

CHREV. 92

GONFLEMENT DES RÉSINES ÉCHANGEUSES DE CATIONS PAR DES MÉLANGES EAU-SOLVANT ORGANIQUE

A. R. RODRIGUEZ et C. POITRENAUD

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

(Reçu le 22 décembre 1975)

TABLE DES MATIÈRES

1. Introduction	29
2. Méthodes de mesures de gonflement	30
3. Synthèse bibliographique	31
4. Discussion	35
A. Masse du liquide absorbé	37
B. Composition du mélange absorbé	41
5. Conclusion	47
6. Résumé	50
7. Summary	50
Bibliographie	50

1. INTRODUCTION

Les résines échangeuses d'ions en équilibre avec un solvant subissent un gonflement dû à la pénétration de ce solvant à l'intérieur des mailles du réseau macromoléculaire. Le fonctionnement des résines dépend beaucoup de la quantité de liquide qu'elles absorbent et de sa composition. Il est particulièrement intéressant d'étudier la variation du gonflement d'une résine échangeuse d'ions dans des mélanges de deux solvants en proportions variables. En effet, de tels mélanges ont des propriétés qui varient continûment et une telle étude peut permettre d'obtenir des renseignements sur les paramètres dont dépend le gonflement.

Le comportement des résines échangeuses d'ions, dans les solvants purs et dans des mélanges eau-solvant organique, a été décrit dans les ouvrages généraux sur les échangeurs d'ions¹⁻³ et a fait l'objet de revues bibliographiques⁴. De nombreux travaux sur le gonflement des résines ont été réalisés dans des mélanges de l'eau avec des solvants variés. Ces études ont permis de mettre en évidence les différents facteurs dont dépend le gonflement: taux de pontage de la résine, nature de l'ion échangeable, nature des groupements fonctionnels de la résine, constante diélectrique de la solution, différence du pouvoir solvatant de deux constituants du mélange, etc. Souvent les résultats expérimentaux sont présentés sous des formes très différentes d'un auteur à l'autre et difficilement comparables. Dans le cas des résines échangeuses d'anions une étude comparative de dix mélanges eau-solvant organique a été faite⁵. Dans le cas de résines échangeuses de cations nous n'avons trouvé aucune publication décrivant l'ensemble des mesures effectuées dans les différents solvants.

Le but de notre travail a été de regrouper toutes les études faites sur le gonflement des résines échangeuses de cations en présence d'un mélange eau-solvant organique. Nous avons présenté les résultats trouvés dans la littérature dans un système d'unité unique, permettant des études comparatives.

2. MÉTHODES DE MESURES DE GONFLEMENT

De nombreuses méthodes existent pour la détermination du gonflement des échangeurs d'ions. Ceci explique la diversité des formes sous lesquelles sont donnés les résultats expérimentaux des mesures de gonflement.

L'utilisation de certaines méthodes conduit à la détermination du volume total de résine gonflée. Outre la méthode picnométrique classique, ces méthodes sont :

(i) *Méthode microscopique*. L'examen direct au microscope des grains de résine, avant et après gonflement, permet de déterminer la différence de volume entre la résine sèche et la résine gonflée^{6,7}. Cette méthode est simple, mais ne peut être appliquée qu'à des résines sphériques et de granulométrie très homogène.

(ii) *Méthode en colonne*. Le gonflement total peut être évalué, de façon approximative, en mesurant le volume d'une quantité connue de résine contenue dans une burette graduée^{8,9}. La précision de cette méthode est mauvaise (10-20%).

Ces deux méthodes sont techniquement simples, mais ne permettent pas d'atteindre la composition du liquide de gonflement. D'autres méthodes conduisent à la détermination de la masse du liquide contenu dans la résine gonflée. Certaines sont basées sur la mise en contact d'une résine sèche avec un liquide dont on étudie la variation de composition. Ce sont :

(i) *Absorption négative*¹⁰. Cette technique consiste à ajouter à la phase liquide un composé qui absorbe la lumière, trop volumineux pour pouvoir pénétrer à l'intérieur des grains de résine et, s'il est ionique, dont la charge est de même signe que celle de l'ion échangeable que contient la résine. La mesure de l'absorbance de la phase liquide permet de déterminer le changement de concentration du composé en solution dû à l'absorption du liquide par la résine. La mesure est simple et directe, mais peut être perturbée par l'adsorption éventuelle du composé à la surface des grains de résine. Cette méthode a été utilisée dans le cas de solvants très visqueux et difficiles à séparer de la résine par centrifugation¹¹.

(ii) *Absorption sélective*. La masse du liquide absorbé peut être déduite de la différence de composition de la phase liquide, avant et après équilibre avec un échantillon de résine sèche¹².

D'autres méthodes mettent en jeu une séparation de la résine et du liquide dans lequel elle baigne. Comme il n'y a pas de discontinuité entre le liquide intérieur et le liquide extérieur à la résine, une séparation totale de deux phases n'est pas réalisable et les méthodes utilisées ne sont qu'approchées. Ce sont :

(i) *Centrifugation*. Cette méthode, décrite par Pepper *et al.*¹⁰, est la plus utilisée. La résine et le liquide sont placés dans un creuset de filtration et sont centrifugés jusqu'à l'obtention d'un poids constant. La masse de la résine gonflée est obtenue par différence entre la masse du creuset avec et sans résine. Connaissant la masse de la résine sèche utilisée, on déduit la masse du liquide contenu à l'intérieur de la résine.

Cette masse n'est connue avec précision que si l'on tient compte de la quantité de solvant retenu par capillarité à la surface des grains et non éliminé par centrifuga-

tion. La comparaison de la quantité du liquide retenu par la résine et par des grains d'une substance qui ne gonfle pas dans le solvant étudié (verre, matière plastique), dans les mêmes conditions de centrifugation, permet de faire la correction du liquide retenu par capillarité^{10,15}. D'autre part, l'addition d'un composé non-ionique de poids moléculaire élevé qui fait diminuer la tension superficielle du liquide en contact avec les grains de résine, permet d'éliminer l'erreur due à la rétention de la solution par capillarité¹⁴. Une étude critique de cette technique a été réalisée par Parrish¹⁴.

(ii) *Filtration*. Les deux phases en équilibre peuvent être séparées par filtration. La résine est récupérée sur un filtre, puis séchée à l'aide d'un papier filtre^{15,16} ou d'un faible courant d'air¹⁷, pour éliminer le film de liquide recouvrant les grains. Cette méthode conduit à des résultats plus faibles que ceux trouvés par centrifugation: Une perte d'une partie du liquide contenu à l'intérieur de la résine peut être provoquée au moment où l'on sèche la surface des grains.

Ces quatre dernières méthodes permettent d'atteindre, non seulement la quantité de solvant qui a pénétré dans la résine, mais aussi sa composition. Parmi toutes les méthodes décrites ce sont en particulier les deux dernières (centrifugation et filtration), qui permettent d'obtenir le plus facilement la composition du liquide qui imbibé la résine gonflée.

Le liquide contenu à l'intérieur de la résine est récupéré par distillation ou désorbé par lavage avec de l'eau. La composition du mélange eau-solvant organique est déterminée par les méthodes classiques d'analyse, telles que mesure de l'indice de réfraction, de densité, de constante diélectrique des solutions, dosage acide base, dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fisher, etc.

Des études comparatives des méthodes de la détermination du gonflement ont été faites par plusieurs auteurs^{7,13,14,18}. Leur conclusion est que la centrifugation est la méthode qui conduit aux résultats les plus précis et les plus reproductibles.

3. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les études de gonflement de résines échangeuses de cations dans des mélanges eau-solvant organique ont été regroupées dans le Tableau 1. Nous avons fait figurer dans ce tableau la nature des résines échangeuses de cations, leur forme ionique, la nature du solvant étudié, ainsi que la méthode utilisée pour la détermination du gonflement.

Les résultats de ces études ont été présentés par leurs auteurs dans des systèmes d'unités variés. Le gonflement est exprimé sous forme de millilitres, grammes, nombre de millimoles de l'eau ou de chacun des deux composants du mélange eau-solvant organique par gramme de résine sèche, sous différentes formes ioniques ou par milligramme équivalent de résine. La répartition des deux constituants du liquide de gonflement à l'intérieur de la résine en fonction de la composition de la solution externe à l'équilibre est exprimée en pourcentage d'un constituant en poids ou en volume, en fraction molaire ou en concentration molaire de solvant organique ou d'eau.

Dans tous les cas où cela était possible, nous avons recalculé ces résultats de façon à pouvoir les présenter dans un système d'unités unique, permettant des comparaisons. Ceci a nécessité de transformer les résultats trouvés dans les publications et n'a été possible que lorsque les auteurs donnaient toutes les grandeurs nécessaires au calcul. Dans certains cas, ces grandeurs ont été trouvées dans des tables ou cata-

TABLEAU I

TRAVAUX RÉALISÉS SUR LE GONFLEMENT DES ÉCHANGEURS DE CATIONS DANS LES MÉLANGES EAU-SOLVANT ORGANIQUE
 Méthodes: (a) centrifugation, (b) filtration, (c) méthode microscopique, (d) absorption négative, (e) méthode en colonne, (f) absorption sélective.

