

CHROM. 4060

UNE ÉTUDE ÉLECTROPHORÉTIQUE DES COMPLEXES DES LANTHANIDES AVEC L'ACIDE 1,2-DIAMINO-CYCLOHEXANE-N,N,N',N'-TÉTRAACÉTIQUE

ELENA JERCAN ET GR. POPA

Faculté de Chimie, Université de Bucarest (Roumanie)

(Reçu le 26 novembre 1968; manuscrit modifié reçu le 17 mars 1969)

SUMMARY

Application of electrophoresis to the study of complex compounds of the lanthanides with 1,2-diamino-cyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid

The stability of the complexes of lanthanum and the lanthanides with 1,2-diamino-cyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid was studied by means of paper electrophoresis.

The variation in electrophoretic mobility was studied as a function of the pH and of the anionic concentration of the ligand. The conditions for maximum electrophoretic separation were determined. The instability constants were calculated by two methods and their dependence on the atomic number of the lanthanides was examined.

INTRODUCTION

En étudiant, à l'aide de la méthode électrophorétique sur papier, la migration différentielle des ions dans des conditions expérimentales variables, on peut changer certains paramètres de travail afin d'agrandir les distances entre les zones d'électromigration, et assurer de cette manière des séparations efficaces. Ces changements influencent la modification des équilibres entre les concentrations des ions simples et des ions complexes et par conséquent, elles donnent la possibilité de déterminer les constantes de stabilité. On connaît peu d'études concernant la détermination des stabilités des complexes métalliques par la méthode électrophorétique¹⁻⁴.

Dans le présent travail, on a étudié la stabilité des complexes des éléments lanthanides en utilisant comme agent complexant l'acide cyclohexanediamino-tétracétique (CDTA). La réaction de formation de ces combinaisons complexes conduit à l'acide HLn CDTA, de force moyenne et qui dissocie facilement.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

On a travaillé avec un appareil d'électrophorèse Karl Zeiss Jena E.R.I.-10. Le papier Whatman No. 1 a été utilisé comme support pour stabiliser les zones d'électromigration.

Les terres rares étaient de provenance Johnson Matthey & Co. Ltd. (Spectrographically Standardised Substance), à l'exception du cérium (Carlo Erba) et du lanthane (Austranale Präparate).

L'électrolyte de base a été tamponné en vérifiant la valeur du pH au pH-mètre Dr. Schwabe. On a employé une force ionique constante (0.1), corrigée au KNO_3 .

Après décomposition du composé à l'acide chlorhydrique 10%, les électrophérogrammes ont été révélés au murexide. Les mobilités ont été déterminées par rapport à l'ion étalon $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$. Comme indicateurs électroosmotiques on a employé la glucose et l'antipyrine.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La variation des mobilités électrophorétiques de combinaisons complexes du lanthane et des lanthanides avec l'acide CDTA a été étudiée en fonction de deux facteurs importants: la concentration en ions hydrogène et la concentration en anion complexant. Ces recherches ont été poursuivies dans un domaine de pH acide, c'est à dire dans le domaine où les stabilités des combinaisons complexes formées décroissent et où l'on peut mettre nettement en évidence les différences entre les constantes de stabilité.

