apparition d'un nouveau phénomène: à partir de pH 2.85, une entité négative apparaît, elle se manifeste par la migration de l'activité vers l'anode et, en même temps, des anomalies apparaissent dans les courbes d'élution².

Si ce complexe négatif existe réellement, il doit pouvoir être mis en évidence par fixation sur résine anionique et des expériences de distribution doivent permettre de préciser sa nature.

ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION DE L'EUROPIUM ET DU THULIUM ENTRE UNE RÉSINE ANIONIQUE DOWEX I ET UNE SOLUTION DE HEDTA

Conditions expérimentales

Nous avons mesuré, par la méthode d'équilibration statique précédemment

décrite², la distribution de l'euprium entre une résine Dowex 1 X4, 50/100 mesh, sous forme Cl^- et une solution aqueuse 10^{-2} molaire en HEDTA, 0.15 molaire en KCl à différents pH. Environ 0.3 g de résine sèche sont équilibrés pendant 15 h, à 22° , avec 25 ml de solution complexante contenant le traceur radioactif.

Nous avons également étudié, par la même méthode d'équilibration statique, la fixation du thulium sur un échangeur anionique. Les conditions expérimentales sont identiques à l'exception de la concentration en KCl; en effet, pour augmenter les valeurs absolues de K_a et nous trouver dans un domaine de mesure favorable, nous avons supprimé l'effet de masse des ions chlorures en réalisant ces expériences en l'absence de KCl.

Résultats et discussion

Euprium

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II et représentés graphiquement dans la Fig. 3.

TABLEAU II

FIXATION SUR RÉSINE ANIONIQUE DOWEX 1 X4, 50/100 MESH SOUS FORME Cl^- , DU COMPLEXE FORMÉ ENTRE L'EUORIUM ET LE HEDTA EN SOLUTION AQUEUSE 10^{-2} MOLAIRE EN COMPLEXANT ET 0.15 MOLAIRE EN KCl à DIFFÉRENTS pH.

Température: 22° . Équilibration de 15 h. Volume de solution: 25 ml.

pH	Poids de résine (g)	Activité initiale (c.p.s./min/ml)	Activité finale (c.p.s./min/ml)	$\log K_a$
3.80	0.3156	454800	454640	-1.52
2.90	0.3087	386305	384058	-0.313
3.08	0.3243	352912	347680	0.077
2.22	0.2479	183418	180792	0.166
3.60	0.2274	176691	171831	0.496
3.80	0.2665	185208	178071	0.575
4.18	0.3118	176299	164212	0.774
4.50	0.2448	172942	159809	0.927
5.05	0.2820	406531	368585	0.972
5.60	0.2770	180302	162298	1.004
6.05	0.2675	182865	164414	1.024
8.05	0.2805	179398	159525	1.046

On observe, à partir de pH 2.85, la fixation d'une partie de l'activité sur la résine et cette fixation augmente avec le pH. On obtient l'adsorption limite pour une valeur de pH de 8.5 environ.

Il est donc certain cette fois, qu'une entité complexe négative, migrant vers l'anode sous l'action d'un champ électrique et se fixant sur un échangeur anionique, existe au delà d'une certaine valeur de pH.

L'existence d'un complexe du type $\text{EuCl}_n^{(n-3)-}$ est exclue dans un milieu 0.15 molaire seulement en ions Cl^- (réf. 6). Notons d'ailleurs que les expériences d'électromigration ont été effectuées en l'absence de KCl: le complexe négatif s'est malgré tout manifesté.

Le complexe EuYOH^- mis en évidence par GUPTA ET POWELL⁷ n'apparaît qu'à des pH très élevés, de l'ordre de 9.

Dans les conditions expérimentales adoptées et dans la zone de pH étudiée, seule l'hypothèse de la formation d'un complexe double, contenant deux molécules de chélatant par ion métallique, peut être retenue.

Nous allons tâcher, par l'analyse de la courbe de distribution sur résine anionique, d'identifier la nature de ce nouveau complexe et de calculer sa constante de dissociation.

