

CHROM. 9223

## PARTAGE D'AGENTS CHÉLATANTS ENTRE UN ÉCHANGEUR DE CATIONS IMBIBÉ D'EAU ET UN SOLVANT NON MISCIBLE À L'EAU

C. POITRENAUD

Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, B.P. No. 6, 91190 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 11 février 1976)

---

### SUMMARY

*Partition of chelating agents between a cationic ion exchanger swollen with water and a water-immiscible solvent*

A study of the equilibria between a cationic ion exchanger swollen with water and a solution of a chelating agent in water-immiscible solvent leads to the distinction of two groups of chelating agents. The first group includes weakly basic compounds like 2,4-pentanedione (acetylacetone) which only exists in the ion exchanger in a molecular form. The second group comprises the basic chelating agents which, like 8-hydroquinoline (oxine), can react with the  $H^+$  ions eventually present in the resin. In this case the chelating agent exists in the ion exchanger in two forms: a cationic one or a molecular one. Experimental results obtained with acetylacetone and oxine are in good agreement with the theoretical previsions. The main parameters on which the equilibria between the resin swollen with water and the water-immiscible solvent depend are: the amount of water in the ion-exchanger and the interactions between the molecule of the chelating agent and the constituents of the polymeric matrix of the resin.

This work includes the determination of some equilibrium constants, especially the distribution constants between benzene and the water of acetylacetone HA ( $D_{HA} = 6.0 \pm 0.2$  at  $22^\circ$ ) and that of oxine HOx [ $\log D_{HOx} = 2.31 \pm 0.03$  ( $20^\circ$ ,  $I = 0.1$ ) and  $\log D_{HOx} = 2.28 \pm 0.04$  ( $25^\circ$ ,  $I = 0.1$ )], the acidity constant of  $H_2Ox^+$  in water [ $pK_2 = 5.09 \pm 0.03$  at  $20^\circ$  and  $pK_2 = 4.99 \pm 0.05$  at  $25^\circ$ ], and the exchange constant of  $H^+$  and  $H_2Ox^+$  ions between Dowex 50W-X4 and water. The amount of water contained in the swollen resins Dowex 50W-X2, -X4 and -X8 in different ionic forms was also measured.

---

### INTRODUCTION

Les équilibres qui s'établissent entre une résine échangeuse d'ions et un mélange de deux solvants ont pu être considérés comme résultant de la superposition de deux phénomènes: l'échange d'ions et l'extraction par solvant<sup>1-5</sup>. En effet, la répartition des deux solvants n'est en général pas la même dans la solution extérieure et dans la solution qui imbibe la résine où, très souvent se concentre le solvant le plus polaire<sup>1,6-14</sup>.

Mais le cas des mélanges de solvants n'est pas fondamentalement différent du cas d'un solvant pur puisque dans un tel solvant déjà les deux solutions intérieure et extérieure à la résine ont des compositions et des propriétés très différentes et pourraient être considérées comme deux solvants distincts.

Il existe un cas qui se distingue des précédents: c'est le cas limite où les deux solutions intérieure et extérieure à la résine ne sont pas miscibles. Cette situation est possible; en effet, une résine échangeuse d'ions montre beaucoup d'affinité pour les solvants polaires et en particulier pour l'eau et si l'on met en contact un solvant non miscible à l'eau et une résine gonflée par l'eau, celle-ci reste dans la résine et le solvant n'y pénètre pas.

Dans ce cas, le système comprend trois phases distinctes: le grain de résine imbibé d'eau, le solvant organique et entre les deux un film aqueux qui recouvre le grain et qui résulte, entre autres causes, de la solvation des groupements fonctionnels superficiels<sup>2,15</sup>. Cette phase aqueuse intermédiaire a, si la résine a été bien essorée, un volume très petit devant celui de deux autres phases, mais toute espèce qui migre de la résine vers le solvant ou inversement doit traverser ce film. Les équilibres qui s'établissent entre la résine imbibée d'eau et le solvant organique non miscible à l'eau sont de deux sortes: les équilibres de partage et d'échange, d'une part entre la phase organique et le film aqueux, et d'autre part entre le film aqueux et la résine imbibée d'eau. Dans ce cas, les phénomènes mis en jeu apparaissent bien comme la combinaison de l'échange d'ions et de l'extraction par solvant.

Une application possible d'un tel système, suggérée par Small<sup>15</sup> en 1961, est un type de chromatographie de partage utilisant une phase aqueuse fixe et retenue par une résine échangeuse d'ions et une phase organique mobile.

A priori, il est possible de faire appel à cette méthode pour appliquer les techniques chromatographiques à tous les types d'extraction par solvant utilisés en analyse<sup>15,16</sup> et plus particulièrement à l'extraction des chélates. Dans ce cas, la phase aqueuse doit être capable de fournir des protons: on choisira donc une résine échangeuse de cations sous forme acide comme support de phase aqueuse.

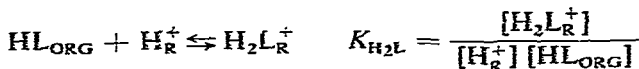
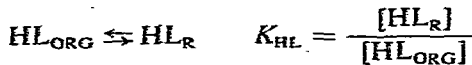
En préliminaire d'une étude plus générale sur le partage des chélates métalliques, le présent travail a été réalisé dans le but de connaître le comportement vis-à-vis des résines échangeuses de cations sous forme acide des agents chélatants utilisés en extraction par solvant.

## PRINCIPES THÉORIQUES

Les réactifs qui forment des chélates métalliques neutres et extractibles par les solvants organiques possèdent des propriétés acides (que nous exprimerons en symbolisant par HL la molécule de chélatant) et dans certains cas des propriétés basiques; dans l'eau ils peuvent ainsi participer aux équilibres



Dans un solvant de faible constante diélectrique comme le benzène ou le chloroforme, où la dissociation ionique peut être négligée, l'agent chélatant n'existe que sous forme moléculaire HL (ou sous forme polymère). Si l'on met en contact une telle solution organique et une résine acide imbibée d'eau le chélatant pénètre dans la résine où il peut exister sous deux formes: HL et  $H_2L^+$ .



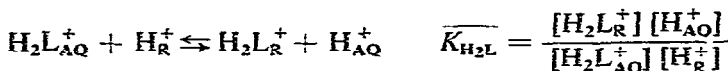
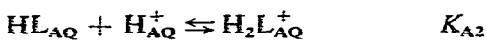
Soit  $c_R$  la concentration totale de l'agent chélatant dans la résine et  $c_{ORG}$  sa concentration totale dans la phase organique. Ces deux concentrations sont liées par

$$c_R = \left[ K_{HL} + \frac{K_{H_2L} \cdot c_E}{1 + K_{H_2L} \cdot c_{ORG}} \right] \cdot c_{ORG} \quad (1)$$

Dans cette expression  $c_E$  représente la capacité d'échange de la résine.

La mesure de la concentration  $c_R$  pour différentes valeurs de la concentration  $c_{ORG}$  et l'exploitation des résultats à l'aide de la relation (1) permet d'atteindre les constantes  $K_{HL}$  et  $K_{H_2L}$ .

Ces deux constantes peuvent être déterminées par une autre méthode. En effet, les équilibres globaux entre la résine et la solution organique résultent d'équilibres intermédiaires entre la résine et le film aqueux et entre ce dernier et la solution organique



Les constantes de ces différents équilibres sont liées par

$$K_{HL} = \frac{\bar{K}_{HL}}{D_{HL}} \quad \text{et} \quad K_{H_2L} = \frac{\bar{K}_{H_2L}}{D_{HL} \cdot K_{A_2}} \quad (2)$$

Donc les constantes  $K_{HL}$  et  $K_{H_2L}$  peuvent être aussi déterminées indirectement si l'on connaît:

- la constante de partage  $D_{HL}$  de la molécule HL entre le solvant et l'eau
- la constante  $K_{A_2}$  de dissociation de l'acide  $H_2L^+$  dans l'eau

la constante de partage  $\overline{K_{HL}}$  de la molécule HL entre la résine et la solution aqueuse

la constante d'échange  $\overline{K_{H_2L}}$  des ions  $H^+$  et  $H_2L^+$  en milieu aqueux.