Mélange	Échangeur de cations	Forme ionique	Domaine d'étude [% (poids) de solvant dans le mélange]	Méthode	Bibl.	Fig.
Eau-méthanol	SBS 70% styrène	H ⁺ ou Na ⁺	15-100	a	19	12a
	Dowex 50-X8	NH ₄ ⁺ ou (CH ₃) ₄ N ⁺ ou (C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ ou (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	15-50	a, c	20	12a
	Dowex 50-X8	Na ⁺ + H ⁺	60-100	c, e	21	12a
	KU-2-X6	Na ⁺ ou H ⁺ ou Cs ⁺	15-100	a	22	12b
	Dowex 50-X8	H ⁺ ou Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺	15-80	a	23	12b
	Bio-Rad AG 50W-X1	Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺ ou Cs ⁺	0-90	b	16	1
	Dowex 50-X8	H ⁺ ou Na ⁺	15-95	a	24	1, 12a
Eau-éthanol	Dowex 50-X8	H ⁺ ou Ag ⁺	0-100	b	15	2a, 13a
	Dowex 50-X8	NH ₄ ⁺ ou (CH ₃) ₄ N ⁺ ou (C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ ou Ag ⁺	20-95	a, c	20	13a
	Polystyrène sulfonate X5.5, X10, X15	H ⁺ ou Na ⁺	0-10	a	25	2a
	Dowex 50-X8	Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺	0-100	a	26	2b, 13b
	Dowex 50-X1, -X4, -X8, -X12	Na ⁺	0-70	b	27	2c, 13b
	Dowex 50-X8	Na ⁺ + K ⁺	0-50	?	28	13b
	Bio-Rad AG 50W-X1	Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺ ou Cs ⁺	0-90	b	16	2a
	Katex P-X8; Katex S-X8	H ⁺ ou Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺	20-95	a	29	13c, 13d
	Amberlite IR-105, IR-120, IR-50	H ⁺	0-100	e	9	
	KU-1; KU-2; KB-4P2	H ⁺ ou Na ⁺ ou Cit ⁺ ou Fe ³⁺	0-100	a	30, 31	
Eau-isopropanol	Amberlyst 15-X20; Dowex 50W-X16	H ⁺	0-100	f	32	

Eau- <i>n</i> -propanol; eau- <i>n</i> -butanol	Polystyrène sulfonate X5.5, X10, X15	H ⁺ ou Na ⁺	0-10	a	25
Eau-acétone	Dowex 50-X8; KU-2-X6	Li ⁺ + H ⁺ ou Na ⁺ + H ⁺ ou K ⁺ + H ⁺	0-100	a	24
	SBS, 70% styrène	H ⁺ ou Na ⁺	25-100	a	19
	Zeo-Karb 225-X2.25, -X5.5, -X10	H ⁺	10-100	b	17
	KU-2-X1.5, -X6, -X11, -X25	H ⁺ ou Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺ ou Rb ⁺ ou Cs ⁺ ou Ag ⁺ ou Tl ⁺	10-100	a	22
	KU-2-X1.5, -X6, -X11, -X25	H ⁺	25-100	a	33
Eau-dioxanne	Dowex 50-X8	H ⁺ , Ag ⁺	0-100	b	15
	Dowex 50-X8	NH ₄ ⁺ ou (CH ₃) ₄ N ⁺ ou (C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ ou (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	40 et 80	a, c	20
	Zeo-Karb 225-X1, -X4.5, -X8	Na ⁺ ou K ⁺ ou Ni ²⁺	85-100	a	34
	Dowex 50-X8	H ⁺ ou Ga ³⁺	0-70	a	35
	Bio-Rad AG 50W-X1	Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺ ou Cs ⁺	0-90	b	16
	KU-2-X6	Na ⁺	30-100	a	22
	KU-1; KB-4P2	H ⁺ ou Li ⁺ ou K ⁺ ou Cu ²⁺ ou Fe ³⁺	10-90	a	36
	Dowex 50-X1, -X4, -X8, -X12, Na ⁺ -X16; Orgait A	Na ⁺	0-75	b	37
	Dowex 50W-X1, -X2, -X8, -X12; Amberlyst 15	Na ⁺ ou Ca ²⁺ ou Al ³⁺	0-60	f	12
	Dowex 50W-X16; Amberlyst 15-X20	H ⁺	0-100	f	32
Eau-acide acétique	Polystyrène sulfonate X5.5, X10, X15	H ⁺	0-10	a	25
	Bio-Rad AG 50W-X8	Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺ ou Ba ²⁺	0-100	b	16
	Dowex 50-X8	Na ⁺ + H ⁺ ou H ⁺ ou Na ⁺	0-100	b	38
	Bio-Rad AG 50W-X8	H ⁺	10-95	a	39
Eau-acide formique	Dowex 50-X8	Na ⁺ + H ⁺	0-100	a	38

(Suivre à la p. 34)

TABLEAU I (suite)

Mélange	Échangeur de cations	Forme ionique	Domaine d'étude [% (poids) de solvant dans le mélange]	Méthode	Bibl.	Fig.
Eau-acide propionique; eau-acide <i>n</i> -butyrique; eau-acide benzoïque	Polystyrène sulfonate X5,5, X10, X15	H ⁺	0-10	a	25	
Eau-tétrahydrofuranne	Bio-Rad AG 50W-X8	H ⁺	5-95	a	39	7, 18
Eau-diméthylformamide	Dowex 50W-X1	Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺ ou Cs ⁺	0-90	b	40	8, 19
Eau-hexaméthyl phosphoro- triamide	Dowex 50W-X8; Chelex 100	H ⁺ ou Na ⁺ ou Co ²⁺ ou Cu ²⁺ ou Ni ²⁺ ou Fe ²⁺ ou Ca ²⁺ ou Mg ²⁺	0-100	a	41	9, 20
Eau-diméthylsulfoxyde	Dowex 50W-X8 Dowex 50W-X1, -X8, -X12; Amberlyst 15	H ⁺ ou Co ²⁺ Na ⁺ ou Ca ²⁺ ou Zr(IV)	10-90 0-60	a f	42 12	10, 21
Eau-éthanolamine	Amberlite IRC 50-X5; Zeo-Karb 225-X2 Amberlite IR-120-X12 Dowex 50-X4, -X8, -X16; Bio-Rex 40; Amberlite IRC-50; Bio-Rex 60; Dowex A1	Li ⁺ ou Na ⁺ ou K ⁺ ou HOCH ₂ -CH ₂ -NH ₃ ⁺ H ⁺ ou Na ⁺ ou Cu ²⁺ ou Ca ²⁺	0-100 0-100	d a	43 44	11a, 22a 22b, 22c 11b, 11c 22a, 22b 22c

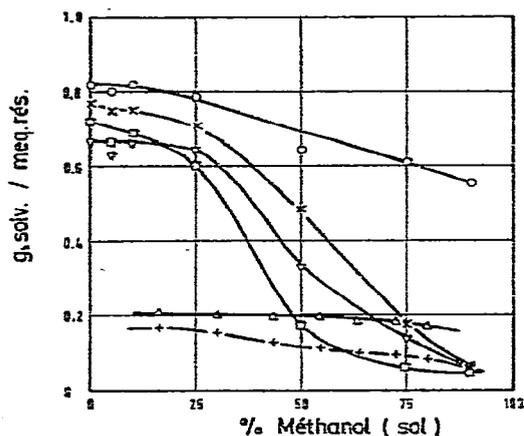


Fig. 1. Variation de la quantité du liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-méthanol-Résine Bio-Rad AG 50W-X1, sous forme: (O) Li^+ , (\times) Na^+ , (\square) K^+ , (∇) Cs^+ (bibl. 16); résine Dowex 50-X8, sous forme: (\triangle) H^+ , (+) Na^+ (bibl. 24).

logues. C'est le cas, par exemple, des densités des mélanges eau-solvant organique et des capacités des résines échangeuses de cations.

Les Fig. 1-22 représentent, sous forme de graphiques, les résultats de certaines études figurant dans le Tableau I, en particulier celles concernant les résines échangeuses de cations sous forme de cation monovalent. Nous avons représenté sur les Fig. 1-11 la quantité du liquide de gonflement en fonction de la composition du solvant extérieur pour différents mélanges eau-solvant organique. Nous avons exprimé ces résultats en grammes ou millilitres de liquide absorbé par milliéquivalent de résine en fonction du pourcentage en poids de solvant organique dans la solution externe à l'équilibre.

Sur les Fig. 12-22 nous avons représenté les résultats de la répartition de deux constituants du mélange eau-solvant organique contenu à l'intérieur d'une résine échangeuse de cations sous forme de cation monovalent en fonction de la composition de la solution extérieure. Nous avons exprimé ces résultats en pourcentage en poids du solvant organique dans la résine en fonction du pourcentage en poids de solvant organique dans la solution.

La précision des valeurs qui nous ont servi à construire les courbes représentées sur les figures est très variable. Elle est moins bonne dans le cas où les valeurs ont été lues sur des graphiques que dans le cas où elles ont été extraites de tableaux.

4. DISCUSSION

L'examen des courbes représentées sur les figures conduit à certaines observations. On remarque, tout d'abord, que lorsqu'une même étude a été réalisée par deux auteurs différents et par des méthodes différentes, les résultats obtenus sont, en général, en bon accord. En particulier, les mesures de gonflement de la résine Dowex 50-X8, sous forme Na^+ , dans les mélanges eau-éthanol, réalisées par Rückert et Samuelson²⁶ par centrifugation et par Ohtaki *et al.*²⁷ par filtration, ont donné des