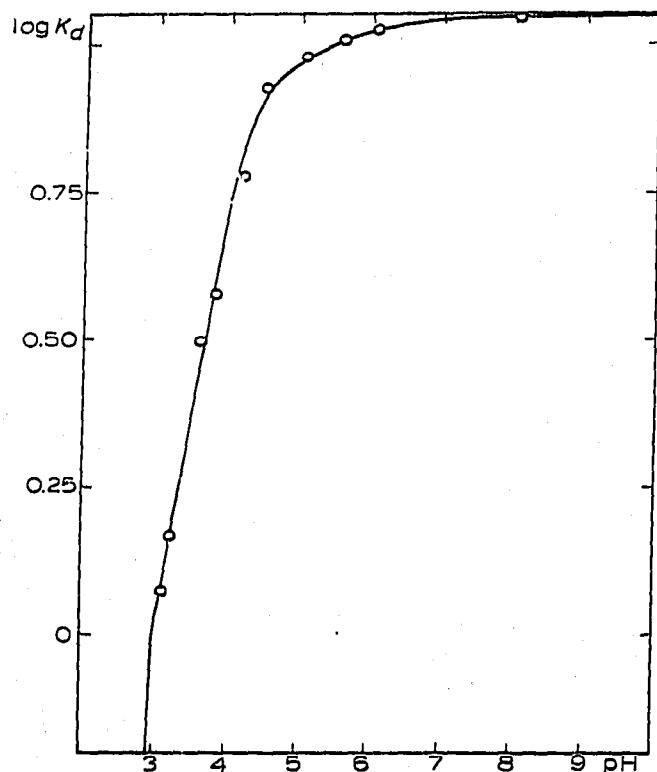
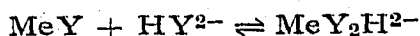


Fig. 3. Fixation sur résine anionique Dowex 1 X₄, 50/100 mesh sous forme Cl⁻ du complexe formé entre l'euprium et le HEDTA en solution aqueuse 10⁻² molaire en complexant, 0.15 molaire en KCl, à différents pH.

Remarquons tout d'abord que la valeur du pH de 8.5 correspondant à l'obtention de la limite de distribution, coïncide avec la fin de la neutralisation du complexant en HY²⁻, c'est-à-dire, avec le maximum de concentration de la forme HY²⁻. On peut donc supposer que le nouveau complexe qui se forme au delà de pH 2.85 résulte de la réaction :



avec

$$K_c'(\text{Eu}) = \frac{[\text{MeY}][\text{HY}^{2-}]}{[\text{MeY}_2\text{H}^{2-}]}$$

Dans ces conditions, le coefficient de distribution sur résine anionique s'exprime de la façon suivante :

$$K_d = \frac{[\text{MeY}_2\text{H}^{2-}]_R}{[\text{MeY}_2\text{H}^{2-}]_S + [\text{MeY}]_S} = K_d^0 \frac{1}{1 + \frac{K_c'(\text{Eu})\theta_3}{[\text{H}_3\text{Y}]_t}} \quad (1)$$

$I/\theta_1, I/\theta_2, I/\theta_3, I/\theta_4$ représentant les quatre fonctions de distribution du complexant. Leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau III.

TABLEAU III

FONCTIONS DE DISTRIBUTION DE HEDTA À DIFFÉRENTS pH

pH	$-\log\theta_1$	$-\log\theta_2$	$-\log\theta_3$	$-\log\theta_4$	pH	$-\log\theta_1$	$-\log\theta_2$	$-\log\theta_3$	$-\log\theta_4$
0	0	-2.64	-7.97	-17.7	7.5	-7.04	-2.17	0	-2.23
0.5	0	-2.14	-6.97	-16.2	8	-8.03	-2.68	-0.01	-1.74
1	-0.01	-1.65	-5.98	-14.71	8.5	-9.05	-3.19	-0.02	-1.25
1.5	-0.03	-1.17	-5.00	-13.23	9	-10.10	-3.74	-0.07	-0.80
2	-0.09	-0.73	-4.06	-11.79	9.5	-11.23	-4.37	-0.20	-0.43
2.5	-0.24	-0.38	-3.21	-10.44	10	-12.42	-5.13	-0.46	-0.18
3	-0.52	-0.16	-2.49	-9.22	10.5	-13.87	-6.01	-0.84	-0.07
3.5	-0.93	-0.06	-1.89	-8.12	11	-15.49	-6.96	-1.29	0
4	-1.40	-0.04	-1.37	-7.10	11.5	-16.81	-8.01	-1.78	0
4.5	-1.92	-0.06	-0.89	-6.12	12	-18.30	-8.94	-2.27	0
5	-2.53	-0.17	-0.50	-5.23	12.5	-19.80	-9.94	-2.77	0
5.5	-3.25	-0.39	-0.23	-4.45	13	-21.30	-10.94	-3.27	0
6	-4.11	-0.75	-0.08	-3.81	13.5	-22.80	-11.94	-3.77	0
6.5	-5.06	-1.20	-0.03	-3.26	14	-24.30	-12.94	-4.27	0
7	-6.04	-1.68	-0.01	-2.74					