Les deux premières constantes peuvent être trouvées dans des tables, les deux dernières peuvent être déterminées en étudiant le partage du chélatant entre la résine et une solution aqueuse. En effet, la concentration  $c_R$  du chélatant dans la résine est liée à la concentration  $c_{AQ}$  dans la solution aqueuse en équilibre par

$$c_R = \left( \frac{\overline{K_{HL}}}{\alpha_{HL}} + \frac{\overline{K_{H_2L}} \cdot c_E}{\overline{K_{H_2L}} \cdot c_{AQ} + \alpha_{HL} \cdot K_{A2}} \right) \cdot c_{AQ} \quad (3)$$

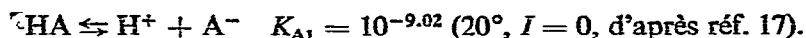
où  $\alpha_{HL}$  représente le rapport entre la concentration totale  $c_{AQ}$  du chélatant et la concentration  $[HL_{AQ}]$  de sa forme moléculaire dans la solution aqueuse.

$$\alpha_{HL} = \frac{c_{AQ}}{[HL_{AQ}]} = 1 + \frac{[H_{AQ}^+]}{K_{A2}} + \frac{K_{A1}}{[H_{AQ}^+]}$$

La mesure de la concentration totale  $c_R$  du chélatant dans la résine à différentes valeurs de la concentration totale  $c_{AQ}$  dans la solution aqueuse en équilibre, la mesure du pH de celle-ci, nécessaire au calcul de  $\alpha_{HL}$ , et l'exploitation des résultats à l'aide de la relation (3) permet la détermination des constantes  $\overline{K_{HL}}$  et  $\overline{K_{H_2L}}$ .

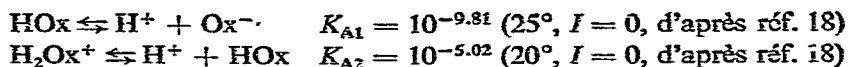
Il existe donc deux méthodes, l'une directe, l'autre indirecte, pour déterminer les constantes  $\overline{K_{HL}}$  et  $\overline{K_{H_2L}}$  qui caractérisent la fixation de l'agent chélatant HL par une résine acide. Ces deux méthodes ont été appliquées à l'étude de la fixation de la pentanedione-2,4 (ou acétylacétone) et l'hydroxy-8 quinoléine (ou oxine) dans une résine acide fort à groupements sulfoniques: la Dowex 50W. Ces deux réactifs ont été choisis car ils sont représentatifs de deux groupes distincts de chélatants.

L'acétylacétone, que nous symboliserons par HA, est à température ordinaire un liquide complètement miscible à de nombreux solvants organiques et en particulier au benzène. Soluble dans l'eau jusqu'à 1.7 M en milieu neutre, l'acétylacétone est un acide faible:



Ses propriétés basiques sont très faibles et l'on peut négliger la formation d'ions  $H_2A^+$ , même en milieu très acide.

L'oxine, que nous symboliserons par HOx, est, à température ordinaire, un solide blanc peu soluble dans l'eau ( $4 \cdot 10^{-3}$  M à pH 7) et très soluble dans de nombreux solvants organiques, en particulier dans le benzène. Dans l'eau, l'oxine est un ampholyte



## ANNEXE EXPÉRIMENTALE

### Produits chimiques

Le benzène et l'oxine étaient des produits Prolabo-RP. L'acétylacétone (Prolabo ou Merck) a été purifiée par la méthode de Meyer et Hopff<sup>19</sup>.

**TABLEAU I**  
**CHARACTÉRISTIQUES DES RÉSINES ACIDES FORTS**

Résine	Capacité d'échange, $\overline{CE}$ (équiv. $\cdot$ kg $^{-1}$ )	Volume d'eau ( $\omega_M$ ) retenu par la résine gonflée sous forme ionique M (l $\cdot$ kg $^{-1}$ )
Dowex 50W-X2	5.27	$\omega_H = 3.65$ (voir Fig. 1)
Dowex 50W-X4	5.20	$\omega_H = 1.8$ $\omega_{Li} = 1.76$ $\omega_{Na} = 1.56$ $\omega_K = 1.38$ $\omega_{H_2Ox} = 0.6$ (voir Fig. 9)
Dowex 50W-X8	5.05	$\omega_H = 1.15$

Les caractéristiques des résines acides forts utilisées sont réunies dans le Tableau I.

### Technique expérimentale

#### Réalisation des équilibres entre la résine et la solution organique

Un échantillon de résine de masse  $m_o$  connue (1 à 2 g de résine sèche sous forme acide ayant subi plusieurs cycles d'échange  $H^+/Na^+/H^+$  et mis finalement sous la forme ionique voulue) est mis à gonfler dans l'eau pure. Puis il est essoré et mis en contact, dans un flacon, avec un volume  $V_o$  connu de solution aqueuse ou organique du chélatant de concentration  $c_o$  connue. Le flacon, bouché hermétiquement, est agité environ 15 h. La résine et la solution sont ensuite séparées.

La masse de résine gonflée  $m_g$  est mesurée suivant la méthode décrite plus loin. On en déduit la masse de solution  $m_s$  qui imbibe la résine par:  $m_s = m_g - m_o$ . Dans le cas de l'acétylacétone le volume de solution  $\omega$  contenu dans l'unité de masse de résine a été calculé par:

$$\omega = \frac{m_g - m_o}{m_o \cdot d}$$

La densité  $d$  des solutions aqueuses d'acétylacétone est voisine de 1 puisqu'à 25° elle est comprise entre 0.997 (eau pure) et 1.004 (solution saturée d'acétylacétone). Nous avons admis que 1 g de solution aqueuse d'acétylacétone occupe dans la résine un volume de 1 ml.

La solution séparée de la résine est analysée pour connaître la concentration  $c_s$  du chélatant à l'équilibre. La concentration  $\overline{c_R}$  du chélatant dans la résine est mesurée (voir plus loin) ou déduite de la variation de concentration du chélatant en solution par

$$\overline{c_R} = \frac{V_o}{m_o} (c_o - c_s)$$

La concentration molaire  $c_R$  du chélatant dans la résine est calculée par

$$c_R = \frac{\overline{c_R}}{\omega}$$

#### Détermination de la masse de résine gonflée

La masse de résine gonflée a été mesurée par la méthode de Pepper *et al.*<sup>20</sup>, qui consiste à séparer la résine de la solution par centrifugation dans un creuset filtrant et à peser la résine gonflée ainsi isolée. Le temps de centrifugation nécessaire à l'élimination de la solution a été déterminé (30 min à 1 h à 6000 tours par minute). Il a été tenu compte de la masse de solution retenue par le fritté.

#### Dosage de l'agent chélatant dans la solution

L'acétylacétone a été dosée en solution aqueuse et benzénique par spectrophotométrie d'absorption de la molécule HA d'acétylacétone. L'oxine a été dosée par spectrophotométrie d'absorption de la molécule HOx en solution benzénique et des ions  $Ox^-$  et  $H_2Ox^+$  en solution aqueuse après addition de soude ou d'acide chlorhydrique.

Les longueurs d'onde des pics d'absorption et les coefficients d'extinction molaires ont été déterminées. Ils sont regroupés dans le Tableau II.

TABLEAU II

LONGUEURS D'ONDE ET COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRE

Milieu	Espèce	Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'extinction molaire ( $l \cdot mole^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
Eau (NaOH 0.5 M) (HCl 1 M)	HA	274	$1760 \pm 10$ à 25°
	$Ox^-$	335	$2900 \pm 50$
	$H_2Ox^+$	356	$1625 \pm 25$
Benzène	HA	280	$8350 \pm 100$
	HOx	320	$2500 \pm 50$

#### Dosage de l'agent chélatant dans la résine

Dans les cas où la variation de concentration  $C_0 - C_s$  du chélatant en solution est faible  $\bar{c}_R$  doit être déterminé directement. Pour cela la résine est séparée de la solution et mise en contact avec un volume connu d'une solution capable d'extraire le chélatant de la résine (eau pure pour l'acétylacétone, solution de soude 0.5 N pour l'oxine). On dose ensuite le chélatant en solution aqueuse par l'une des méthodes décrites plus haut.

#### Partage de l'agent chélatant entre l'eau et le benzène

**Acétylacétone.** Des volumes égaux (50 ml) de solution aqueuse d'acétylacétone et de benzène ont été mis en contact dans un flacon puis agités pendant plusieurs heures. L'acétylacétone a été dosée dans les deux phases en équilibre.

**Oxine.** Dans un flacon une masse connue d'oxine a été dissoute dans 25 ml de benzène. Puis 25 ml de solution aqueuse d'un tampon acétique de pH et force ionique connus ont été ajoutés. Le flacon a été agité à température constante dans un bain thermostaté. La concentration totale d'oxine dans chacune des deux phases en équilibre a été mesurée.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

## Cas de l'acétylacétone

(1) Partage de l'acétylacétone entre le benzène et une résine sulfonique imbibée d'eau

Des échantillons de résine, imbibés d'eau et essorés, ont été mis en contact avec des solutions benzéniques d'acétylacétone de concentrations variées. À l'équilibre, les concentrations  $c_{ORG}$  et  $\bar{c}_R$  de l'acétylacétone dans la phase organique et dans la résine ainsi que le volume  $\omega$  de solution aqueuse qui imbibe la résine ont été mesurés.