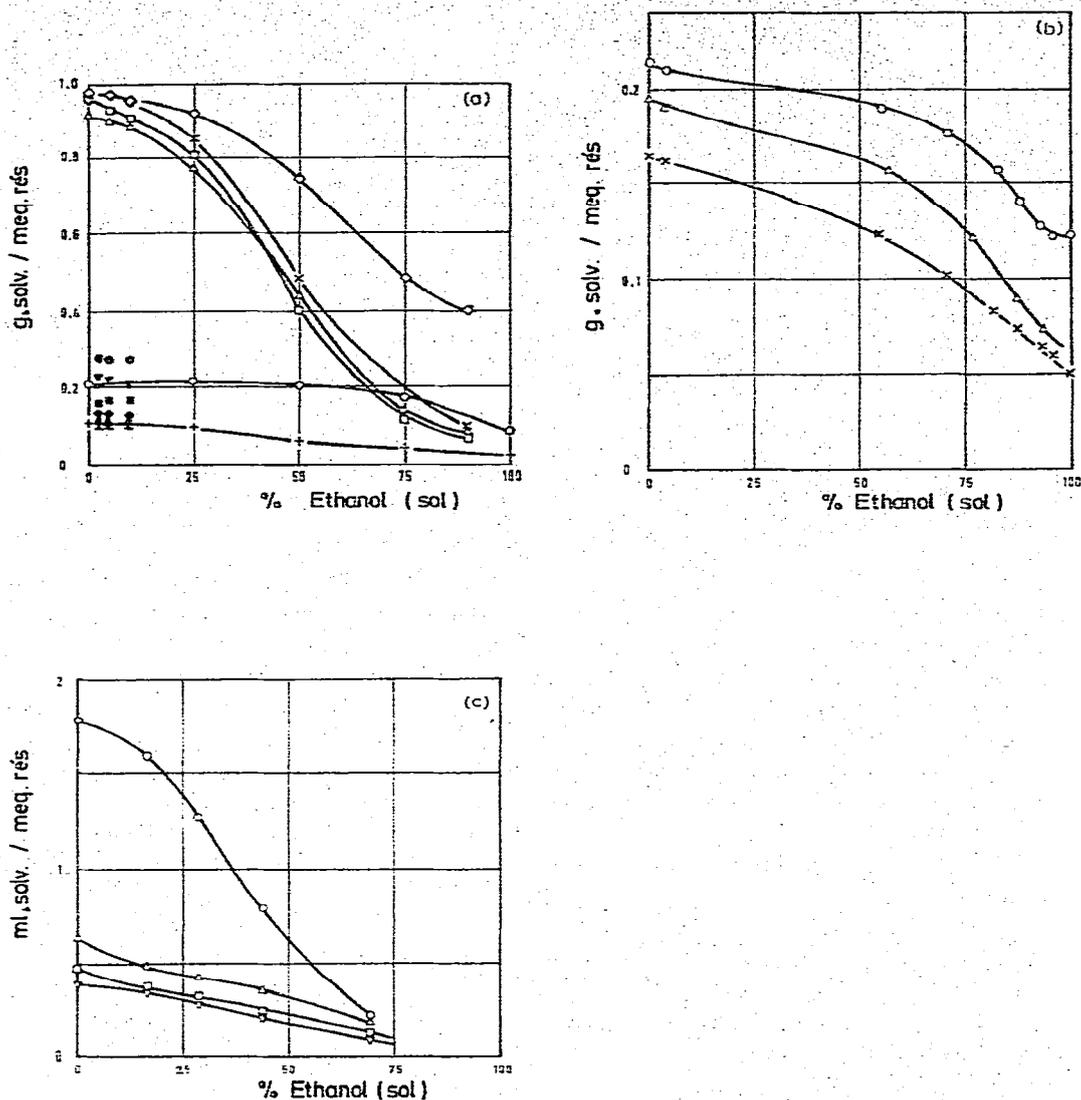


Fig. 2. (a), Variation de la quantité du liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-éthanol. Résine Bio-Rad AG 50W-X1, sous forme: (\diamond) Li⁺, (\times) Na⁺, (\square) K⁺, (Δ) Cs⁺ (bibl. 16); résine polystyrène sulfonate: (\odot) X5.5, (\otimes) X10, (\blacktriangle) X15, sous forme H⁺ et (∇) X5.5, (\blacklozenge) X10, (\ast) X15, sous forme Na⁺ (bibl. 25); résine Dowex 50-X8, sous forme: (\circ) H⁺, ($+$) Ag⁺ (bibl. 15). (b), Variation de la quantité du liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-éthanol. Résine Dowex 50-X8, sous forme: (\circ) Li⁺, (Δ) Na⁺, (\times) K⁺ (bibl. 26). (c), Variation du volume de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-éthanol. Résine Dowex 50 (Na⁺): (\circ) X1, (Δ) X4, (\square) X8, (∇) X16 (bibl. 27).

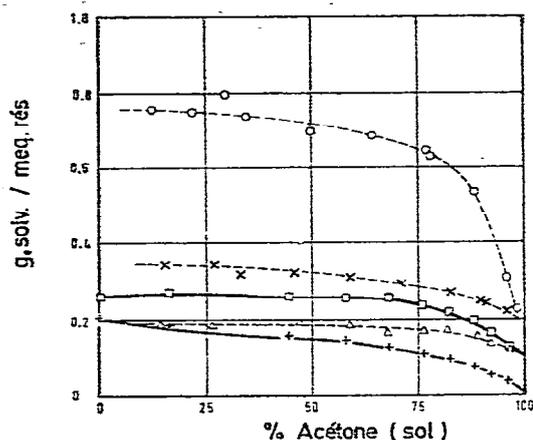


Fig. 3. Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-acétone. Résine Zeo-Karb 225 (H⁺): (O) X2.25, (X) X5.5, (Δ) X10 (bibl. 17); (□) Dowex 50-X8 (Na⁺ + H⁺), (+) KU-2-X6 (Na⁺ + H⁺) (bibl. 24).

résultats très voisins (Fig. 13b). Il en est de même dans le cas du gonflement de la résine Dowex 50-X8 (H⁺), dans des mélanges eau-acide acétique, étudié par Boni et Strobel³⁸ et par Reichenberg et Wall²⁵ et par nous-mêmes par centrifugation (Fig. 6b et 17), et dans le cas du gonflement de la résine Amberlite IRC-50 (Na⁺), étudié par Arnold et Churms⁴³ par absorption négative et par Devynck et Trémillon⁴⁴ par centrifugation (Fig. 22c). Toutefois des études distinctes ont donné des résultats assez différents, dans le cas de la résine Dowex 50-X8 (Ag⁺), dans les mélanges eau-éthanol (Fig. 13a) et (H⁺), dans les mélanges eau-dioxanne (Fig. 15a). Rien ne permet de choisir entre ces résultats. Nous avons cependant, dans ces cas litigieux, accordé plus de crédit aux résultats obtenus par centrifugation, compte tenu de la supériorité, déjà signalée, de cette méthode.

Les courbes dans les Fig. 1-22 montrent l'influence de certains facteurs sur les deux grandeurs qui caractérisent le gonflement d'un échangeur d'ions et qui sont la masse du liquide absorbé et sa composition.

(A) Masse du liquide absorbé

Dans la plupart des cas, on remarque que l'absorption totale de liquide par la résine diminue lorsque la teneur en solvant organique augmente dans la solution extérieure.

Le gonflement plus important observé dans les mélanges riches en eau, qui peut s'expliquer par la plus forte tendance de l'eau à solvater et à ioniser des groupements fonctionnels de la résine, n'est, cependant, pas général. En effet, dans le cas des mélanges eau-dioxanne, eau-hexaméthylphosphorotriamide, eau-diméthylsulf-oxide et eau-éthanolamine on obtient parfois des courbes de gonflement qui présentent un maximum (Fig. 4a, 9, 10, 11c).

Il semble toutefois, que ces systèmes sont des cas particuliers dans lesquels d'autres facteurs interviennent tels que, par exemple, une réaction chimique entre le solvant organique et l'ion échangeable de la résine, comme c'est le cas entre l'éthanolamine et les ions H⁺ d'une résine acide.

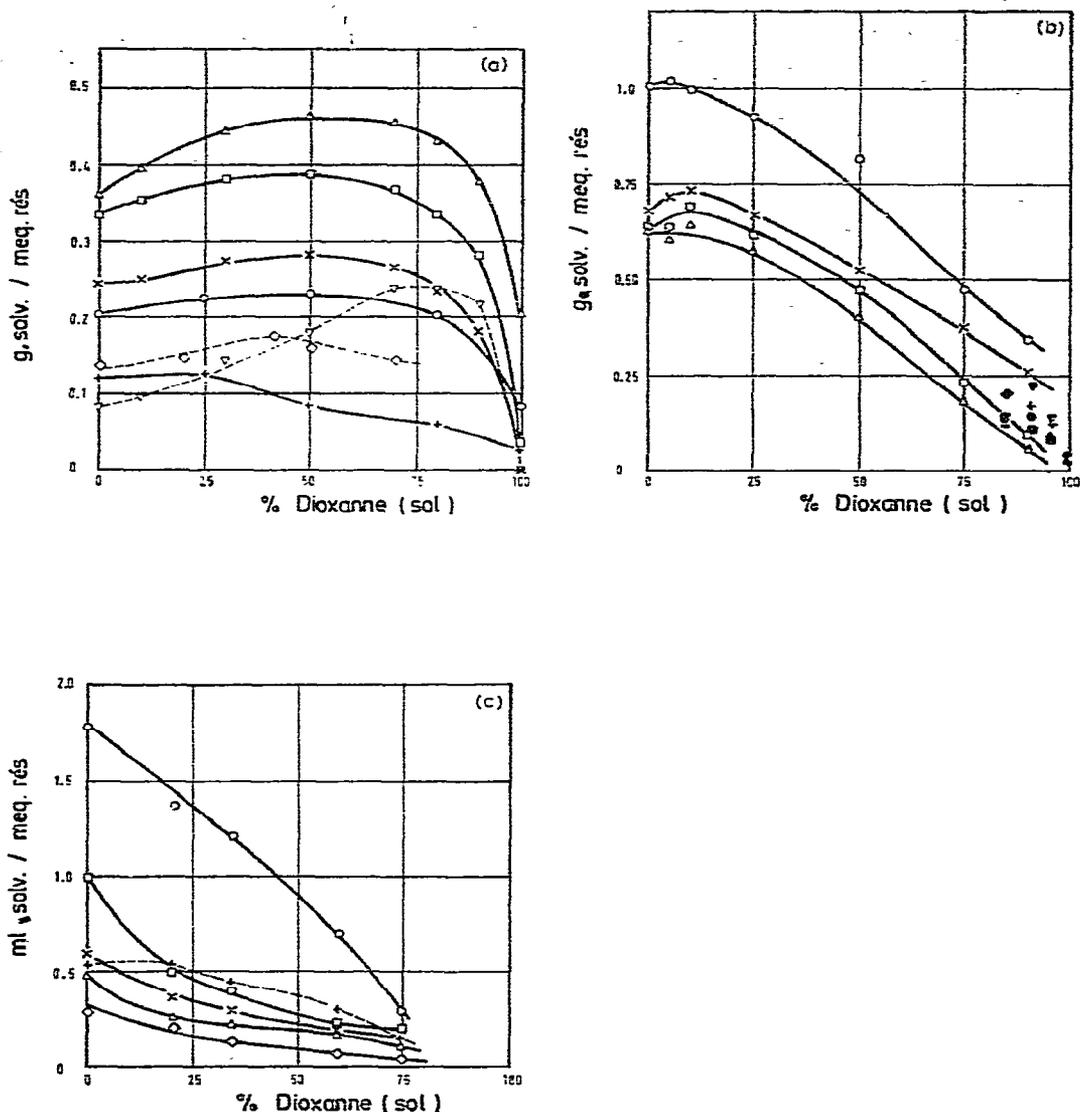


Fig. 4. (a), Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-dioxanne. Résine Dowex 50-X8, sous forme: (○) H⁺, (+) Ag⁺ (bibl. 15); résine KU-1 sous forme (△) H⁺, (□) Li⁺, (×) K⁺ et (▽) KB-4P2 (H⁺) (bibl. 36); (◇) résine Dowex 50-X8 (H⁺) (bibl. 35). (b), Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-dioxanne. Résine Bio-Rad AG 50W-X1, sous forme: (○) Li⁺, (×) Na⁺, (□) K⁺, (△) Cs⁺ (bibl. 16); résine Zeo-Karb 225: (▽) X1, (+) X4.5, (⊙) X8, sous forme Na⁺ et (◆) X1, (⊞) X4.5, (▲) X8, sous forme K⁺ (bibl. 34). (c), Variation du volume de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-dioxanne. Résine Dowex 50 (Na⁺): (○) X1, (□) X4, (×) X8, (△) X12, (◇) X16 et (+) Orgatit A (Na⁺) (bibl. 37).