Le terme $[Me^{3+}]_s$ peut être négligé au dénominateur de la formule (1); en effet, dès pH = 2.5 le rapport Me^{3+}/MeY vaut, pour l'euporium, $10^{-2.77}$.

Pour des valeurs de pH suffisamment élevées, la concentration en MeY devient négligeable devant celle en MeY_2H^{2-} . La valeur du $\log K_a$ tend vers une valeur constante, indépendante du pH et égale à 1.045.

La formule (1) peut s'exprimer d'une autre façon :

$$\log \left(\frac{K_a^0}{K_a} - 1 \right) = -\log [HY^{2-}] + \log K_c'(\text{Eu}) \quad (2)$$

Cela signifie que, si le complexe négatif résulte bien de la réaction $MeY + HY^{2-}$, en portant en graphique $\log[(K_a^0/K_a) - 1]$ en fonction de $\log[HY^{2-}]$, on doit trouver une droite de pente égale à 1. D'autre part, pour $\log[(K_a^0/K_a) - 1] = 0$, on voit, par la formule (2), que $\log K_c'(\text{Eu})$ est égal au $\log [HY^{2-}]$.

La Fig. 4 prouve la validité des hypothèses émises; la pente égale 0.99 et nous calculons pour $K_c'(\text{Eu})$ la valeur de $10^{-3.26}$.

Thulium

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le Tableau IV et présentés graphiquement sur la Fig. 5.

Comme dans le cas de l'euporium, le complexe formé entre le thulium et HEDTA peut être adsorbé sur un échangeur d'anions; mais l'allure de la courbe de distribution est nettement différente et l'équation théorique précédente qui régit la fixation de l'euporium ne peut plus convenir à l'interprétation de la distribution du complexe avec le thulium; $\log K_a$ croît d'abord, en fonction du pH, avec une pente de 0.31 jusqu'à pH 4.8 environ (ce pH correspond, sur une courbe de titrage de H_3Y , à la neutralisation totale de la première fonction acide); au delà de cette valeur de pH, $\log K_a$ continue à croître en fonction du pH avec une pente plus forte égale à 0.64.