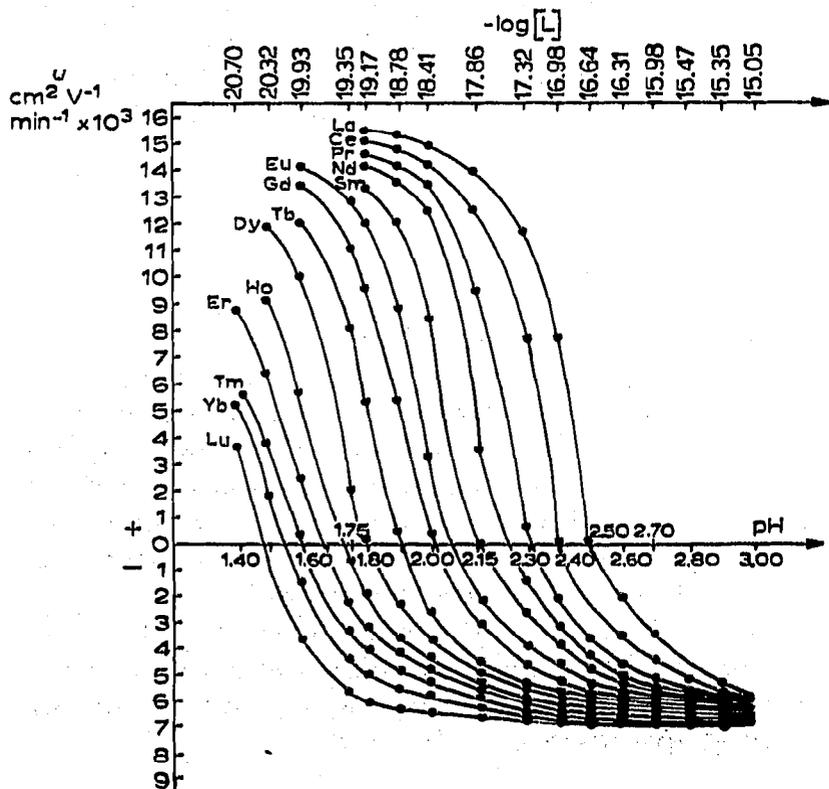


Fig. 1. La variation des mobilités électrophorétiques avec le pH (150 V; 2 h; $\mu = 0.1$).

La détermination des positions des zones a été effectuée dans l'intervalle de 1.4-3.0 unités de pH (Fig. 1). On a constaté une variation des mobilités, conduisant à un changement de direction d'électromigration, ce qui implique la décomposition des combinaisons complexes suivant la réaction d'équilibre (1).



À un accroissement d'acidité, correspond le déplacement de l'équilibre vers la droite par la participation active du cation dans la mobilité électrophorétique totale.

La réversibilité de la réaction (1) est mise en évidence dans Fig. 1 par la continuité des courbes. En étudiant le graphique, on peut conclure que pour un pH > 2.50 le déplacement est électronégatif et que la combinaison complexe formée est du type Ln CDTA⁻, cette forme apparaît intégralement pour tous les éléments à un pH > 3.0, où l'on observe un palier. Pour un pH < 1.5 on constate l'inverse, une migration électropositive, ce qui suppose une décomposition des combinaisons complexes et la migration du cation libre.

Pratiquement on peut conclure que cet intervalle de pH relativement restreint constitue la condition d'une séparation optimum. Les différences de stabilité des combinaisons complexes respectives et l'action de la concentration des ions d'hydrogène déterminent un espacement maximum des éléments étudiés. L'espacement des zones d'électromigration atteint la valeur maximum pour le pH 1.80 (Fig. 2).

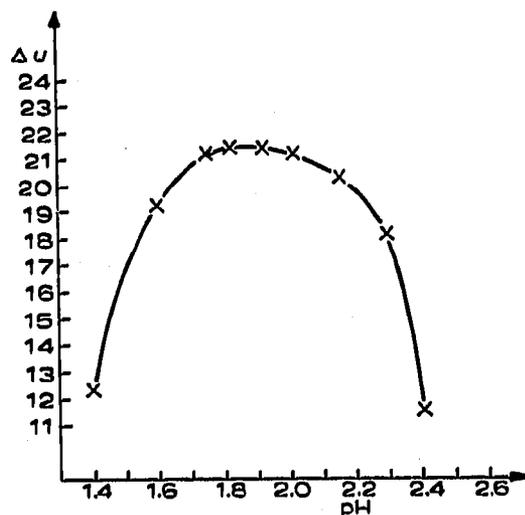


Fig. 2. La variation du Δu en fonction du pH ($\Delta u = u_{Lu} - u_{Lu}$).

Dans la Fig. 3 on a porté en graphiques les mobilités en fonction de la concentration de l'agent complexant à un pH constant 1.80, optimum pour la séparation.

Pour le calcul des valeurs approximatives des concentrations de l'acide complexant on a tenu compte de leur dépendance de la concentration des ions d'hydrogène et de ses constantes de dissociation.