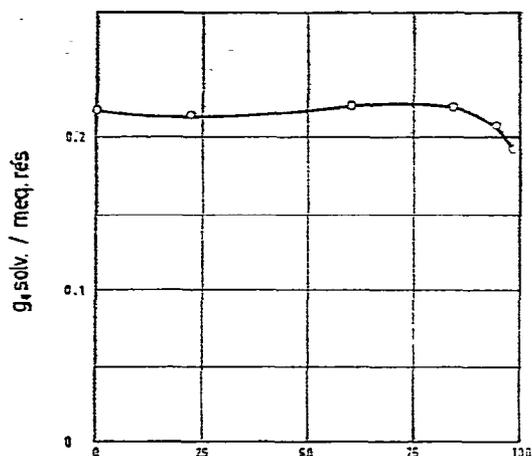


Fig. 5. Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-acide formique. (O) résine Dowex 50-X8 ($\text{Na}^+ + \text{H}^+$) (bibl. 38).

Pour un même mélange eau-solvant organique, le gonflement total d'un échangeur de cations varie avec le taux de pontage de la résine (Fig. 2c, 3, 4c). Comme dans l'eau ou les solvants purs, plus le taux de pontage est faible, plus le liquide peut pénétrer à l'intérieur des grains de résine.

Pour un même taux de pontage, la quantité totale de solvant absorbé dépend de la forme ionique de la résine. Le gonflement est d'autant plus grand que l'ion fixé a plus tendance à être solvato; en effet, pour une composition donnée du mélange

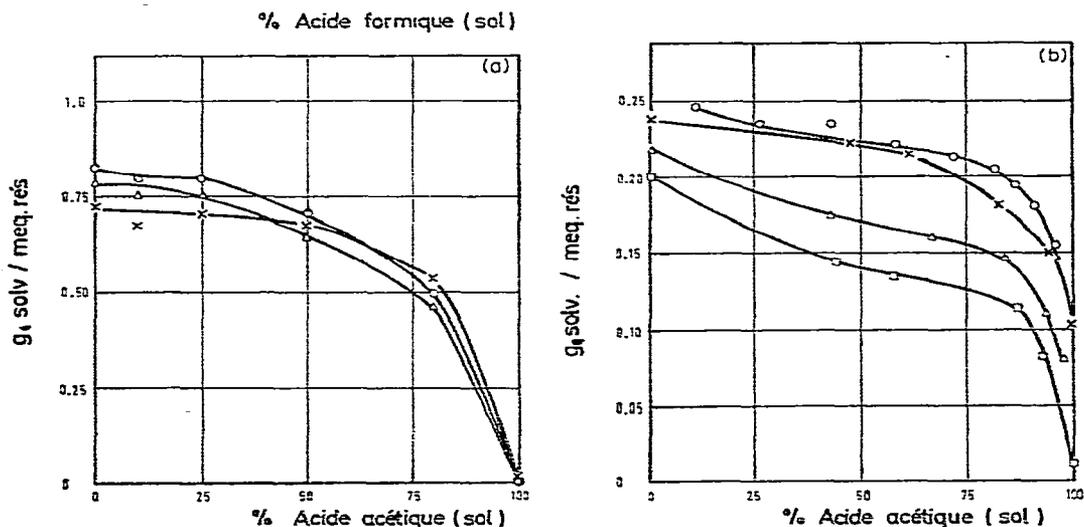


Fig. 6. (a), Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-acide acétique. Résine Bio-Rad AG 50W-X1, sous forme: (O) Li^+ , (Δ) Na^+ , (\times) K^+ (bibl. 16). (b), Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-acide acétique. Résine Dowex 50-X8, sous forme: (Δ) $\text{H}^+ + \text{Na}^+$, (\times) H^+ , (\square) Na^+ (bibl. 38); (O) résine Bio-Rad AG 50W-X8 (H^+) (bibl. 39).

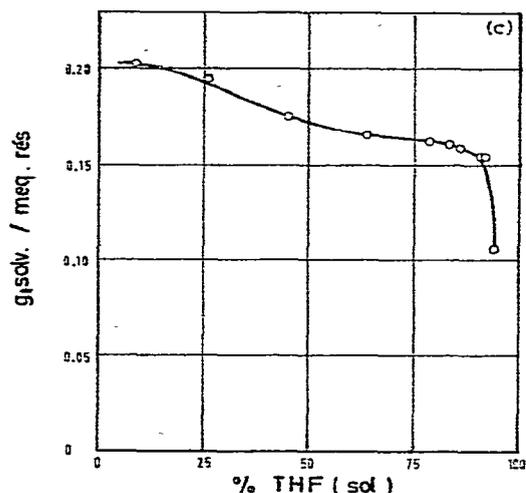


Fig. 7. Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-tétrahydrofuranne (THF). (O) résine Bio-Rad AG 50W-X8 (H^+) (bibl. 39).

extérieur le gonflement décroît dans l'ordre: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ (Fig. 1, 2a, 2b, 4b).

Pour mettre en évidence l'influence de la nature du solvant sur la quantité de liquide absorbé par un échangeur de cations, nous avons rassemblé les résultats de la variation du volume de gonflement en fonction du pourcentage en poids de solvant organique dans la solution extérieure, pour différents mélanges eau-solvant organique. Sur les Fig. 23a et 23b nous avons représenté le gonflement, exprimé en milli-

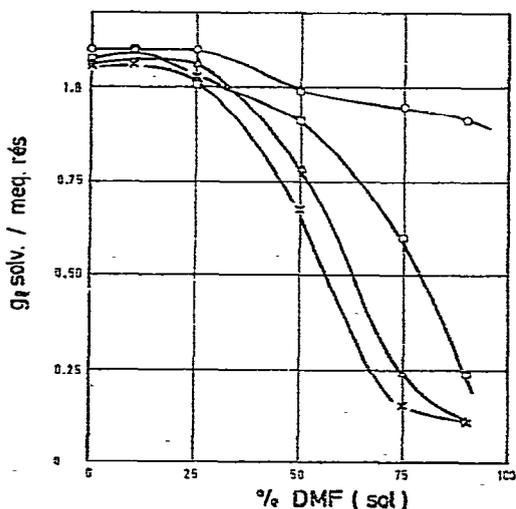


Fig. 8. Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-diméthylformamide (DMF). Résine Dowex 50W-X1, sous forme: (O) Li^+ , (□) Na^+ , (x) K^+ , (Δ) Cs^+ (bibl. 40).

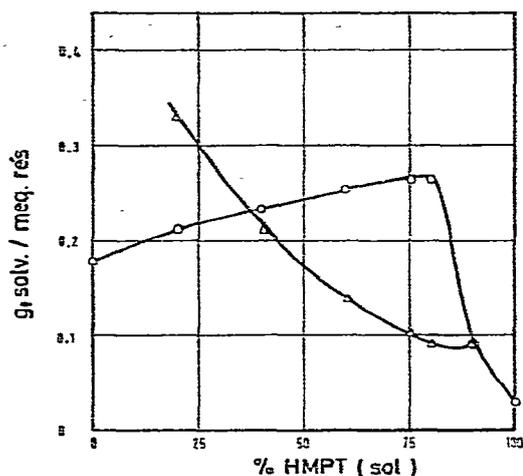


Fig. 9. Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). (○) résine Dowex 50W-X8 (H^+) et (△) Chelex 100 (Na^+) (bibl. 41).

litres du liquide absorbé par milliéquivalent de résine, de la Dowex 50-X8 (ou d'une résine équivalente, KU-2-X6, dans le cas du mélange eau-acétone), sous forme H^+ et Na^+ .

L'examen de ces courbes montre qu'il est difficile de relier la quantité de liquide absorbé à l'une quelconque des propriétés du solvant puisque les courbes ne se placent ni dans l'ordre des constantes diélectriques, ni dans l'ordre de polarité des solvants considérés.

(B) Composition du mélange absorbé

La forme des courbes représentées sur les Fig. 12-22 montre que les résines

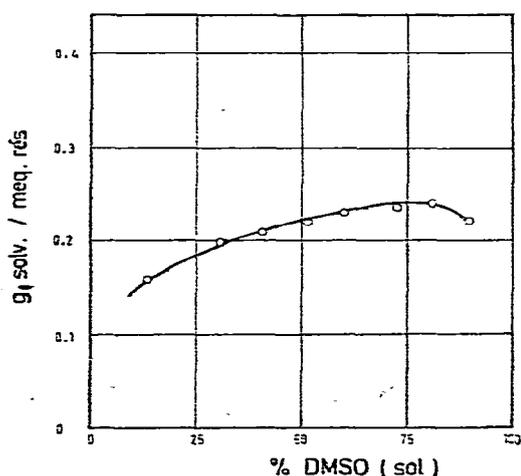


Fig. 10. Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-diméthylsulfoxyde (DMSO). (○) résine Dowex 50W-X8 (H^+) (bibl. 42).