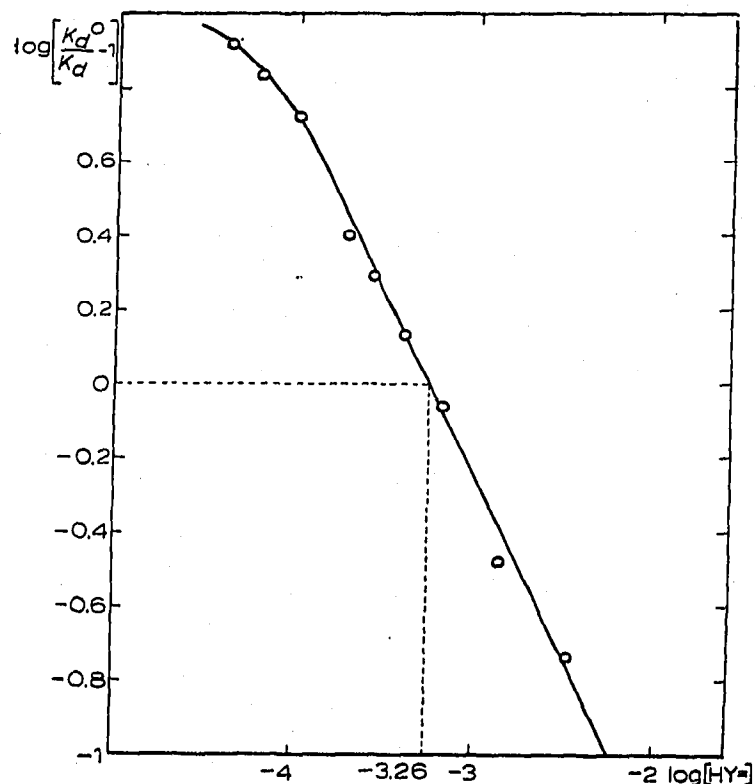


Fig. 4. Détermination de la constante de stabilité du complexe EuH_2Y_2^- .

TABLEAU IV

FIXATION SUR RÉSINE ANIONIQUE DOWEX I X 4, 50/100 MESH, SOUS FORME Cl^- DU COMPLEXE FORMÉ ENTRE L'HEDTA ET LE THULIUM EN SOLUTION AQUEUSE 10^{-2} MOLLAIRE EN COMPLEXANT, À DIFFÉRENTS PH

Température: 22° . Équilibration de 15 h. Volume de solution: 25 ml.

<i>pH</i>	<i>Poids de résine (g)</i>	<i>Activité initiale (c.p.s./min/ml)</i>	<i>Activité finale (c.p.s./min/ml)</i>	<i>logK_a</i>
1.98	0.8816	328734	282544	0.67
2.38	1.0098	563242	484051	0.61
2.84	1.1752	365419	295207	0.71
3.29	0.6843	330051	260872	0.99
3.55	0.6414	707378	550303	1.05
3.77	0.9652	310372	226789	0.98
4.13	0.6131	353981	252191	1.22
4.55	0.5432	255956	163457	1.42
4.88	0.8137	437390	217288	1.50
5.17	1.1176	268273	99750	1.63
5.50	1.0586	238703	59037	1.87
5.71	0.9994	246686	49816	2.01
5.77	0.9040	305665	57287	2.09
6.04	0.7004	338531	60868	2.22
6.22	0.8713	623622	64225	2.41

On peut donc supposer que le complexe qui existe dans la région des faibles valeurs de pH répond à la formule MeY_2H_2^- alors que dans le domaine des valeurs plus élevées de pH, il correspond à la formule $\text{MeY}_2\text{H}^{2-}$.

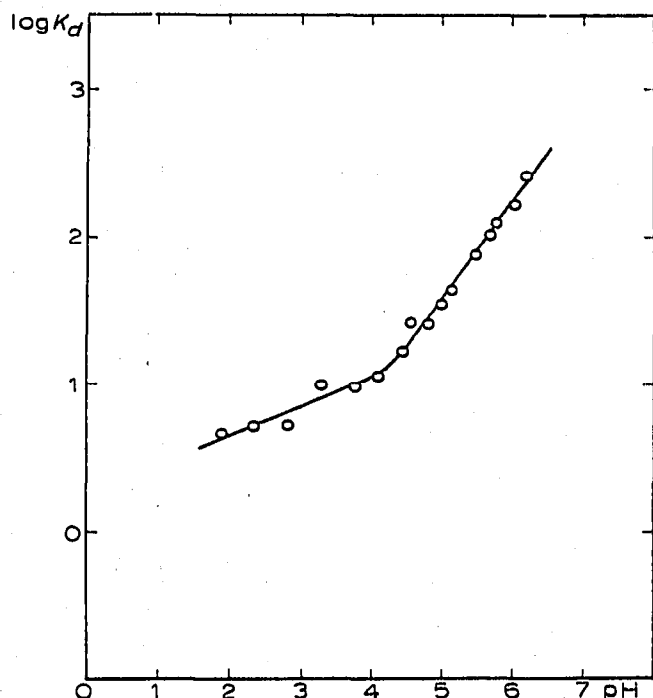


Fig. 5. Fixation sur résine anionique Dowex 1 X₄, 50/100 mesh sous forme Cl^- du complexe formé entre le thulium et HEDTA en solution aqueuse 10^{-2} molaire en complexant à différents pH. Comparaison de la courbe théorique calculée et des points expérimentaux.