Les résultats obtenus sont représentés sur les Fig. 1 et 2. On voit que le volume  $\omega$  dépend considérablement de la concentration  $c_{ORG}$  de l'acétylacétone et des conditions opératoires.

Lorsque les solutions benzéniques ne sont pas préalablement saturées d'eau, le volume  $\omega$  augmente avec  $c_{ORG}$  jusqu'à  $c_{ORG} = 4 M$  puis décroît rapidement pour des concentrations supérieures (Fig. 1, courbe 2). Cette décroissance peut s'expliquer

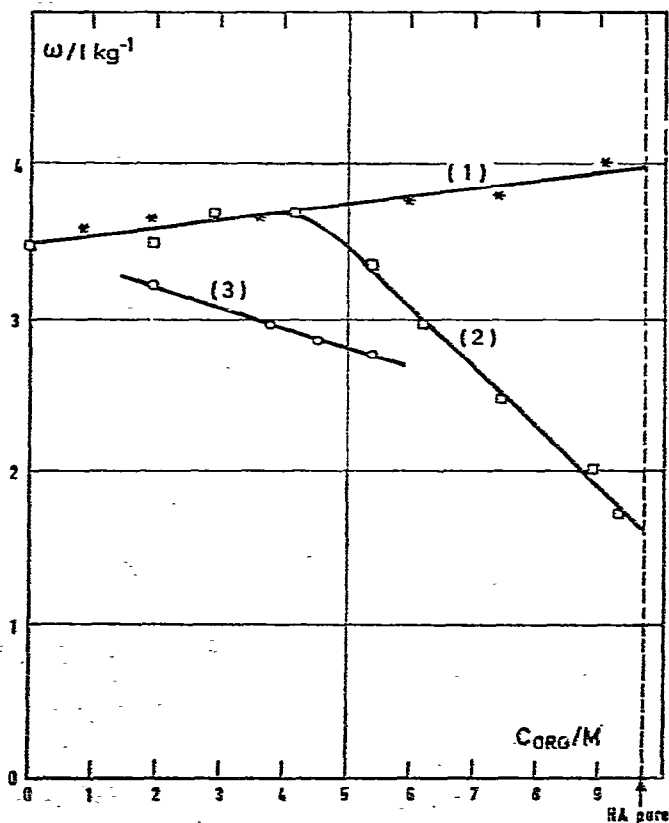


Fig. 1. Variation du volume de solution interne  $\omega$  de la Dowex 50W-X2 en équilibre avec des solutions benzéniques d'acétylacétone HA de concentration  $c_{ORG}$ . (1) Résine  $H^+$  et solution benzénique saturée d'eau; (2) résine  $H^+$  et solution benzénique non saturée d'eau; (3) résine  $Na^+$  et solution benzénique non saturée d'eau.

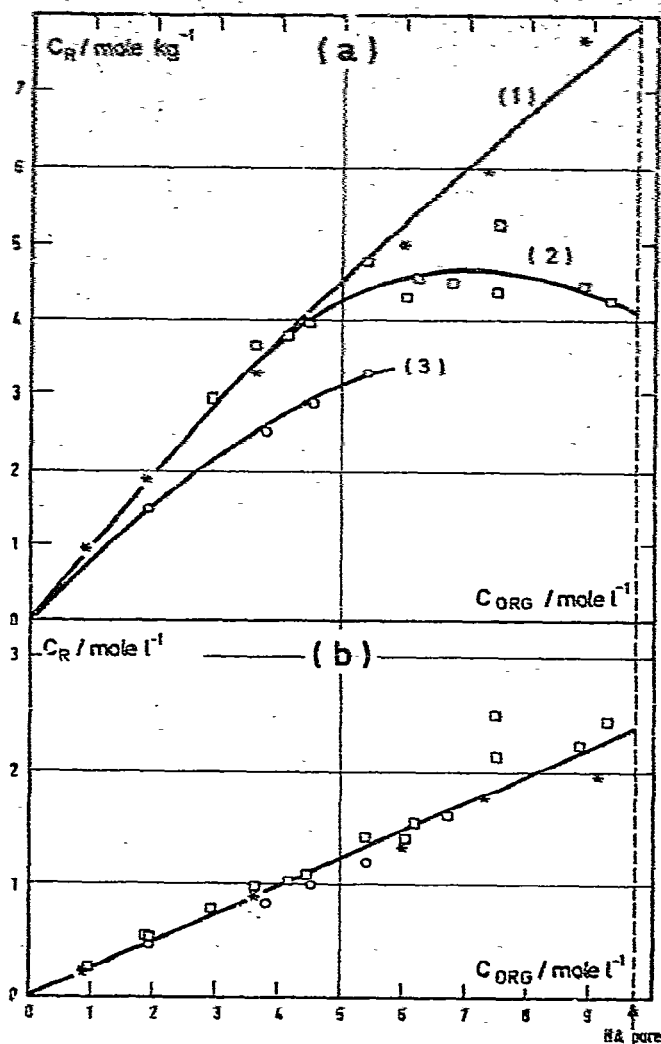


Fig. 2. Partage de l'acétylacétone entre le benzène et la Dowex 50W-X2 imbibée d'eau. \*, Résine  $H^+$ , solution benzénique saturée d'eau;  $\circ$ , résine  $H^+$ , solution benzénique non saturée d'eau;  $\square$ , résine  $Na^+$ , solution benzénique non saturée d'eau.

par une perte d'eau que subit la résine au profit de la solution organique concentrée en acétylacétone. En effet la solubilité de l'eau très faible dans le benzène devient non négligeable dans les mélanges benzène-acétylacétone et croît avec la proportion de celle-ci. La courbe 3 de la Fig. 1 montre que la résine  $Na^+$  retient l'eau encore moins bien que la résine  $H^+$ . Ceci est en accord avec le fait que l'ion  $Na^+$ , plus volumineux, est moins avide d'eau que l'ion  $H^+$ .

Lorsque les solutions benzéniques sont saturées d'eau avant d'être mises en contact avec la résine imbibée d'eau, le volume de solution interne à l'équilibre ne dépend que très peu de la concentration d'acétylacétone. Il augmente légèrement avec



$c_{\text{ORG}}$  comme le montre la courbe 1 de la Fig. 1. L'expérience montre que dans ces conditions l'équilibre de partage de l'acétylacétone entre la résine et la solution organique ne s'établit que très lentement. Ce ralentissement est certainement dû à une augmentation du volume du film d'eau qui entoure le grain. En effet lorsque l'acétylacétone pénètre dans la phase aqueuse de la résine, de l'eau doit être expulsée et puisque la solution organique extérieure est saturée d'eau, il doit apparaître une phase aqueuse distincte de la phase benzénique. Or nous n'avons jamais observé ce phénomène et vraisemblablement l'eau expulsée est retenue à la surface des grains et ralentit les échanges entre la résine et la solution organique en les isolant l'une de l'autre.

La quantité d'acétylacétone qui pénètre dans la résine dépend elle aussi de  $c_{\text{ORG}}$  et des conditions opératoires, comme le montrent les courbes 1, 2 et 3 de la Fig. 2a où est portée la variation avec  $c_{\text{ORG}}$  de la concentration  $\bar{c}_R$  d'acétylacétone dans la résine (exprimée en quantité d'acétylacétone par unité de masse de résine).

Les différences entre les trois courbes correspondant à trois conditions opératoires distinctes ne représentent en fait que les différences de gonflement de la résine dans ces trois cas. En effet, on voit sur la courbe b de la Fig. 2 que tous les points expérimentaux se regroupent sensiblement sur une même courbe si l'on exprime la concentration d'acétylacétone dans la résine en molarité, c'est-à-dire en quantité d'acétylacétone par unité de volume de solution interne de la résine, s'affranchissant ainsi des variations de gonflement.

La courbe  $c_R = f(c_{\text{ORG}})$  est sensiblement une droite. C'est donc la concentration molaire  $c_R$  qui vérifie la relation linéaire prévue par la relation (1) qui, appliquée au cas de l'acétylacétone, s'écrit

$$c_R = K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{ORG}}$$

L'exploitation des résultats expérimentaux conduit à :

$$K_{\text{HA}} = 0.24 \pm 0.03 \text{ (Dowex 50W-X2, H}^+\text{)}$$

### (3) Détermination de $K_{\text{HA}}$ par la méthode indirecte

Cette méthode nécessite l'étude du partage de l'acétylacétone, d'une part entre la résine et une solution aqueuse, et d'autre part entre l'eau et le benzène.