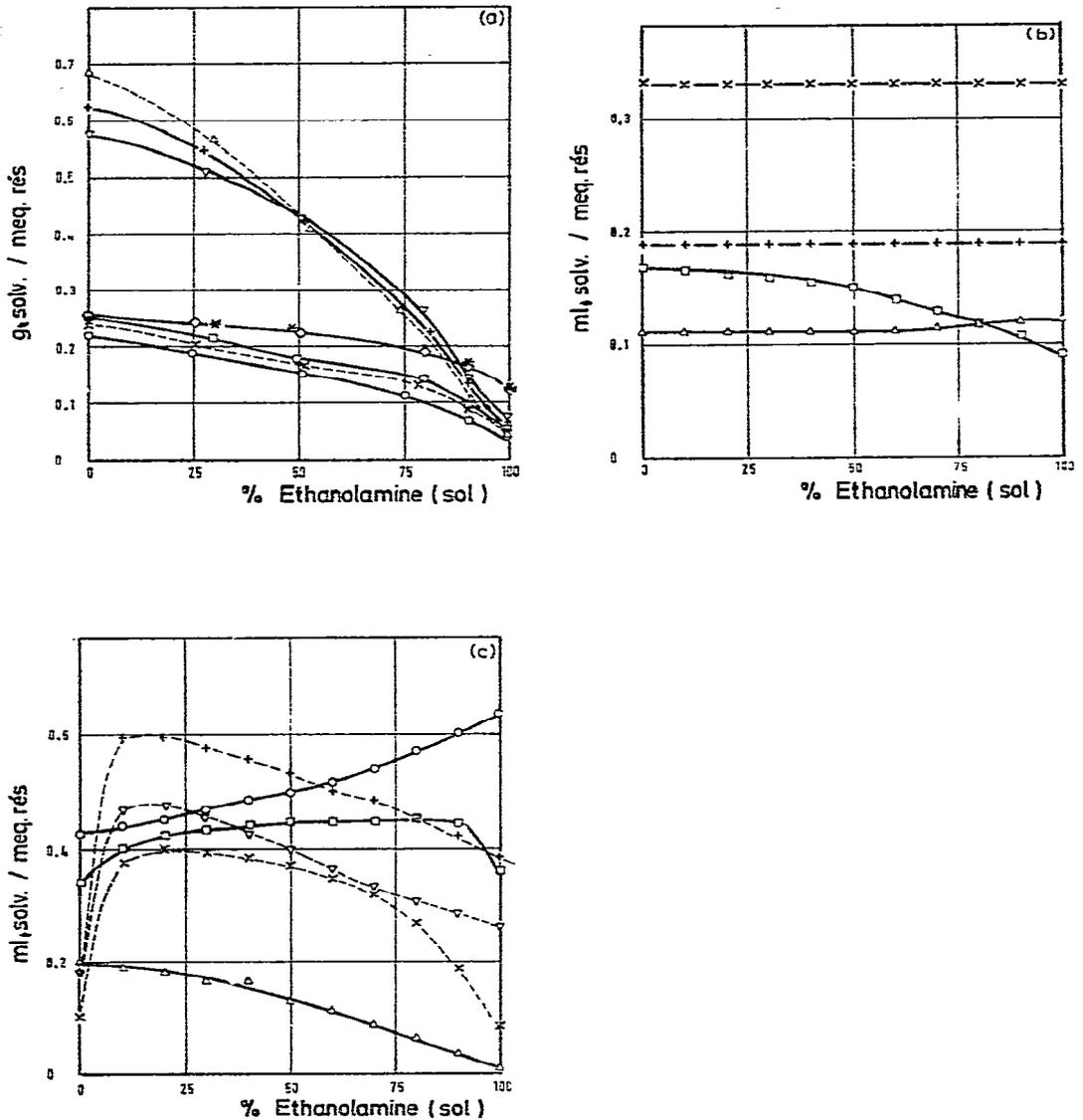


Fig. 11. (a), Variation de la quantité de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-éthanolamine. Résine Amberlite IRC-50-X5, sous forme: (O) Li, (X) Na, (□) K⁺; résine Zeo-Karb 225 X2, sous forme: (Δ) Li, (+) Na⁺, (∇) K⁺; résine Amberlite IR-120-X12, sous forme: (◇) Na⁺, (※) K⁺ (bibl. 43). (b), Variation du volume de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-éthanolamine. Résine Dowex 50: (X) X4, (+) X8, (Δ) X16, sous forme H⁺ et (□) X8, sous forme Na⁺ (bibl. 44). (c), Variation du volume de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-éthanolamine. Résine Bio-Rex 40, sous forme: (O) H⁺, (□) Na⁺; résine Amberlite IRC-50, sous forme: (X) H⁺, (Δ) Na⁺; (∇) résine Bio-Rex 63 (H⁺); (+) Dowex A1 (H⁺) (bibl. 44).

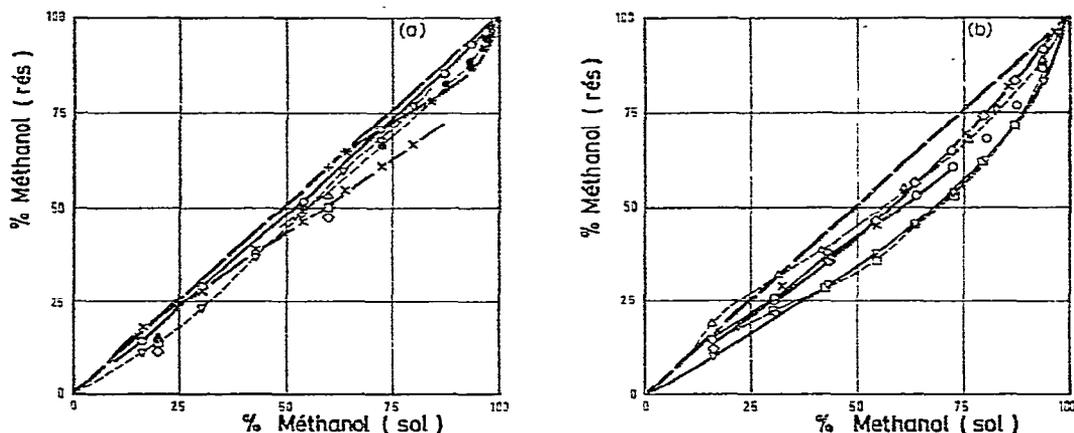


Fig. 12. (a), Partage des mélanges eau-méthanol. Résine SBS, 70% styrene, sous forme: (○) H^+ , (●) Na^+ (bibl. 19); résine Dowex 50-X8, sous forme: (+) NH_4^+ , (□) $(CH_3)_4N^+$, (◇) $(C_2H_5)_4N^+$, (△) $(C_4H_9)_4N^+$ (bibl. 21); (×) sous forme $H^+ + Na^+$ (bibl. 21); sous forme: (×) H^+ , (▽) Na^+ (bibl. 24). (b), Partage des mélanges eau-méthanol. Résine KU-2-X6, sous forme: (△) H^+ , (□) Na^+ , (×) Cs^+ (bibl. 22); résine Dowex 50-X8, sous forme: (○) H^+ , (◇) Li^+ , (▽) K^+ (bibl. 23).

échangeuses de cations préfèrent, en général, l'eau aux solvants organiques. En effet, la plupart de ces courbes se placent sous la diagonale du diagramme. Dans certains cas, on peut observer, cependant, une préférence de la résine pour le solvant organique, mais alors la courbe de partage est proche de la diagonale et la préférence reste peu marquée, sauf pour les mélanges eau-éthanolamine (dans ce cas, la forte concentration d'éthanolamine dans la résine s'explique par la présence d'ions éthanolammonium) (Fig. 22a et 22b).

En général, lorsque le pourcentage en solvant organique augmente dans la solution externe, la préférence de la résine pour l'eau augmente avec le pourcentage en solvant organique dans la solution extérieure et passe par un maximum vers 60–80% (Fig. 13–15). La différence de composition des solutions intérieures et extérieures à la résine dépend aussi du taux de pontage: La résine présente une préférence pour l'eau de plus en plus prononcée au fur et à mesure qu'il augmente (Fig. 13b, 14b, 15b).

La répartition de l'eau et du solvant organique entre la résine et le mélange extérieur peut dépendre considérablement de la forme ionique de la résine. Il paraît cependant difficile de relier cette répartition à une propriété caractéristique de l'ion comme, par exemple, la taille. Ce n'est que dans le cas d'ions de propriétés voisines comme les alcalins, qu'il semble possible d'affirmer que la courbe de partage s'écarte d'autant plus de la diagonale que la taille de l'ion fixé par la résine est plus grande (Fig. 13c, 13d, 14a, 15a).

Le partage du mélange eau-solvant organique dépend aussi beaucoup de la nature du constituant organique de ce mélange. Le mélange interne peut avoir une composition assez voisine de celle du mélange externe, lorsque le solvant organique a une constante diélectrique assez élevée et un comportement voisin de celui de l'eau. C'est le cas du méthanol (Fig. 12). Pour les solvants de constante diélectrique voisine (éthanol et acétone) le solvant le moins polaire (acétone) pénètre moins facilement à l'intérieur de la résine (Fig. 13 et 14). C'est pour des solvants de faible constante di-