Le coefficient de distribution, pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 3, s'exprime alors par une formule analogue à celle établie dans le cas de l'euprium:

$$K_d = K_{d_1}^{\circ} \frac{1}{1 + \frac{K_c'(\text{Tm})\theta_2}{[\text{H}_3\text{Y}]_t}} \quad (3)$$

avec

$$K_c'(\text{Tm}) = \frac{[\text{TmY}] [\text{H}_2\text{Y}^-]}{[\text{TmH}_2\text{Y}_2^-]}$$

En appliquant la relation (3) à deux pH, il est possible de calculer les deux inconnues. Ainsi, en prenant les valeurs de K_d à pH 2 et 3 et celles de θ_2 du Tableau III, on trouve $K_c'(\text{Tm}) = 10^{-2.65}$ et $K_{d_1}^{\circ} = 10$.

Pour des valeurs plus élevées de pH, supérieures à 5.5, on peut imaginer l'équation suivante:

$$K_d = \frac{[\text{TmHY}_2^{2-}]_R}{[\text{TmH}_2\text{Y}_2^-]_S + [\text{TmHY}_2^{2-}]_S}$$

avec

$$K_a = \frac{[\text{TmHY}_2^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{TmH}_2\text{Y}_2^-]}$$

d'où

$$K_a = K_{a_2}^\circ \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \quad (4)$$

En appliquant deux fois la formule (4) à pH 5.5 et 6 respectivement, on trouve $K_a = 10^{-6.15}$ et $K_{a_2}^\circ = 410$.

Enfin, dans la zone de pH intermédiaire, comprise entre 3 et 5.5, les deux espèces anioniques sont présentes, dans la résine et en solution. La formule qui régit l'extraction peut alors s'écrire :

$$K_a = \frac{[\text{TmH}_2\text{Y}_2^-]_R}{[\text{TmY}]_S + [\text{TmH}_2\text{Y}_2^-]_S + [\text{TmHY}_2^{2-}]_S} + \frac{[\text{TmHY}_2^{2-}]_R}{([\text{TmY}]_S + [\text{TmH}_2\text{Y}_2^-]_S + [\text{TmHY}_2^{2-}]_S)}$$

ou encore

$$K_a = K_{a_1}^\circ \frac{1}{1 + 10^2 K_c' (\text{Tm}) \theta_2 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} + K_{a_2}^\circ \frac{1}{1 + 10^2 \theta_2 [\text{H}^+] \frac{K_c' (\text{Tm})}{K_a} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques, on obtient la formule suivante :

$$K_a = K_{a_1}^\circ \frac{1}{1 + 10^{-0.65} \theta_2 + \frac{10^{-6.15}}{[\text{H}^+]}} + K_{a_2}^\circ \frac{1}{1 + 10^{6.15} [\text{H}^+] + 10^{3.50} [\text{H}^+] \theta_2}$$

Dans le domaine de pH étudié, les termes $10^{-6.15}/[\text{H}^+]$ et $10^{3.50} [\text{H}^+] \theta_2$ sont négligeables, la formule finale devient donc :

$$K_a = K_{a_1}^\circ \frac{1}{1 + 10^{-0.65} \theta_2} + K_{a_2}^\circ \frac{1}{1 + 10^{6.15} [\text{H}^+]} \quad (5)$$

La comparaison des points expérimentaux avec la courbe théorique calculée sur la base des formules (3), (4) et (5) et représentée sur la Fig. 5, semble prouver la validité des hypothèses émises.

L'existence de complexes négatifs de types $\text{MeY}_2\text{H}_n^{(3-n)-}$ est ainsi définitivement établie par ces expériences d'électromigration et d'adsorption sur échangeur anionique. Une preuve supplémentaire en est fournie par un travail récent de ÉBERLÉ ET BAYAT, qui met en évidence la formation d'un complexe double du même type entre les actinides trivalents et le HEDTA⁸.