(a) Partage de l'acétylacétone entre la résine et une solution aqueuse. L'expérience montre que le volume de solution interne de la résine est indépendant de la concentration de l'acétylacétone dans la solution aqueuse extérieure :

$$\omega = 3.65 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (Dowex 50W-X2)}$$

La Fig. 3 représente le partage obtenu en milieu neutre. La variation de  $c_R$  avec  $c_{\text{AQ}}$  est sensiblement linéaire comme le prévoit l'équation générale (3) qui dans le cas où le chélatant a des propriétés basiques très faibles se réduit à

$$c_R = \frac{\bar{c}_R}{\omega} = \frac{K_{\text{HA}}}{\alpha_{\text{HA}}} \cdot c_{\text{AQ}}$$

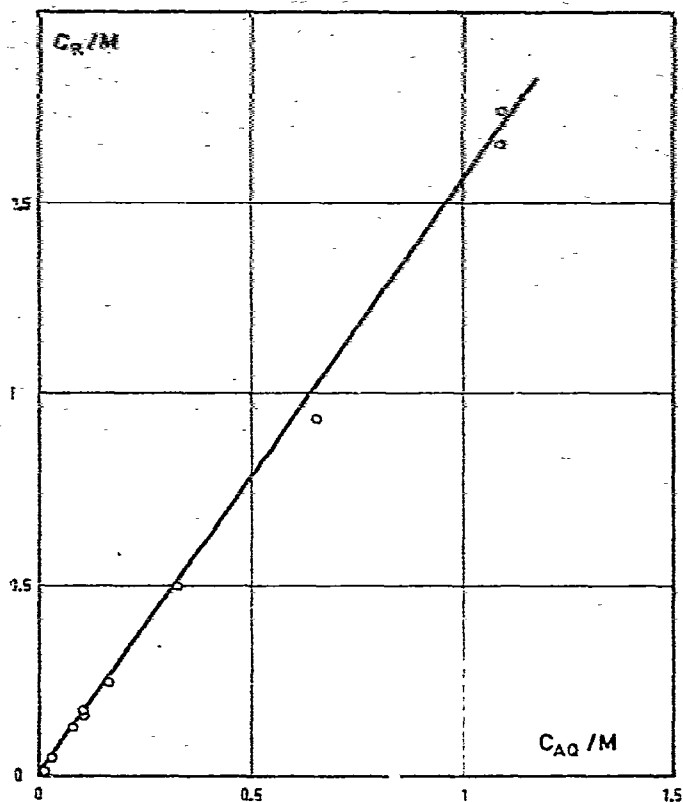


Fig. 3. Partage de l'acétylacétone entre l'eau et la Dowex 50W-X2 ( $H^+$ ).

En milieu neutre  $\alpha_{HA} = 1$  et la pente de la droite est égale à  $\overline{K_{HA}}$ . Dans le cas de la résine Dowex 50W-X2 on trouve

$$\overline{K_{HA}} = 1.5 \pm 0.1$$

L'acétylacétone est donc toujours plus concentrée dans la solution interne de l'échangeur que dans la solution extérieure. Cette préférence pour la résine peut être due à des interactions entre la chaîne hydrocarbonée de celle-ci et les molécules organiques d'acétylacétone. Un effet analogue a déjà été observé avec l'acétone<sup>21</sup>.

(b) Partage de l'acétylacétone entre l'eau et le benzène. Les concentrations  $c_{AQ}$  et  $c_{ORG}$  de l'acétylacétone dans une solution aqueuse de pH inférieur à 7 et une solution benzénique en équilibre sont liées par

$$c_{ORG} = D_{HA} \cdot c_{AQ}$$

Sur la Fig. 4 sont représentés les résultats expérimentaux obtenus à 22°. La méthode des moindres carrés appliquée à ces valeurs expérimentales a permis de calculer  $D_{HA}$

$$D_{HA} = 6.0 \pm 0.2 \text{ à } 22^\circ \text{ et dans le domaine } 2 \cdot 10^{-3} M < c_{ORG} < 2 M.$$

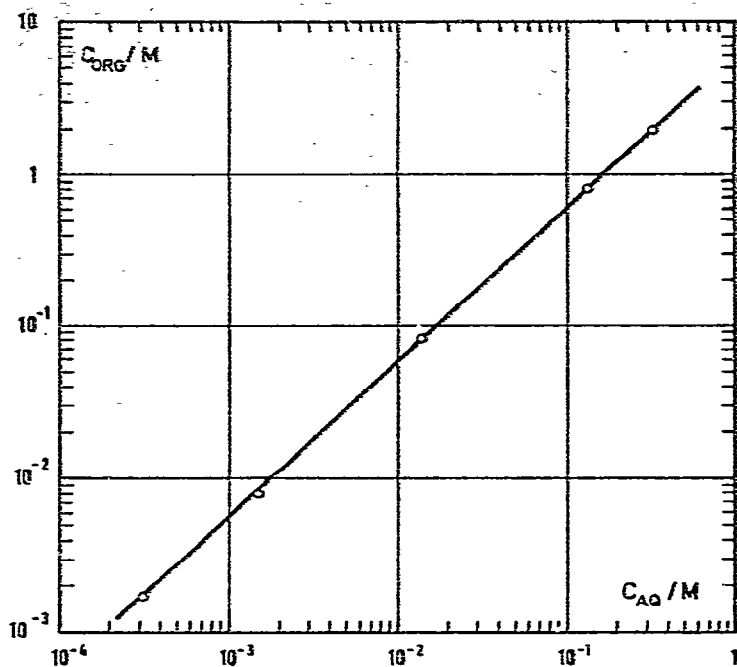


Fig. 4. Partage de l'acétylacétone entre l'eau et le benzène.

Ce résultat peut être comparé aux valeurs de  $D_{HA}$  que l'on trouve dans la littérature et qui sont regroupées dans le Tableau III.

*Remarque.*  $D_{HA}$  est une constante apparente qui dépend des coefficients d'activité  $y_{AQ}$  et  $y_{ORG}$  de l'acétylacétone dans l'eau et le benzène

$$D_{HA} = D_{HA}^0 \cdot \frac{y_{AQ}}{y_{ORG}} \quad (D_{HA}^0 = \text{constante})$$

Les résultats obtenus montrent que  $c_{ORG}$  varie linéairement avec  $c_{AQ}$ , c'est-à-dire que  $D_{HA}$  est constant dans le domaine de concentration exploré. On en déduit que, dans ce domaine, le rapport  $y_{AQ}/y_{ORG}$  est constant. Si l'on admet en outre que le coefficient d'activité de l'acétylacétone dans la solution aqueuse (la plus diluée) varie peu et est égal à 1, on en déduit que jusqu'à  $c_{ORG} = 2 M$  il en est de même du coefficient d'activité de l'acétylacétone dans le benzène.

TABLEAU III

PARTAGE DE L'ACÉTYLACÉTONE ENTRE L'EAU ET LE BENZÈNE

Température (°C)	Force ionique	$D_{HA}$	Référence
20	—	5.95	22
20	0.1	5.8	23
25	1	3.5	24

L'acétylacétone a donc, dans le benzène, un comportement différent de celui de la thénoyltrifluoroacétone (HTTA) dont le coefficient d'activité, mesuré par King et Reas<sup>25</sup> est sensiblement constant et égal à 1 jusqu'à  $c_{\text{ORG}} = 10^{-2} M$  mais décroît en milieu plus concentré (Fig. 5).

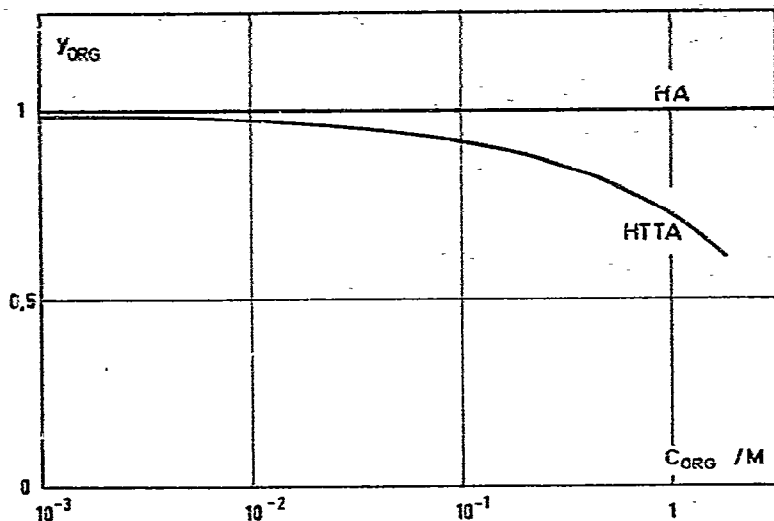


Fig. 5. Variation du coefficient d'activité  $y_{\text{ORG}}$  de la molécule de chélatant en fonction de sa concentration  $c_{\text{ORG}}$  dans une solution benzénique. HA = Acétylacétone (d'après nos mesures); HTTA = thénoyl-2 trifluoroacétone (d'après réf. 25).