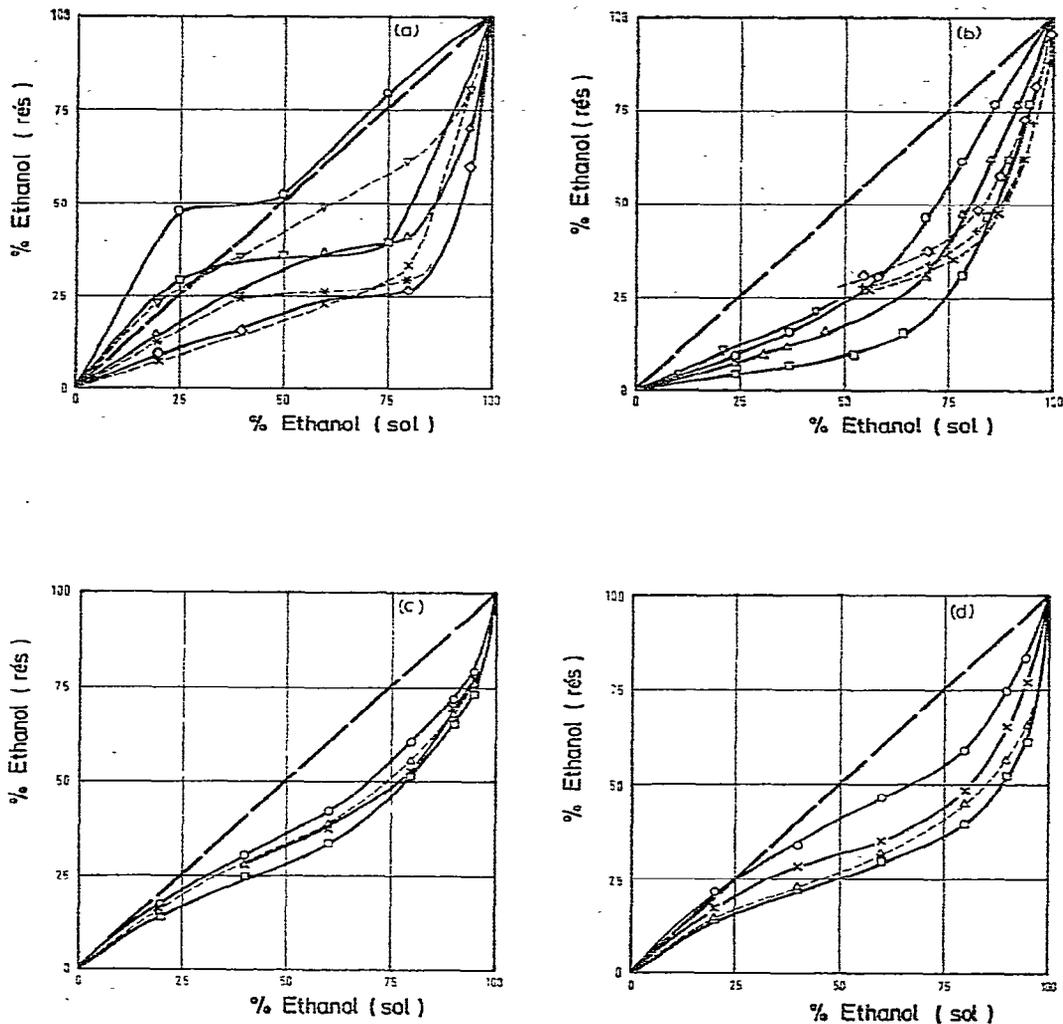


Fig. 13. (a), Partage des mélanges eau-éthanol. Résine Dowex 50-X8, sous forme: (○) H^+ , (□) Ag^+ (bibl. 15); sous forme: (△) NH_4^+ , (◇) $(CH_3)_4N^+$, (×) $(C_2H_5)_4N^+$, (▽) $(C_4H_9)_4N^+$, (✱) Ag^+ (bibl. 20). (b), Partage des mélanges eau-éthanol. Résine Dowex 50-X8, sous forme: (◇) Li^+ , (×) Na^+ , (+) K^+ (bibl. 26); (▽) sous forme $Na^+ + K^+$ (bibl. 28); résine Dowex 50 (Na^+): (○) X4, (△) X8, (□) X12 (bibl. 27). (c), Partage des mélanges eau-éthanol. Résine Katex P-X8, sous forme: (○) H^+ , (×) Li^+ , (□) Na^+ , (△) K^+ (bibl. 29). (d), Partage des mélanges eau-éthanol. Résine Katex S-X8, sous forme: (○) H^+ , (×) Li^+ , (□) Na^+ , (△) K^+ (bibl. 29).

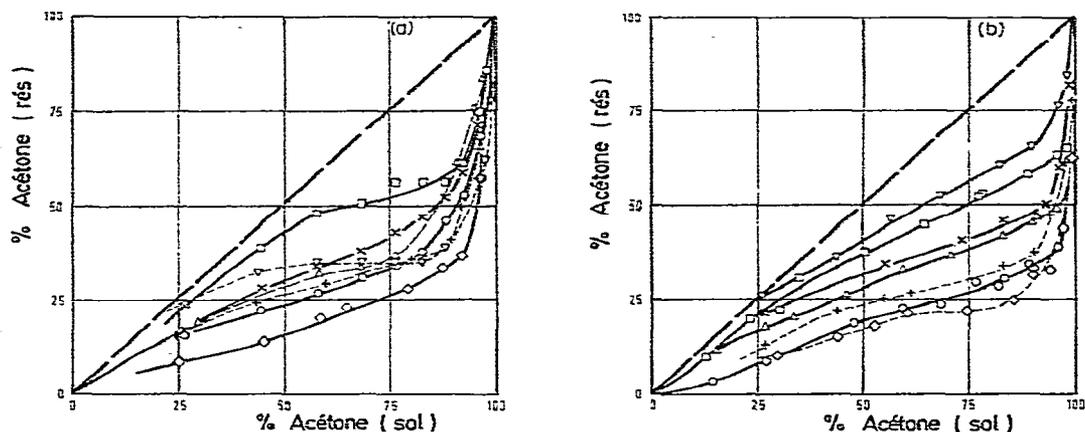


Fig. 14. (a), Partage des mélanges eau-acétone. Résine SBS, 70% styrène, sous forme: (\square) H^+ , (∇) Na^+ (bibl. 19); (\circ) Dowex 50-X8 ($Na^+ + H^+$), (\times) KU-2-X6 ($Na^+ + H^+$) (bibl. 24); résine KU-2-X6, sous forme: (\diamond) Na^+ , ($+$) Li^+ , (\triangle) Ag^+ (bibl. 22). (b), Partage des mélanges eau-acétone. Résine Zeo-Karb 225 (H^+): (\square) X2.25, (\triangle) X5.5, (\circ) X10 (bibl. 17); résine KU-2 (H^+): (∇) X1.5, (\times) X6, ($+$) X11, (\diamond) X25 (bibl. 22).

électrique (dioxanne, tétrahydrofuranne) que l'on observe la plus grande différence entre les compositions des mélanges internes et externes à la résine (Fig. 15 et 18).

Une forme particulièrement intéressante de représentation graphique du gonflement consiste à porter sur un diagramme la variation, en fonction de la composition de la solution externe, d'une grandeur Z définie par:

$$Z = \frac{\% \text{ solv.}_{(ext.)} - \% \text{ solv.}_{(rés.)} \cdot m_r}{m_r}$$

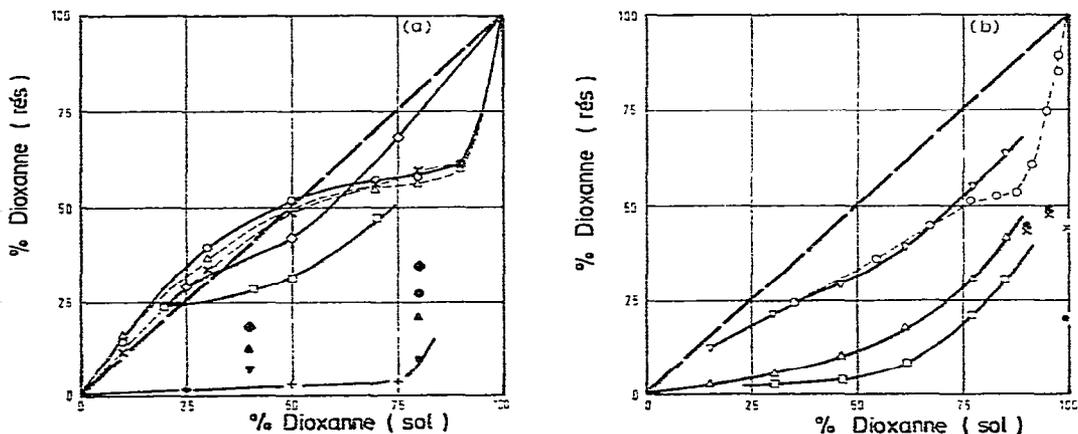


Fig. 15. (a), Partage des mélanges eau-dioxanne. Résine Dowex 50-X8, sous forme: (\diamond) H^+ , ($+$) Ag^+ (bibl. 15); sous forme: (\odot) NH_4^+ , (\triangle) $(CH_3)_4N^+$, (∇) $(C_2H_5)_4N^+$, (\blacklozenge) $(C_4H_9)_4N^+$ (bibl. 20); (\square) sous forme H^+ (bibl. 35); résine KU-1, sous forme: (\circ) H^+ , (\triangle) Li^+ , (\times) K^+ (bibl. 36). (b), Partage des mélanges eau-dioxanne. (\circ) Résine KU-2-X6, sous forme Na^+ (bibl. 22); résine Zeo-Karb 225-X8, sous forme: (\odot) Na^+ , (\times) K^+ (bibl. 34); Dowex 50-X8 (Na^+): (∇) X1, (\triangle) X8, (\square) X16 (bibl. 37).

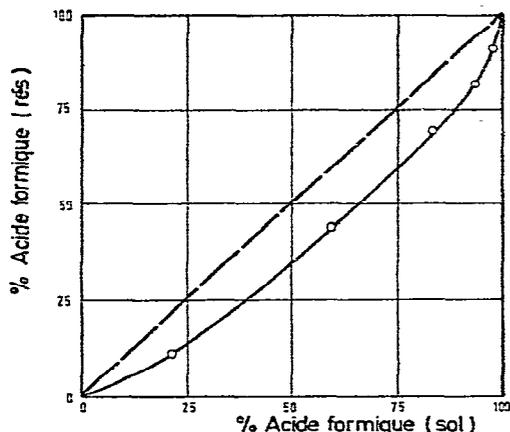


Fig. 16. Partage des mélanges eau-acide formique. (O) Résine Dowex 50-X8 ($\text{Na}^+ + \text{H}^+$) (bibl. 38).

où $\% \text{ solv.}_{(\text{ext.})}$ et $\% \text{ solv.}_{(\text{rés.})}$ sont les pourcentages en poids du solvant organique dans la solution et dans la résine, respectivement, m_s est la masse de liquide absorbé et m_r la masse de la résine sèche. Z est d'autant plus grand que la différence de composition est plus grande et que la masse de liquide absorbé est plus importante.

Nous avons représenté Z en fonction du pourcentage en poids de solvant organique dans le mélange externe pour un même type de résine (KU-2-X6 dans le mélange eau-acétone et Dowex 50-X8 dans tous les autres mélanges étudiés), sous la même forme ionique (Na^+ ou H^+), dans différents mélanges eau-solvant organique (Fig. 24). Cette représentation met particulièrement bien en évidence l'existence de maximum de préférence de la résine pour l'un des constituants du mélange eau-solvant organique et l'influence de la nature du solvant organique comme le montrent les courbes des Fig. 24a et 24b.

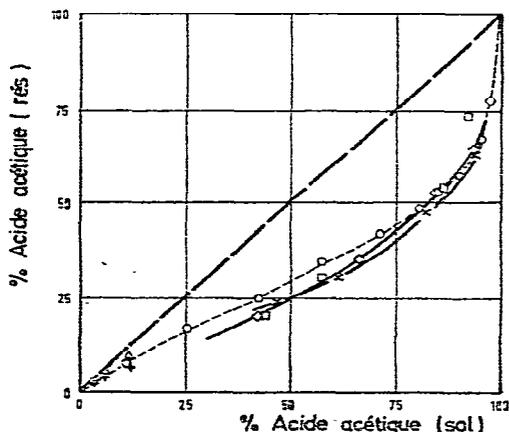


Fig. 17. Partage des mélanges eau-acide acétique. Résine Dowex 50-X8, sous forme: (\diamond) $\text{Na}^+ + \text{H}^+$, (\times) H^+ , (\square) Na^+ (bibl. 38); résine polystyrènesulfonate (H^+): (\triangle) X5.5, (+) X10 (bibl. 25); (\circ) résine Bio-Rad AG 50W-X8 (H^+) (bibl. 39).