L'analyse de ces courbes donne des informations sur les combinaisons formées et sur leur stabilités dans les conditions expérimentales établies. La diminution, entre

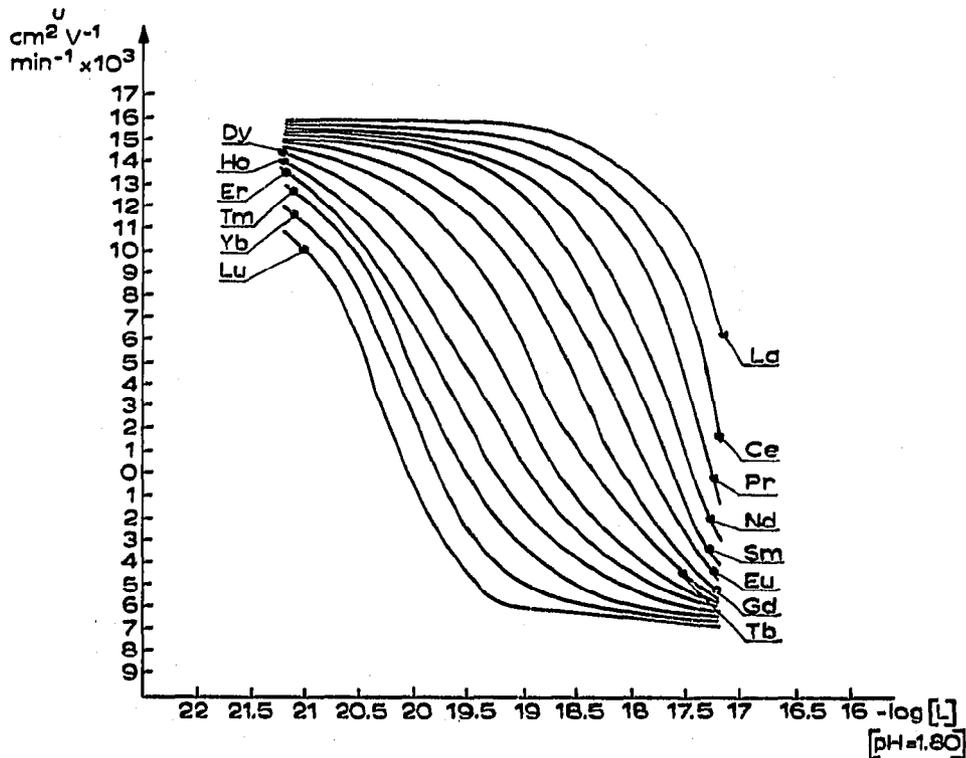


Fig. 3. La dépendance des mobilités électrophorétiques de la concentration du ligand (pH constant).

certaines limites, de la concentration de l'anion ligand est suivie par une migration cationique qui correspond à l'électromigration de l'ion métallique. On constate un espacement maximum des zones sur le phérogramme pour une concentration du ligand égale à $-\log [L] = 19.17$ (Fig. 4).

On admet donc qu'à une certaine concentration donnée de l'anion ligand

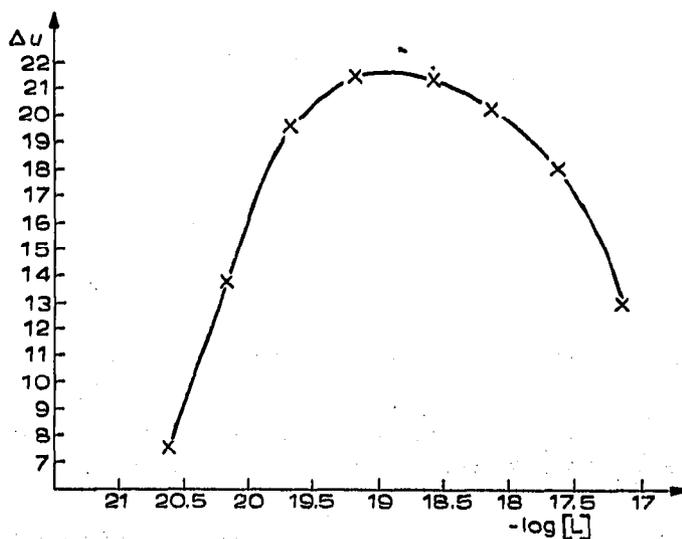


Fig. 4. La variation du Δu en fonction de la concentration du ligand ($\Delta u = u_{La} - u_{Lu}$).

correspondent une grande variation de la stabilité des combinaisons complexes et une bonne possibilité de séparation; en dépassant cette concentration on favorise une tendance trop marquée vers la formation des combinaisons complexes, tandis que pour les valeurs qui lui sont inférieures cette tendance est diminuée de beaucoup. Dans les deux sens on constate un rapprochement des zones et par conséquent une séparation moins nette.