(c) Calcul de  $K_{\text{HA}}$ . À l'aide des valeurs trouvées pour  $\overline{K_{\text{HA}}}$  et  $D_{\text{HA}}$ , il est possible de calculer  $K_{\text{HA}}$

$$K_{\text{HA}} = \frac{\overline{K_{\text{HA}}}}{D_{\text{HA}}} = \frac{1.5}{6.0} = 0.25 \pm 0.04 \quad (\text{Dowex 50W-X2, H}^+)$$

Ce résultat est en bon accord avec celui de la mesure directe de  $K_{\text{HA}}$  qui, pour la même résine, avait donné  $K_{\text{HA}} = 0.24 \pm 0.03$ .

### Cas de l'oxine

#### (1) Partage de l'oxine entre le benzène et une résine sulfonique imbibée d'eau

Expérimentalement, on constate que la cinétique de fixation de l'oxine par une résine acide fort dépend beaucoup du taux de pontage de celle-ci (Fig. 6). Par contre, pour des concentrations supérieures à  $5 \cdot 10^{-2} M$ , la cinétique est indépendante de la concentration de l'oxine en solution benzénique et de la masse d'eau qui imbibé la résine. Ceci montre que dans ce domaine de concentration, c'est la diffusion des espèces dans la résine qui limite la cinétique globale. Pour des concentrations plus faibles, la vitesse de transfert de l'oxine, de la phase organique à la phase aqueuse, et la diffusion de l'oxine dans le film aqueux pourront devenir plus lentes que la diffusion des espèces dans la résine et limiter la cinétique globale.

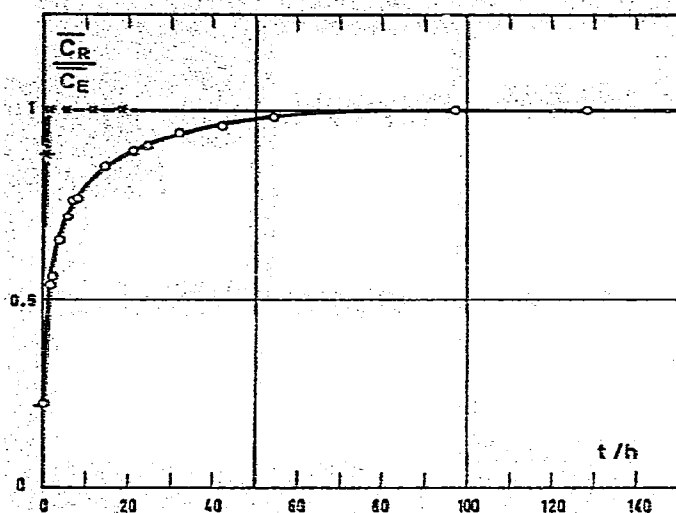


Fig. 6. Cinétique de fixation de l'oxine par une résine acide fort imbibée d'eau à partir de solutions benzéniques de concentration initiale  $5 \cdot 10^{-3} M$ . \*, Résine Dowex 50W-X4 (50-100 mesh); O, résine Dowex 50W-X8 (50-100 mesh).

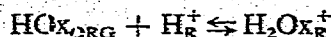
Nous avons étudié le partage de l'oxine entre le benzène et la résine Dowex 50W-X4 initialement sous forme acide. Il est représenté par la formule générale (1), qui peut s'écrire

$$\bar{c}_R = \left[ \omega \cdot K_{HOx} + \frac{K_{H_2Ox} \cdot \bar{c}_E}{1 + K_{H_2Ox} \cdot c_{ORG}} \right] \cdot c_{ORG}$$

Toutefois, la courbe expérimentale  $\bar{c}_R = f(c_{ORG})$  montre qu'aux grandes concentrations d'oxine en solution benzénique ( $10^{-3} M < c_{ORG} < 0.5 M$ ) la concentration de l'oxine dans la résine reste constante et égale à la capacité à moins de 2% près (Fig. 7a). Ceci indique la concentration de la molécule HOx dans la résine représente moins de 2% de celle des ions  $H_2Ox^+$ . Dans l'expression de  $c_R$  on peut donc négliger le premier terme relatif à HOx devant le second relatif à  $H_2Ox^+$  et écrire

$$\bar{c}_R \approx \frac{K_{H_2Ox} \cdot \bar{c}_E}{1 + K_{H_2Ox} \cdot c_{ORG}} \cdot c_{ORG}$$

À partir de cette relation et des résultats expérimentaux obtenus aux faibles valeurs de  $c_{ORG}$  (Fig. 7b) nous avons pu déterminer  $K_{H_2Ox}$ . Les résultats de ces calculs montrent que  $K_{H_2Ox}$  dépend de  $\bar{c}_R$ . Ceci pouvait être prévu puisque  $K_{H_2Ox}$  est la constante apparente de l'équilibre



Elle dépend donc du coefficient d'activité de la molécule HOx en solution benzénique (que nous supposons sensiblement constant) mais aussi des coefficients d'activité des ions  $H^+$  et  $H_2Ox^+$  dans la résine qui dépendent eux-mêmes de la composition

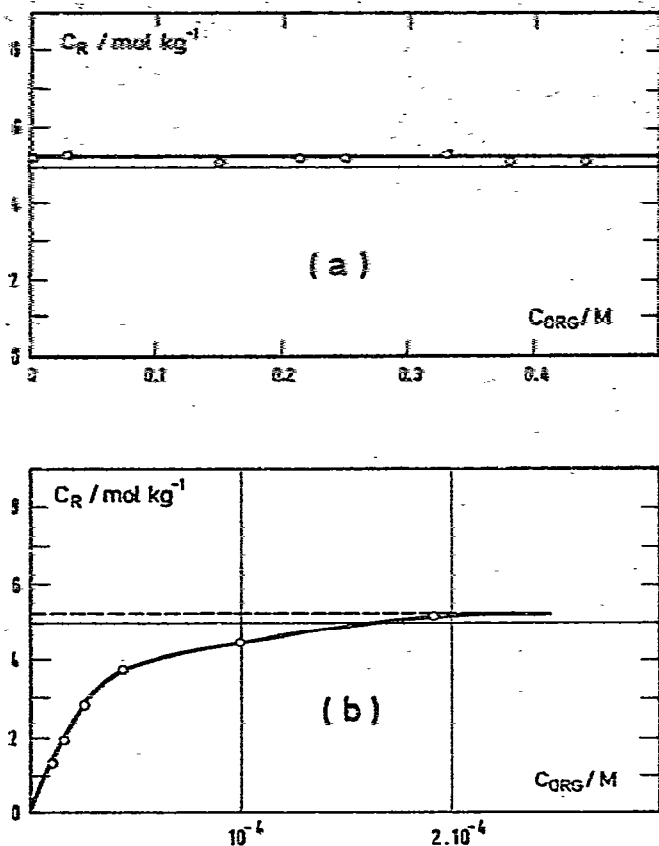


Fig. 7. Partage de l'oxine entre une solution benzénique et la résine Dowex 50W-X4 sous forme  $H^+$  et imbibée d'eau. (a) Solutions concentrées,  $2 \cdot 10^{-3} M < c_{ORG} < 5 \cdot 10^{-1} M$ ; (b) solutions diluées,  $0 < c_{ORG} < 2 \cdot 10^{-4} M$ .

ionique de celle-ci et en particulier des proportions des deux ions  $H^+$  et  $H_2Ox^+$ . La Fig. 8 représente la variation de  $K_{H_2Ox}$  avec le pourcentage de l'ion  $H^+$  dans la Dowex 50W-X4.

(2) Détermination de  $K_{HOx}$  et  $K_{H_2Ox}$  par la méthode indirecte

Cette méthode nécessite l'étude du partage de l'oxine entre la résine et une solution aqueuse d'une part et entre l'eau et le benzène d'autre part.