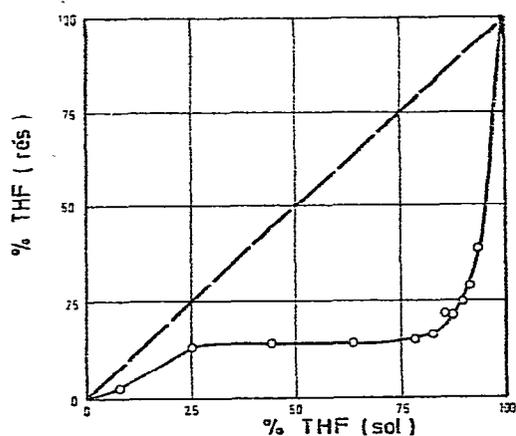


Fig. 18. Partage des mélanges eau-tétrahydrofuranne (THF). (O) Résine Bio-Rad AG 50W-X8 (H^+) (bibl. 39).

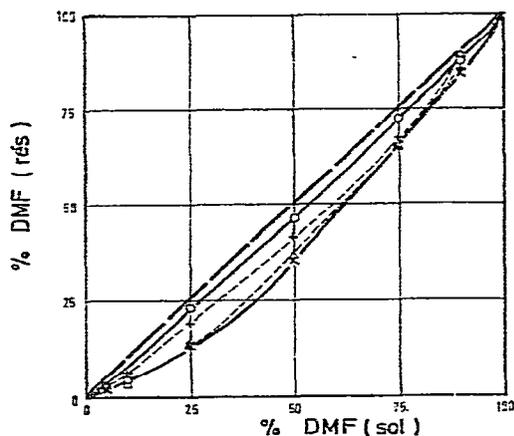


Fig. 19. Partage des mélanges eau-diméthylformamide (DMF). Résine Dowex 50W-X1, sous forme: (O) Li^+ , (x) Na^+ , (Δ) K^+ , (+) Cs^+ (bibl. 40).

5. CONCLUSION

L'étude du gonflement des résines échangeuses de cations par des mélanges eau-solvant organique montre que les facteurs qui ont le plus d'influence sont: (i) la nature de la résine, (ii) sa forme ionique, (iii) son taux de pontage, (iv) la nature du solvant et (v) la composition du mélange eau-solvant organique.

Le liquide absorbé par la résine est un mélange d'eau et de solvant organique.

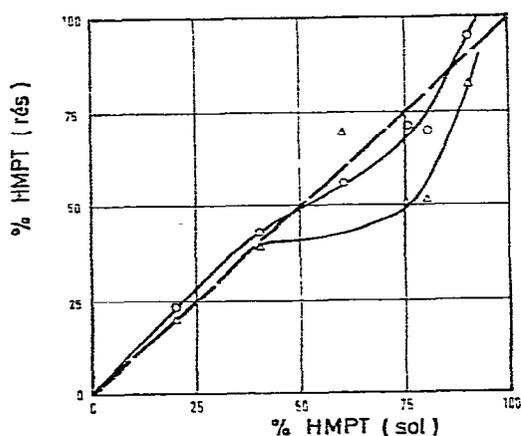


Fig. 20. Partage des mélanges eau-hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). (O) Résine Dowex 50W-X8 (H^+) et (Δ) Chelex 100 (Na^+) (bibl. 41).

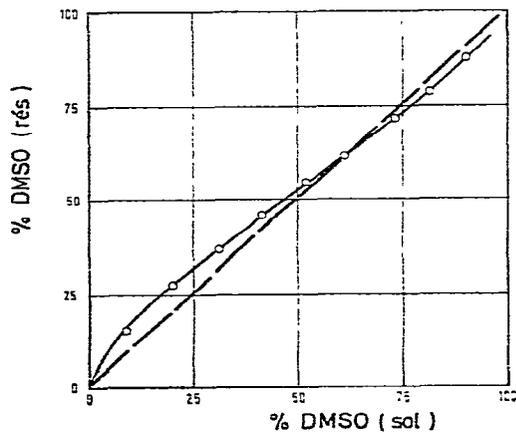


Fig. 21. Partage des mélanges eau-diméthylsulfoxyde (DMSO). (O) Résine Dowex 50W-X8 (H^+) (bibl. 42).

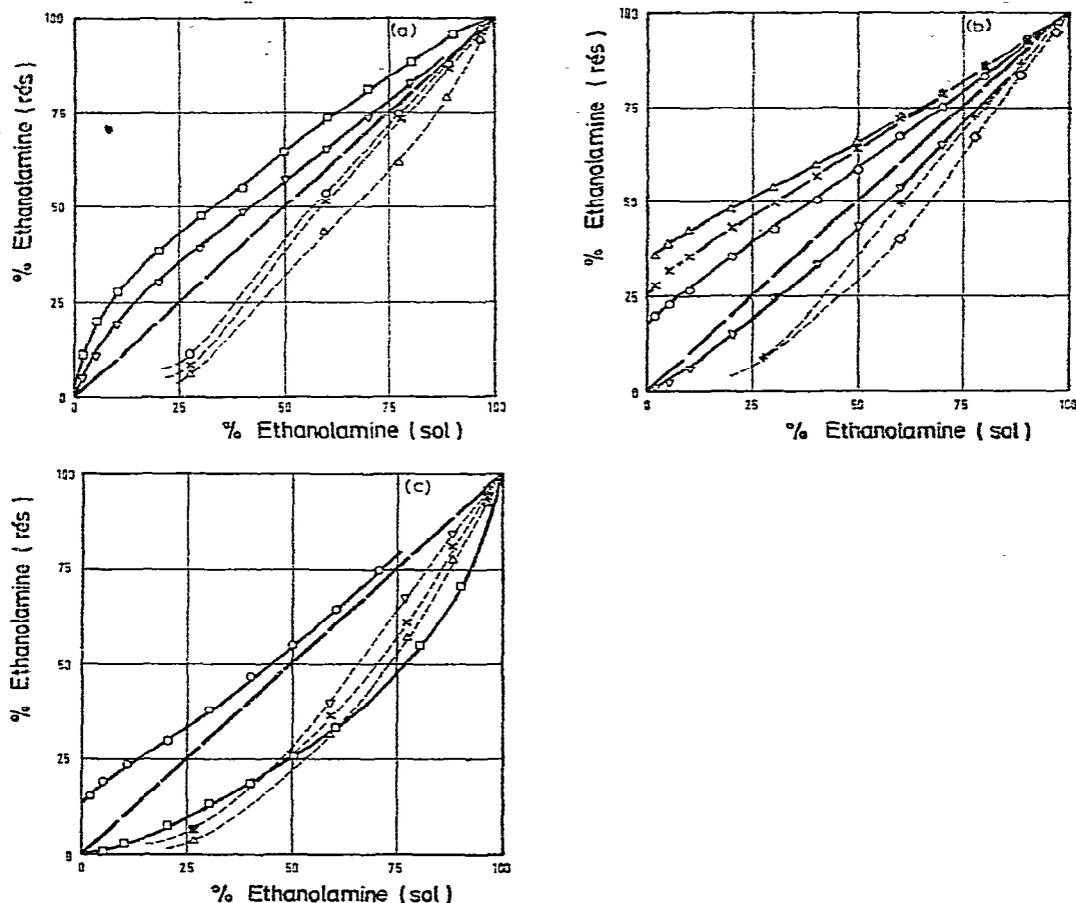


Fig. 22. (a), Partage des mélanges eau-éthanolamine. Résine Zeo-Karb 225-X2, sous forme: (Δ) Li^+ , (\times) Na^+ , (\circ) K^+ (bibl. 43); résine Bio-Rex 40, sous forme: (\square) H^+ , (∇) Na^+ (bibl. 44). (b), Partage des mélanges eau-éthanolamine. Résine Dowex 50: (\circ) X4, (\times) X8, (∇) X16, sous forme H^+ et (Δ) X8, sous forme Na^+ (bibl. 44); résine Amberlite IR-120-X12, sous forme: (+) K^+ , (\diamond) Na^+ (bibl. 43). (c), Partage des mélanges eau-éthanolamine. Résine Amberlite IRC-50-X5, sous forme: (Δ) Li^+ , (\times) Na^+ , (∇) K^+ (bibl. 43); résine Amberlite IRC 50, sous forme: (\circ) H^+ , (\square) Na^+ (bibl. 44).

En ce qui concerne la quantité de ce mélange présent dans la résine, on retrouve les quelques règles mises en évidence dans le cas du gonflement des échangeurs d'ions par l'eau et les solvants purs. En particulier la quantité de liquide absorbé est d'autant plus importante que: (i) la réticulation de l'échangeur est plus petite, (ii) la tendance à la solvatisation de l'ion fixé par la résine est plus grande et (iii) la constante diélectrique du mélange eau-solvant organique extérieur (ou sa teneur en eau) est plus élevée.

Par contre, le gonflement des échangeurs d'ions dans les mélanges eau-solvant organique est caractérisé par une grandeur qui n'intervient pas dans le cas des solvants purs et qui est la composition du liquide absorbé par la résine. En général, la teneur en eau du mélange absorbé augmente avec celle du mélange extérieur.

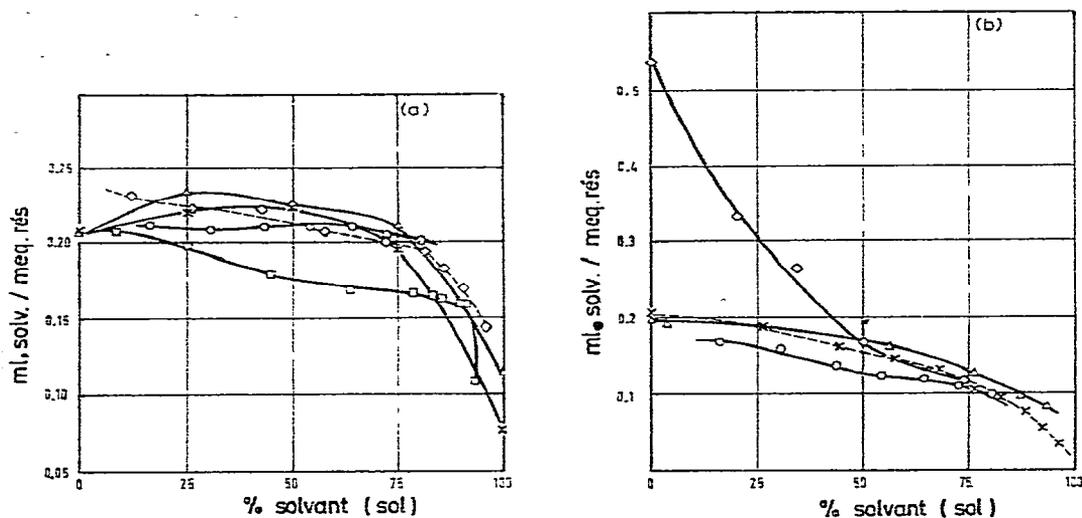


Fig. 23. (a), Variation du volume de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-solvant organique. Résine Dowex 50-X8 (H⁺). Mélanges: (O) eau-méthanol (bibl. 24); (Δ) eau-éthanol (bibl. 15); (×) eau-dioxanne (bibl. 15); (◇) eau-acide acétique (bibl. 39); (□) eau-tétrahydrofuranne (bibl. 39). (b), Variation du volume de liquide absorbé avec la composition des mélanges eau-solvant organiques. Mélanges: (O) eau-méthanol, Dowex 50-X8 (Na⁺) (bibl. 24); (Δ) eau-éthanol, Dowex 50-X8 (Na⁺) (bibl. 26); (×) eau-acétone, KU-2-X6 (Na⁺) (bibl. 24); (◇) eau-dioxanne, Dowex 50-X8 (Na⁺) (bibl. 37).