INTERPRÉTATION DES VALEURS DES FACTEURS DE SÉPARATION DES LANTHANIDES OBTENUS PAR ÉLUTION SUR RÉSINE CATIONIQUE

Le facteur de séparation pour les éléments A et B, élués au moyen d'un agent complexant sur une résine échangeuse d'ions est donné par la relation :

$$\alpha_{\text{B}}^{\text{A}} = \frac{K_{\text{a}}^{\circ}(\text{A})K_{\text{c}}(\text{A})}{K_{\text{a}}^{\circ}(\text{B})K_{\text{c}}(\text{B})}$$

en admettant la formation du seul complexe MeY et dans l'hypothèse où tout le métal est complexé.

Ainsi, si nous calculons le facteur de séparation Tm-Eu d'après les valeurs des constantes de dissociation données par SPEDDING *et al.*⁴ et la valeur du rapport $K_{\text{a}}^{\circ}(\text{Eu})/K_{\text{a}}^{\circ}(\text{Tm})$ donnée par SURLS⁹, on trouve :

$$\alpha_{\text{Tm}}^{\text{Eu}} = 10^{0.15} \frac{10^{-15.21}}{10^{-15.38}} \approx 2$$

Or, lors d'une expérience d'éluion réalisée au moyen de HEDTA et détaillée dans la première de nos publications¹, nous avons obtenu $\alpha_{\text{Tm}}^{\text{Eu}} = 6.80$.

Nous allons voir qu'il est maintenant possible, en tenant compte de la formation des complexes négatifs, d'expliquer cette discordance apparente.

Rappelons tout d'abord que cette expérience d'éluion des douze terres rares a été réalisée à un pH égal 2.5. Or, nous venons de montrer, par des expériences d'électromigration et de fixation sur résine anionique, qu'à un pH inférieur à 2.7, le complexe négatif entre l'euporium et le HEDTA ne se forme pratiquement pas.

La Fig. 6 où nous avons porté $\log K_{\text{d}}(\text{Eu})$ en fonction de $\log [\text{H}_3\text{Y}]_t$ au pH égal

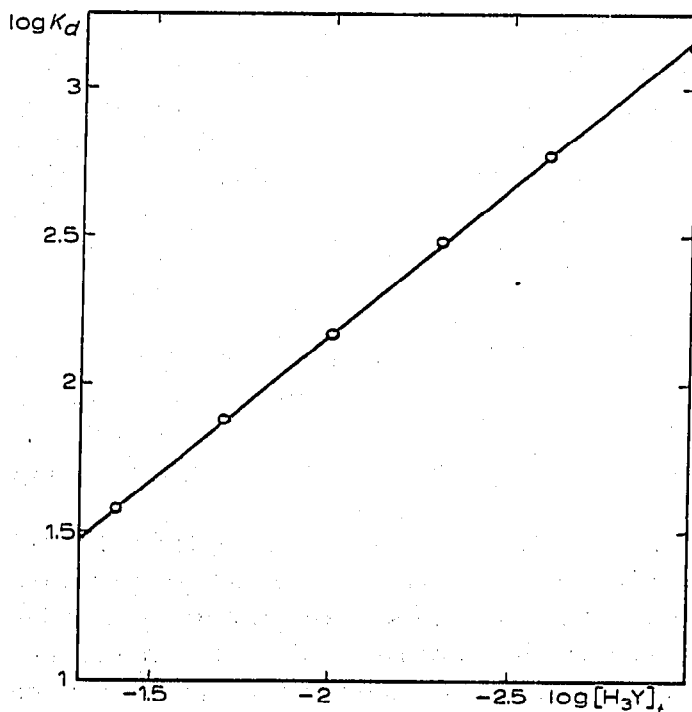


Fig. 6. Distribution de l'euporium entre une résine Dowex 50 X8, 200/400 mesh et une solution aqueuse à pH 2.5 en fonction de la variation de la concentration en complexant.

à 2.5 par distribution sur résine cationique prouve une fois de plus la validité de cette hypothèse.