(a) Partage de l'oxine entre la résine et une solution aqueuse. L'expression générale de  $\bar{c}_R$  en fonction de  $c_{AQ}$  appliquée au cas de l'oxine devient

$$\bar{c}_R = \left[ \frac{\omega \cdot K_{HOx}}{\alpha_{HOx}} + \frac{K_{H_2Ox} \cdot \bar{c}_E}{K_{H_2Ox} \cdot c_{AQ} + \alpha_{HOx} \cdot K_{AZ}} \right]$$

*Milieu acide.* En solution acide ( $pH < 3$ ) l'oxine existe presque uniquement sous forme  $H_2Ox^+$  et

$$\alpha_{HOx} = \frac{c_{AQ}}{[HOx_{AQ}]} \approx \frac{[H_{AQ}^+]}{K_{AZ}}$$

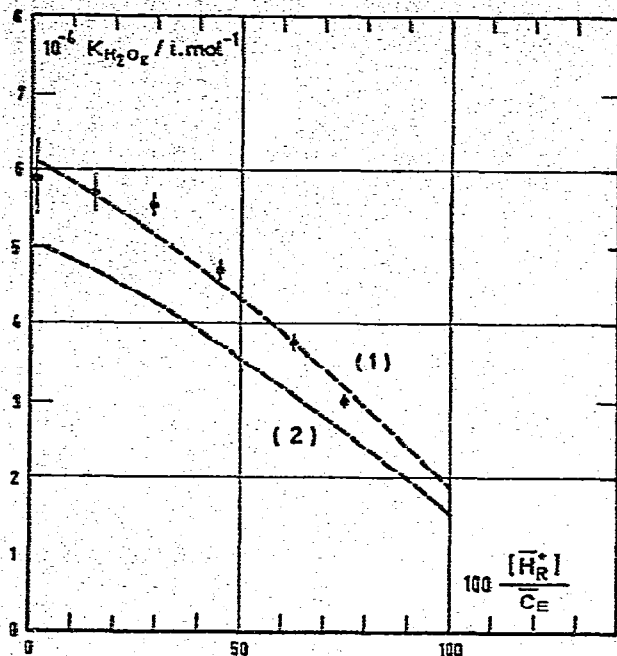


Fig. 8. Variation de la constante  $K_{H_2Ox}$  avec le pourcentage d'ions  $H^+$  dans la résine Dowex 50W-X4. ●, Résultats de la mesure directe. (1) Courbe calculée par  $K_{H_2Ox} = \overline{K'}_{H_2Ox} \cdot 10^{3.1}$ ; (2) courbe calculée par  $K_{H_2Ox} = \overline{K'}_{H_2Ox} \cdot 10^{2.5}$ .

De même dans la résine acide on peut négliger  $[HOx_R]$  devant  $[H_2Ox_R^+]$  et finalement l'équation de la courbe de partage est:

$$\overline{c_R} = \frac{K_{H_2Ox} \cdot \overline{c_E}}{K_{H_2Ox} \cdot c_{AQ} + [H_{AQ}^+] \cdot c_{AQ}}$$

La détermination de la concentration  $\overline{c_R}$  de l'oxine dans l'échangeur d'ions en équilibre avec une solution aqueuse acide d'oxine à la concentration  $c_{AQ}$  permet donc d'atteindre  $\overline{K}_{H_2Ox}$ .

Mais  $\overline{K}_{H_2Ox}$ , constante apparente d'échange des ions  $H^+$  et  $H_2Ox^+$ , dépend des coefficients d'activité de ces ions dans la résine et dans la solution. Ces derniers ( $y_H^{AQ}$  et  $y_{H_2Ox}^{AQ}$ ) sont connus; ils ont été mesurés par Näsänen *et al.*<sup>18</sup> à différentes forces ioniques. On peut donc corriger la constante mesurée des coefficients d'activité en solution et calculer

$$\overline{K'}_{H_2Ox} = \frac{y_H^{AQ}}{y_{H_2Ox}^{AQ}} \cdot \overline{K}_{H_2Ox}$$

Cette constante ne dépend plus que des coefficients d'activité des deux ions dans la résine et en particulier de la composition ionique de celle-ci comme le montre la Fig. 9 où sont réunis nos résultats expérimentaux.

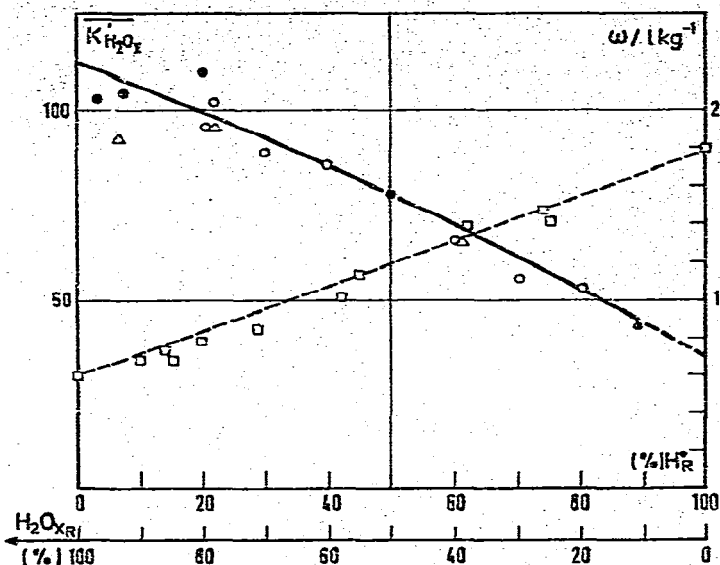


Fig. 9. Variation de  $\overline{K'_{H_2Ox}}$  et de  $\omega$  avec les proportions des ions  $H^+$  et  $H_2Ox^+$  dans la Dowex 50W-X4.  $\circ$ , Équilibres réalisés par agitation de la résine  $H^+$  avec une solution aqueuse d'oxine et d'acide chlorhydrique;  $\bullet$ , équilibres réalisés par agitation d'une résine contenant des ions  $H^+$  et  $H_2Ox^+$  en proportion connue avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique;  $\triangle$ , équilibres réalisés en colonnes en lavant une résine  $H^+$  par une solution aqueuse d'oxine et d'acide chlorhydrique;  $\square$ , valeurs expérimentales du volume d'eau ( $\omega$ ) retenu par la résine en fonction des proportions des ions  $H^+$  et  $H_2Ox^+$  qu'elle contient.

On voit sur cette figure que, quelle que soit la composition de la résine, la constante apparente  $\overline{K'_{H_2Ox}}$  reste toujours très grande pour une constante d'échange de deux ions de même charge. Cette grande affinité des ions  $H_2Ox^+$  pour la résine peut être expliquée par l'existence d'interactions de London entre ces ions et la matrice organique. Des affinités aussi importantes ont déjà été signalées dans le cas d'ions organiques possédant des groupements aromatiques<sup>26,27</sup>. La Fig. 9 met aussi en évidence que plus la résine est chargée en  $H_2Ox^+$ , plus elle montre d'affinité pour cet ion.

*Milieu alcalin.* Il n'est pas possible de mesurer  $\overline{K_{HOx}}$  en milieu acide car les concentrations de HOx dans la résine et dans la solution sont négligeables devant celles des ions  $H_2Ox^+$ . Mais il est possible d'étudier le partage de l'oxine entre une résine saturée d'ions alcalins  $M^+$  et une solution aqueuse légèrement alcaline (pH = 9) contenant le sel MCl. Dans ces conditions les espèces existant en solution sont HOx,  $Ox^-$ ,  $M^+$  et  $Cl^-$  et dans la résine HOx et  $M^+$ . Le partage de l'oxine est alors représenté par

$$\overline{c_R} = \frac{\omega \cdot \overline{K_{HOx}}}{a_{HOx}} \cdot c_{AQ}$$

Les mesures ont été faites dans le cas de la résine Dowex 50W-X4 sous forme ionique  $Li^+$ ,  $Na^+$  ou  $K^+$ , en présence de solution  $2 \cdot 10^{-1} M$  de LiCl, NaCl ou KCl et à des pH compris entre 8.5 et 9.5. Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau IV.