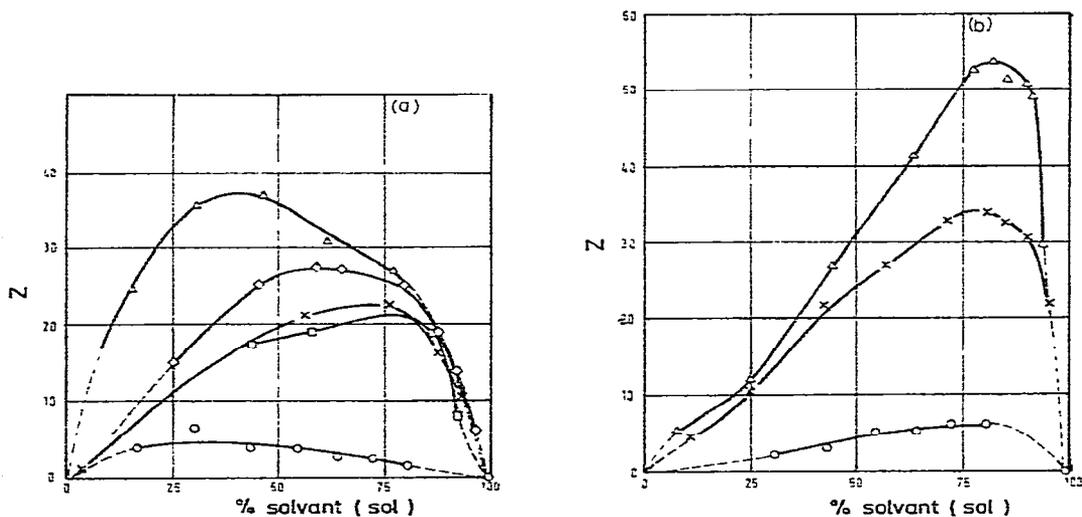


Fig. 24. (a), Variation de Z avec la composition des mélanges eau-solvant organiques. Mélanges: (O) eau-méthanol, Dowex 50-X8 (Na⁺) (bibl. 24); (×) eau-éthanol, Dowex 50-X8 (Na⁺) (bibl. 26); (□) eau-acide acétique, Dowex 50-X8 (Na⁺) (bibl. 38); (◇) eau-acétone; KU-2-X6 (Na⁺) (bibl. 22 et 24); (Δ) eau-dioxanne, Dowex 50-X8 (Na⁺) (bibl. 37). (b), Variation de Z avec la composition des mélanges eau-solvant organiques. Résine Dowex 50-X8 (H⁺). Mélanges: (O) eau-méthanol (bibl. 24); (×) eau-acide acétique (bibl. 39); (Δ) eau-tétrahydrofuranne (bibl. 39).

Toutes ces règles mises en évidence sont vérifiées dans la majorité des cas. On observe néanmoins quelques situations exceptionnelles. C'est le cas, par exemple, des mélanges eau-tétrahydrofuranne. Dans ce cas, en effet, lorsque la teneur en eau du mélange extérieur augmente de 20-75% on observe bien que le volume du mélange augmente mais par contre que sa composition reste constante. De même dans le cas des mélanges eau-dioxanne riches en eau, on observe que la résine sulfonique sous forme H^+ , Li^+ et K^+ montre plus d'affinité pour le dioxanne que pour l'eau. Toutefois ces cas particuliers sont exceptionnels et d'une façon générale, l'ensemble des résultats publiés confirme les règles couramment admises, en particulier celle selon laquelle les échangeurs d'ions préfèrent, dans un mélange, le constituant le plus polaire.

6. RÉSUMÉ

Une synthèse bibliographique des études concernant le gonflement des résines échangeuses de cations par les mélanges eau-solvant organique a été réalisée. Les résultats trouvés dans la littérature ont été présentés sous forme de graphiques dans un système d'unités unique permettant des comparaisons. L'influence de plusieurs facteurs sur les deux grandeurs qui caractérisent le gonflement d'un échangeur d'ions et qui sont la masse du liquide absorbé et sa composition, a été discutée. Ces facteurs sont: la nature de l'échangeur d'ions, sa forme ionique, son taux de partage, la nature du solvant et la composition du mélange eau-solvant organique.

7. SUMMARY

Swelling of cation-exchange resins in mixtures of water and organic solvents

A bibliographic review on the swelling of cation-exchange resins in mixtures of water and organic solvents has been carried out. The results found in the literature are presented through graphs in a set of consistent units allowing easy comparison. The influence of various factors on the two parameters which feature the swelling of an ion exchanger, *i.e.*, the amount of liquid absorbed and its composition, is discussed. These factors are: nature of the ion exchanger, counter ion, cross-linking, nature of the solvent, and composition of the water-organic solvent mixture.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New-York, 1962, pp. 509-512.
- 2 O. Samuelson, *Ion-Exchange Separations in Analytical Chemistry*, Wiley, New-York, 2ème éd., 1963, Ch. 7, pp. 138-148.
- 3 B. Trémillon, *Les Séparations par les Résines Échangeuses d'Ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1965, Ch. III, pp. 120-142.
- 4 G. J. Moody et J. D. R. Thomas, *Analyst (London)*, 93 (1968) 557.
- 5 J. I. Kim, H. J. Born et H. Lagally, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1259.
- 6 D. H. Freeman, dans J. A. Marinsky (Rédacteur), *Ion Exchange*, Vol. 1, M. Dekker, New York, 1966, Ch. 5, pp. 173-204.
- 7 H. P. Gregor, K. M. Held et J. Bellini, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 620.
- 8 R. G. Fessler et H. A. Strobel, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2562.
- 9 G. W. Bodamer et R. Kunin, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 2577.
- 10 K. W. Pepper, D. Reichenberg et D. K. Hale, *J. Chem. Soc., London*, (1952) 3129.

- 11 R. Arnold, S. C. Macintosh et A. M. Stephen, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 2051.
- 12 E. Blasius et R. Schmitt, *J. Chromatogr.*, 42 (1969) 53.
- 13 G. Scatchard et N. J. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1536.
- 14 J. R. Parrish, *J. Appl. Chem.*, 15 (1965) 280.
- 15 O. D. Bonner et J. C. Moorefield, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 555.
- 16 J. L. Pauley, D. D. Vietti, C. C. Ou-Yang, D. A. Wood et R. D. Sherrill, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 2047.
- 17 C. W. Davies et B. D. R. Owen, *J. Chem. Soc., London*, (1956) 1676.
- 18 K. Dusek, J. Seidl, J. Malinsky et D. Duskova, *Chem. Prum.*, 11 (1961) 439; *C.A.* 56 (1962) 13090e.
- 19 G. L. Starobinets et S. A. Mechkovskii, *Zh. Anal. Khim.*, 16 (1960) 319.
- 20 H. P. Gregor, D. Nobel et M. H. Gottlieb, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 10.
- 21 R. W. Gable et H. A. Strobel, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 513.
- 22 G. L. Starobinets et L. V. Novitskaya, *Kolloid. Zh.*, 25 (1963) 689.
- 23 G. L. Starobinets, A. B. Chizhevskaya et L. I. Sevast'yanov, *Zh. Fiz. Khim.*, 45 (1971) 3120.
- 24 G. L. Starobinets, L. V. Novitskaya et L. I. Sevost'yanova, *Zh. Fiz. Khim.*, 42 (1968) 1098.
- 25 D. Reichenberg et W. F. Wall, *J. Chem. Soc., London*, (1956) 3364.
- 26 H. Rückert et O. Samuelson, *Acta Chem. Scand.*, 11 (1957) 303.
- 27 H. Ohtaki, H. Kakihana et K. Yamasaki, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 21 (1959) 224.
- 28 H. Ohtaki et H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40 (1967) 2536.
- 29 M. Simek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 35 (1970) 2275.
- 30 V. V. Parkhomenko et O. D. Kurilenko, *Pishch. Prom. (Kiev)*, 2 (1965) 87; *C.A.*, 64 (1966) 15029a.
- 31 V. V. Parkhomenko et O. D. Kurilenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 31 (1965) 372.
- 32 Y. Barbier et R. Rosset, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4162.
- 33 G. L. Starobinets et L. V. Novitskaya, *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, 7 (1963) 103.
- 34 C. W. Davies et A. Nerebska, *J. Chem. Soc., London*, (1964) 4169.
- 35 N. Renault, N. Deschamps et I. N. Bourrelly, *Anal. Chim. Acta*, 64 (1973) 19.
- 36 V. P. Leshenko et O. D. Kurilenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 36 (1970) 46.
- 37 H. Ohtaki, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 27 (1961) 209.
- 38 K. A. Boni et H. A. Strobel, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 87 (1973) 169.
- 39 A. R. Rodriguez et C. Poitrenaud, *J. Chromatogr.*, 121 (1976) 104.
- 40 A. Ghodstinat, J. L. Pauley, Teh-Hsuen Chen et M. Quirk, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 521.
- 41 Y. Coïc, *Thèse*, Université Claude Bernard, Lyon I, Lyon, 1970.
- 42 G. E. Janauer, H. E. van Wart et J. T. Carrano, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 215.
- 43 R. Arnold et S. C. Churms, *J. Chem. Soc., London*, (1965) 325.
- 44 J. Devynck et B. Trémillon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 685.