Vu que les combinaisons complexes des lanthanides avec l'acide CDTA sont très stables et n'ont qu'un seul degré de dissociation, on a pu déterminer les constantes d'instabilité à l'aide de la variation des mobilités électrophorétiques en fonction des deux facteurs étudiés.

La détermination des constantes d'instabilité, basée sur les valeurs des déplacements des zones d'électromigration, est retrouvée dans le rapport des concentrations à l'équilibre entre les ions simples et complexes. Les concentrations peuvent être remplacées par les mobilités électrophorétiques constatées, ce qui conduit à une expression analogue à celle obtenue par l'électrophorèse continue¹.

$$\log K = \log \frac{u_{ML} - u_v}{u_v - u_M} + \log a_L + \log \frac{\gamma_M}{\gamma_{ML}} \quad (2)$$

où u_{ML} , u_M représentent les mobilités de l'ion complexe et de l'ion métallique libre et u_v la mobilité variable liée au pH et à l'activité du ligand; γ_M et γ_{ML} sont des coefficients d'activité.

TABLEAU I

LES CONSTANTES D'INSTABILITÉ DES COMBINAISONS COMPLEXES DU LANTHANE ET DES LANTHANIDES AVEC L'ACIDE CDTA

Élément	- log K		Élément	- log K	
	a	b		a	b
La	17.91	16.88	Tb	19.73	19.13
Ce	18.18	17.23	Dy	20.03	19.50
Pr	18.46	17.53	Ho	20.21	19.76
Nd	18.64	17.89	Er	20.58	20.04
Sm	18.82	18.21	Tm	20.73	20.28
Eu	19.10	18.55	Yb	20.98	20.47
Gd	19.34	18.71	Lu	21.25	20.66

Dans le Tableau I (colonne a) se trouvent les valeurs moyennes des constantes d'instabilité calculées par cette méthode en employant les données expérimentales.

On a déterminé graphiquement les constantes d'instabilité par la méthode de JOKL³ à l'aide du graphique qui décrit la variation des mobilités en fonction du pH (Fig. 1).

La relation entre les mobilités u' (valeurs données par la relation simplifiée $2u' = u_{i-1} + u_i$) et les constantes d'instabilité des combinaisons complexes, a été exprimée au moyen des concentrations (valeurs logarithmiques) en agent complexant, à la partie supérieure du graphique mentionné. Pratiquement on n'a considéré que l'équilibre (1) qui limite la considération des mobilités pour les ions simples et les ions complexes.

Les valeurs moyennes de ces constantes d'instabilité obtenues graphiquement par cette seconde méthode, se trouvent dans la colonne b du Tableau I.

La comparaison des constantes d'instabilité obtenues par les deux méthodes, présente une concordance satisfaisante avec les résultats obtenus par d'autres méthodes⁵⁻⁷.

Les valeurs des mobilités électrophorétiques, dans les conditions expérimentales établies, indiquent la variation logarithmique des constantes d'instabilité (Fig. 5.)