TABLEAU IV

PARTAGE DE L'OXINE ENTRE LA DOWEX 50W-X4 SOUS FORME M<sup>+</sup> ET UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE MCl DE CONCENTRATION 0.1 M

Forme ionique	pH	$\alpha_{HOx}$	$c_{AQ}$ (mol·l <sup>-1</sup> )	$\bar{c}_R$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$\omega$ (l·kg <sup>-1</sup> )	$\overline{K_{HOx}}$	$\overline{K_{HOx}}$ moyen
Li <sup>+</sup>	9.47	1.66	6.23·10 <sup>-4</sup>	3.11·10 <sup>-2</sup>	1.76	47.0	46.7
	9.42	1.59	6.67·10 <sup>-4</sup>	2.87·10 <sup>-2</sup>	1.76	46.5	
Na <sup>+</sup>	8.46	1.06	2.38·10 <sup>-4</sup>	1.42·10 <sup>-2</sup>	1.56	40.7	42.8
	8.82	1.15	2.45·10 <sup>-4</sup>	1.42·10 <sup>-2</sup>	1.56	42.6	
	8.96	1.20	3.96·10 <sup>-4</sup>	2.28·10 <sup>-2</sup>	1.56	44.4	
	9.12	1.30	5.68·10 <sup>-4</sup>	2.98·10 <sup>-2</sup>	1.56	43.5	
K <sup>+</sup>	9.34	1.49	6.04·10 <sup>-4</sup>	2.44·10 <sup>-2</sup>	1.38	43.6	47.3
	9.45	1.63	5.93·10 <sup>-4</sup>	2.57·10 <sup>-2</sup>	1.38	51.1	

La constante  $\overline{K_{HOx}}$  mesurée dans ces conditions est donc voisine de 45 et semble dépendre assez peu de la forme ionique de la résine puisqu'elle est sensiblement la même pour des ions de solvation très différente comme Li<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. On peut admettre que  $\overline{K_{HOx}}$  est aussi de l'ordre de 45 dans le cas d'une résine H<sup>+</sup>.

Cette valeur trouvée pour  $\overline{K_{HOx}}$  est très grande et montre que l'oxine a beaucoup d'affinité pour la phase aqueuse contenue dans la résine. Ce résultat peut également s'expliquer par des interactions entre la molécule d'oxine et la matrice organique de l'échangeur. On peut rapprocher ceci des observations déjà faites sur l'affinité des résines contenant des groupements aromatiques pour des molécules possédant des noyaux benzéniques telles que les phénols et leurs dérivés<sup>21</sup>, les amines aromatiques et certains colorants organiques<sup>28</sup>.

(b) *Partage de l'oxine entre l'eau et le benzène.* Le partage de l'oxine entre l'eau et le benzène a été étudié par Umland et Puchelt<sup>29</sup> par Mason et Lipschitz<sup>30</sup> et par Wakabayashi<sup>31</sup>. Les résultats de ces auteurs ont été regroupés dans le Tableau V.

Ne pouvant choisir entre la valeur  $D_{HOx} = 400$  trouvée par Umland et Puchelt<sup>29</sup> et les valeurs voisines de 200–250 trouvées par les autres auteurs<sup>30,31</sup>, nous avons effectué une détermination expérimentale de  $D_{HOx}$ . Pour cela nous avons réalisé, à température maintenue constante et égale à 20 ou 25°, des équilibres entre des solu-

TABLEAU V

VALEURS DE LA CONSTANCE DE PARTAGE DE L'OXINE ENTRE L'EAU ET LE BENZÈNE TROUVÉES DANS LA LITTÉRATURE

Milieu	I	Température (°C)	log $D_{HOx}$	Référence
—	0	25	2.32 ± 0.05	30
—	0.1	—	2.6	29
NaCl	0.1	25	2.35	31
NaCl	0.1	25	2.42	30
KCl	0.1	25	2.36	30
KNO <sub>3</sub>	0.1	25	2.27	30
NaClO <sub>4</sub>	0.1	25	2.32	30

tions benzéniques d'oxine 0.1 M et des phases aqueuses de force ionique 0.1 (NaClO<sub>4</sub>) et de pH égal ou inférieur à 7.8. Dans de telles solutions aqueuses, on peut négliger la concentration des ions Ox<sup>-</sup> devant celle des espèces HOx et H<sub>2</sub>Ox<sup>+</sup>. On peut donc écrire

$$c_{\text{ORG}} = \frac{D_{\text{HOx}}}{\frac{[\text{H}_{\text{AO}}^+]}{K_{\text{A2}}} + 1} \cdot c_{\text{AQ}}$$

Soit en posant  $P = c_{\text{ORG}}/c_{\text{AQ}}$

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{D_{\text{HOx}}} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_{\text{AO}}^+]}{K_{\text{A2}}}\right)$$

À l'équilibre, nous avons mesuré la concentration de l'oxine dans chacune des deux phases et le pH de la phase aqueuse. Nous en avons déduit  $P$  et  $[\text{H}_{\text{AO}}^+]$  (compte tenu du coefficient d'activité  $\gamma_{\text{H}} = 0.83$  du proton à force ionique 0.1). Les courbes  $1/P = f([\text{H}_{\text{AO}}^+])$  obtenues à 20° et 25° sont représentées sur la Fig. 10. Ce sont des droites dont les pentes et ordonnées à l'origine correspondent aux valeurs de  $D_{\text{HOx}}$  et  $K_{\text{A2}}$  portées dans le Tableau VI.

On voit qu'il y a très bon accord, d'une part entre les valeurs de  $\log D_{\text{HOx}}$  que nous avons trouvées et celles obtenues par Mason et Lipschitz et par Wakabayashi (Tableau V) et d'autre part entre nos valeurs de  $\text{p}K_{\text{A2}}$  et celles que l'on peut calculer à force ionique 0.1 et 20° et 25° à partir des résultats de Näsänen *et al.*<sup>18</sup>.

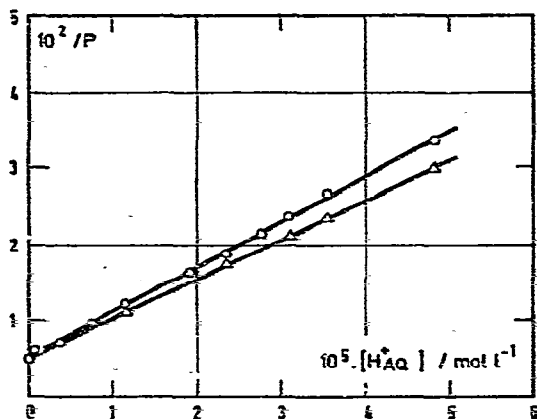


Fig. 10. Partage de l'oxine entre l'eau et le benzène. O, 20°; Δ, 25°.

TABLEAU VI

PARTAGE DE L'OXINE ENTRE L'EAU ET LE BENZÈNE

Température (°C)	$I$	$\log D_{\text{HOx}}$	$\text{p}K_{\text{A2}}$	$\text{p}K_{\text{A2}}$ d'après ref. 18
20	0.1	$2.31 \pm 0.03$	$5.09 \pm 0.03$	5.07
25	0.1	$2.28 \pm 0.04$	$4.99 \pm 0.05$	4.94

On voit aussi que, compte tenu des erreurs expérimentales,  $D_{\text{HOx}}$  peut être considéré comme constant dans le domaine de température 20–25° dans lequel les équilibres entre la résine et les solutions aqueuses ou organiques d'oxine ont été réalisés.

(c) *Calcul de  $K_{\text{HOx}}$  et  $K_{\text{H}_2\text{Ox}}$ .* À l'aide des valeurs trouvées pour  $\overline{K_{\text{HOx}}}$ ,  $\overline{K_{\text{H}_2\text{Ox}}}$  et  $D_{\text{HOx}}$ , il est possible de calculer  $K_{\text{HOx}}$  et  $K_{\text{H}_2\text{Ox}}$  à l'aide des relations (2). Mais, il faut remarquer que, dans ces relations, les constantes qui interviennent sont des constantes d'équilibre qui s'établissent soit dans le film d'eau qui entoure le grain de résine soit entre ce film et la résine ou la solution organique. Or, le film d'eau qui sépare la résine de la solution organique a une concentration ionique très faible, due uniquement à la dissociation de l'oxine et de l'eau. Donc les constantes qui interviennent sont les constantes à force ionique pratiquement nulle.