Dans ces conditions, le coefficient de distribution de l'euporium peut s'exprimer par la formule suivante :

$$K_d(\text{Eu}) = K_d^\circ(\text{Eu}) \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{Y}]_l}{\theta_4 K_c(\text{Eu})}} \quad (6)$$

Nous avons par contre montré que, pour cette même valeur de pH, le complexe négatif TmH_2Y_2^- se forme entre le thulium et le HEDTA. Le coefficient de partage du thulium pour une résine cationique s'exprime alors par la relation suivante :

$$K_d(\text{Tm}) = \frac{[\text{Tm}^{3+}]_R}{[\text{Tm}^{3+}]_S + [\text{TmY}]_S + [\text{TmH}_2\text{Y}_2^-]_S}$$

ou encore

$$K_d(\text{Tm}) = K_d^\circ(\text{Tm}) \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{Y}]_l}{\theta_4 K_c(\text{Tm})} + \frac{[\text{H}_3\text{Y}]_l^2}{\theta_4 \theta_2 K_c(\text{Tm}) K_c'(\text{Tm})}} \quad (7)$$

Ces deux équations (6) et (7) vont nous permettre de calculer le facteur de séparation dans les conditions de l'expérience mentionnée, à savoir :

$$[\text{H}_3\text{Y}]_l = 10^{-2} \text{ mole/l}, \theta_4 = 10^{10.44}, \theta_2 = 10^{0.38}, K_c(\text{Tm}) = 10^{-15.38} \text{ (ref. 4)}, \\ K_c(\text{Tm}) = 10^{-15.21} \text{ (ref. 4)} \text{ et enfin } K_c'(\text{Tm}) = 10^{-2.65}$$

La valeur calculée sur la base de ces données vaut $\alpha_{\text{Tm}}^{\text{Eu}} = 6.03$.

La concordance entre la valeur calculée et celle trouvée par chromatographie est très satisfaisante si l'on tient compte de l'incertitude concernant les valeurs de K_d° et les erreurs dans les différentes constantes d'équilibre. Il y aura lieu de compléter les expériences avec les autres terres yttriques et de voir si cette hypothèse se vérifie à nouveau.

CONCLUSIONS

Alors que les constantes de dissociation terres-rares HEDTA déterminées par potentiométrie ne laissaient espérer aucune séparation pour les éléments allant du thulium à l'euporium, nous avons vu, qu'à pH égal à 2.5, il est possible de séparer, de manière efficace, tous les lanthanides lorsque le complexant est en grand excès vis-à-vis des terres rares.

La formation d'un complexe 1:2 entre les terres rares yttriques et le HEDTA est donc de nature à améliorer de façon considérable les séparations chromatographiques.

Nous avons mis en évidence d'autres particularités, notamment dans les courbes de distribution sur résine cationique et dans le nombre de plateaux théoriques des colonnes². Ces particularités ne s'expliquent pas directement par l'existence de ce complexe; elles sont en partie d'ordre cinétique et elles seront discutées dans une publication ultérieure.

REMERCIEMENTS

Il nous est agréable de remercier ici l'I.I.S.N. pour les subsides accordés qui nous ont permis de mener à bien ces recherches.

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient, par électrochromatographie et adsorption sur résine anionique, la nature des complexes formés entre les lanthanides et le HEDTA.

Il résulte de leurs essais que, à partir d'une certaine valeur de pH caractéristique de l'élément considéré, il se forme, entre les terres rares et le complexant, un complexe négatif du type $MeY_2H_n^{(3-n)-}$.

L'existence de cette nouvelle entité complexe permet d'interpréter certaines anomalies apparentes dans les courbes d'élution des terres rares yttriques sur échangeur cationique, par l'acide hydroxyéthylènediaminetriacétique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. MERCINY ET G. DUYKAERTS, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 164.
- 2 E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS, *J. Chromatog.*, 26 (1967) 471.
- 3 C. SCHOUMACHER, E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS, *J. Chromatog.*, 31 (1967) 510.
- 4 F. H. SPEDDING, J. E. POWELL ET E. J. WHEELWRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 34.
- 5 W. KRAAK ET J. VAN OUYEN, *Final Report on Transplutonium Research, Euratom contract 005-61-11 TPUN PETTEN*, 1965.
- 6 M. WARD ET G. A. WELCH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 395.
- 7 A. K. GUPTA ET J. E. POWELL, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 955.
- 8 S. H. ÉBERLÉ ET I. BAYAT, *Radiochim. Acta*, 7 (1967) 214.
- 9 J. P. SURLS, JR., *Thesis*, University of California, Berkeley, 1956.

J. Chromatog., 35 (1968) 549-561