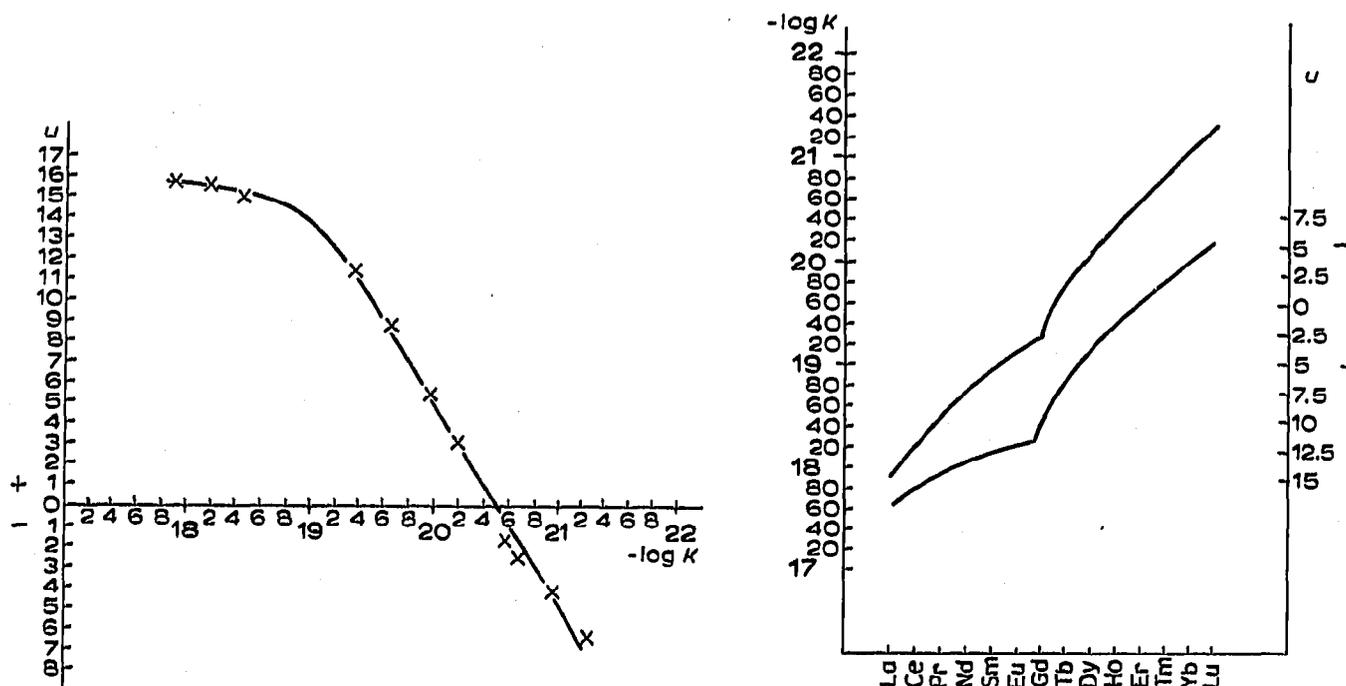


Fig. 5. La variation des mobilités électrophorétiques en fonction des constantes d'instabilité (pH 1.80; $\mu = 0.1$).

Fig. 6. La dépendance des constantes d'instabilité des combinaisons complexes avec le CDTA. (haut) et des mobilités électrophorétiques (bas) avec le numéro d'ordre des lanthanides.

La dépendance est linéaire, à l'exception des premiers éléments auxquels correspond une stabilité réduite par rapport à celle des autres éléments.

La variation des constantes d'instabilité avec le numéro d'ordre montre une discontinuité pour le gadolinium (Fig. 6). Le parallélisme entre cette représentation graphique et la dépendance des mobilités des zones d'électromigration du même paramètre, dans les conditions expérimentales établies, est respecté d'une manière évidente.

La discontinuité observée pour le gadolinium est également mise en évidence par la valeur exaltée du rayon ionique de cet élément et par la variation des constantes de stabilité d'autres combinaisons complexes des lanthanides.

RÉSUMÉ

Dans la présente note on fait des recherches concernant la stabilité des combinaisons complexes du lanthane et des lanthanides avec l'acide 1,2-diamino-cyclo-

hexane-N,N,N',N'-tétraacétique, à l'aide de la méthode électrophorétique sur papier.

On étudie la variation des mobilités électrophorétique en fonction du pH et de la concentration en anion ligand en déterminant les conditions d'un espacement maximum des zones d'électromigration. On calcule les constantes d'instabilité par deux méthodes et on étudie ensuite leur dépendance du numéro d'ordre des éléments.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V. P. SHVEDOV ET A. V. STEPANOV, *Radiokhimiya*, 1 (1959) 162.
- 2 V. P. SHVEDOV ET A. V. STEPANOV, *Radiokhimiya*, 1 (1959) 668.
- 3 V. JOKL, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 71.
- 4 R. A. BAILEY ET A. STEGER, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 374.
- 5 G. SCHWARZENBACH, R. GUT ET G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1954) 937.
- 6 L. HOLLECK ET G. LIEBOLD, *Naturwiss.*, 44 (1957) 582.
- 7 L. HOLLECK, *Z. Naturforsch.*, 26 (1947) 81.

J. Chromatog., 42 (1969) 89-95