Dans nos calculs, nous adopterons les valeurs suivantes  $\text{p}K_{\text{A}2} = 5.0$ ,  $\log D_{\text{HOx}} = 2.30 \pm 0.04$ ,  $\overline{K_{\text{HOx}}} = 4.5$  et  $\overline{K_{\text{H}_2\text{Ox}}} = \overline{K'_{\text{H}_2\text{Ox}}}$  lu sur la Fig. 9. On trouve finalement

$$(1) K_{\text{HOx}} = 0.22 \pm 0.03$$

Cette valeur est faible et permet de calculer que pour  $[\text{HOx}_{\text{ORG}}] < 0.5 M$  la concentration de la molécule HOx dans la résine est inférieure à 1.3 % de la capacité d'échange ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

$$(2) K_{\text{H}_2\text{Ox}} = \overline{K'_{\text{H}_2\text{Ox}}} \cdot 10^{(2.7 \pm 0.04)} \quad (4)$$

De cette relation et de la courbe  $\overline{K'_{\text{H}_2\text{Ox}}} = f(\% \text{H}_R^+)$  (Fig. 9) on déduit la courbe  $K_{\text{H}_2\text{Ox}} = f(\% \text{H}_R^+)$ . Nous avons représenté sur la Fig. 8 les deux courbes ainsi calculées pour les deux valeurs limites du domaine d'incertitude de la relation (4). On constate un assez bon accord entre les points expérimentaux obtenus par la méthode directe de détermination de  $K_{\text{H}_2\text{Ox}}$  et les courbes calculées par la méthode indirecte.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus et les observations faites au cours de cette étude portant sur l'acétylacétone et l'oxine permettent de dégager les conclusions générales suivantes. Les principaux facteurs dont dépend le partage du chélatant entre la résine acide imbibée d'eau et le solvant non miscible à l'eau sont la teneur en eau de la résine et les interactions possibles dans la résine entre la molécule de chélatant et les protons ou les constituants de la matrice.

*La teneur en eau de la résine.* Une trop grande teneur en eau peut rendre très petites les vitesses d'établissement des équilibres en augmentant l'épaisseur du film d'eau et en isolant ainsi le grain de résine de la solution organique; une trop faible teneur pourrait avoir le même effet en diminuant le gonflement de la résine. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant des résines essorées puis légèrement séchées avant d'être mises en contact avec le solvant non miscible à l'eau.

*Les interactions possibles dans la résine entre la molécule de chélatant et les protons ou les constituants de la matrice.* Des chélatants comme les dérivés de l'oxine

ou comme la mercapto-8-quinoléine et ses dérivés auront, du fait de leurs propriétés basiques, le même comportement que l'oxine et seront très fortement fixés par les résines acides. Une limitation peut toutefois intervenir dans la pénétration des plus volumineux de ces composés, due à l'effet de tamis que peuvent exercer les pores de la résine.

Les autres chélatants tels que les  $\beta$ -dicétones, la tropolone et ses dérivés, la dithizone, les oximes, les nitrosonaphtols, le cupferron, etc. ne pénétreront dans la résine que dans la mesure où ils seront solubles dans l'eau ou pourront se fixer sur la matrice de l'échangeur. Par exemple, on prévoit que la thénoyl-2 trifluoroacétone, la  $\beta$ -isopropyltropolone et la dithizone ne pénétreront que très peu dans la résine acide.

La concentration du chélatant dans la phase aqueuse contenue par la résine est supérieure à celle qu'il aurait dans une phase aqueuse "libre" en équilibre avec la même solution organique.

La cinétique de fixation du chélatant dépend essentiellement de la taille de la molécule HL qui détermine la vitesse de diffusion de l'espèce (HL ou  $H_2L^+$ ) qui migre dans la résine. Les vitesses d'établissement des équilibres, qui sont faibles dans le cas de l'oxine, risquent d'être encore plus petites dans le cas de ses dérivés, plus volumineux.

Enfin, ce travail a montré que les équilibres entre la résine et le solvant organique pouvaient être décrits comme la superposition d'équilibres entre la résine et le film aqueux qui l'entoure et entre ce film et la solution organique. Il en résulte que le comportement d'une résine imbibée d'eau dans un solvant non miscible à l'eau pourra être prévu dans certains cas à l'aide des connaissances acquises en extraction par solvant et en échange d'ions en milieu aqueux.

#### REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier le Professeur G. Charlot qui a bien voulu diriger la thèse de doctorat dont ce travail fait partie et le Professeur B. Trémillon qui l'a aidé de ses conseils.

#### RÉSUMÉ

L'étude des équilibres qui s'établissent entre une résine échangeuse de cations imbibée d'eau et une solution d'un agent chélatant dans un solvant non miscible à l'eau conduit à distinguer deux groupes de chélatants. Le premier comprend des réactifs tels que la pentanedione-2,4 (acétylacétone) dont les propriétés basiques sont faibles et qui ne peuvent exister dans l'échangeur de cations que sous forme moléculaire. Le second est celui des chélatants basiques qui, tels que l'hydroxy-8 quinoléine (oxine), peuvent réagir avec les protons que contient éventuellement la résine et y exister sous deux formes: l'une moléculaire et l'autre cationique. Les résultats expérimentaux obtenus avec l'acétylacétone et l'oxine confirment les principes théoriques établis. Ils montrent aussi que les principaux facteurs qui influent sur les équilibres entre l'échangeur d'ions et le solvant organique sont: la teneur en eau de la résine et les interactions possibles entre la molécule de chélatant et les constituants de la matrice du polymère échangeur d'ions.

Dans le cadre de ce travail, différentes constantes d'équilibre ont été détermi-

nées, en particulier les constantes de partage entre le benzène et l'eau: de l'acétylacetone HA ( $D_{HA} = 6.0 \pm 0.2$  à  $22^\circ$ ) et de l'oxine HOx [ $\log D_{HOx} = 2.31 \pm 0.03$  ( $20^\circ$ ,  $f = 0.1$ ) et  $\log D_{HOx} = 2.28 \pm 0.04$  ( $25^\circ$ ,  $f = 0.1$ )] ainsi que la constante d'acidité de  $H_2Ox^+$  ( $pK_2 = 5.09 \pm 0.03$  à  $20^\circ$  et  $pK_2 = 4.99 \pm 0.05$  à  $25^\circ$ ). En outre, les teneurs en eau des résines gonflées Dowex 50W-X2, -X4 et -X8 sous différentes formes ioniques ont été mesurées ainsi que la constante d'échange par la Dowex 50W-X4 en milieu aqueux des ions  $H^+$  et  $H_2Ox^+$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. W. Davies et B. D. R. Owen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1676.
- 2 B. Trémillon, *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthiers-Villars, Paris, 1965.
- 3 J. Korkisch, *Sep. Sci.*, 1 (1966) 159; *Öst. Chem. Ztg.*, 67 (1966) 309; *Nature (London)*, 210 (1966) 626.
- 4 J. Korkisch et S.S. Ahluwalia, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 497.
- 5 O. Samuelson, *Anal. Chim. Acta*, 38 (1967) 163.
- 6 C. W. Davies et J. J. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1607.
- 7 O. D. Bonner et J. C. Moorefield, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 555.
- 8 H. P. Gregor, D. Nobel et M. H. Gottlieb, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 10.
- 9 C. W. Davies et B. D. R. Owen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1681.
- 10 R. W. Gable et H. A. Strobel, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 513.
- 11 C. W. Davies et A. Narebska, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4169.
- 12 V. V. Parkhomemko et O. D. Kurilenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 31 (1965) 372; *C.A.*, 64 (1966) 15029.
- 13 R. Arnold et S. C. Churms, *J. Chem. Soc.*, (1965) 325.
- 14 A. R. Rodriguez et C. Poitrenaud, *J. Chromatogr.*, 127 (1976) 29.
- 15 H. Small, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 160.
- 16 C. Poitrenaud, *Chim. Anal.*, 52 (1970) 39.
- 17 R. M. Izatt, W. C. Fernelius et B. P. Block, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 80; 59 (1955) 235.
- 18 R. Näsänen, P. Lumme et A. Mukula, *Acta Chem. Scand.*, 5 (1951) 1199.
- 19 K. H. Meyer et H. Hopff, *Ber.*, 54 (1921) 579.
- 20 K. W. Pepper, D. Reichenberg et D. K. Hale, *J. Chem. Soc.*, (1952) 3129.
- 21 R. M. Wheaton et W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 228.
- 22 J. Rydberg, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 62 (1950) 179.
- 23 N. P. Rudenko et J. Stary, *Tr. Kom. Anal. Khim.*, 9 (1958) 28.
- 24 V. M. Peshkova et Pen-An, *Zh. Neorg. Khim.*, 6 (1961) 2082.
- 25 E. King et W. Reas, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1950) 1804.
- 26 T. R. E. Kressman et J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc.*, (1949) 1208.
- 27 A. T. Davydov et N. A. Nagornaya, *Kolloid. Zh.*, 26 (1964) 174.
- 28 N. Grubhofer, *Naturwissenschaften*, 42 (1955) 557.
- 29 F. Umland et H. Puchelt, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 334.
- 30 J. G. Mason et I. Lipschitz, *Talanta*, 13 (1966) 1462.
- 31 T. Wakabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40 (1967) 2836.