

CHROM. 9654

## PARTAGE D'ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ENTRE UNE RÉSINE ÉCHANGEUSE DE CATIONS IMBIBÉE D'EAU ET UNE SOLUTION DE CHÉLATES MÉTALLIQUES DANS UN SOLVANT NON MISCIBLE À L'EAU

### I. INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA CONCENTRATION DU CHÉLATANT SUR LES COEFFICIENTS DE PARTAGE

C. POITRENAUD

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

(Reçu le 13 août 1976)

---

#### SUMMARY

*Partition of metallic elements between a cation-exchanger swollen with water and a solution of metallic chelates in a water-immiscible solvent. I. Dependence of the distribution coefficient on the nature and the concentration of the chelating agent*

Ion-exchangers are poorly swollen by organic solvents immiscible with water but they can be used in such solvents if they are previously swollen with water.

Partition equilibria of a metallic element between an acidic ion exchanger swollen with water and an organic solution of a metallic chelate and a chelating agent in a water-immiscible solvent are described. The relation between the distribution coefficient and the concentrations of the chelating agent in the organic phase and of the  $H^+$  ions in the resin is given.

The distribution of copper(II), iron(III) and uranium(VI) (uranyl ion) between the Dowex 50W-X2 resin and a benzene solution of acetylacetone, and the distribution of aluminium(III) between the Dowex 50W-X4 resin and a benzene solution of oxine were studied. The experimental results are explained with the aid of the theoretical principles established.

---

#### INTRODUCTION

Une phase aqueuse fixe retenue par une résine échangeuse d'ions et une phase organique mobile constituent les éléments du système chromatographique proposé par Small<sup>1</sup> et permettent d'utiliser les échangeurs d'ions dans les solvants non miscibles à l'eau. En effet, dans ces solvants, les résines classiques gonflent peu ou ne gonflent pas<sup>2</sup> et les seuls résultats intéressants ont été obtenus avec des résines partiellement ou complètement imbibées d'eau. L'influence de la présence de l'eau sur la cinétique des équilibres entre la résine et le solvant non miscible à l'eau a été plus particulière-

TABLEAU I  
EXEMPLES D'UTILISATION DES ÉCHANGEURS D'IONS DANS LES SOLVANTS NON MISCIBLES À L'EAU

Résine	Forme ionique	État d'hydratation	Technique	Solvant	Soluté	Bibl.
Échangeurs d'anions Amberlite IR-4B, IR-45, XE-76, IRA-400, XE-75	HO <sup>-</sup>	séchée à l'air	simple équilibre	benzène Gulf Oil 361	acides acétique, stéarique et octadécanoïque naphtésates de manganèse, fer et cobalt	2
	Cl <sup>-</sup> HO <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	imbibée d'eau ou partiellement déshydratée ou séchée sous vide	filtration en colonne	benzène	acides acétique, caprique, benzoïque, naphéniques <i>p</i> -octyl-phénol alkyl-phénols en C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>	4
Permutit ES	Cl <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	imbibée d'eau (30-40%)	simple équilibre	hexane + TBP hexane + acide octyl-phosphorique éther dibutylique du diéthylène glycol saturé d'eau + HNO <sub>3</sub> (ou HClO <sub>4</sub> )	nitrate d'uranyle, de zinc d'aluminium et de fer	5
Amberlite IRA-400	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	séchée à 60° ou séchée à l'air	simple équilibre		nitrate de plutonium(IV)	6

Dowex 1 X4	Cl <sup>-</sup>	séchée à 60°	simple équilibre	benzène	acide nitrique, nitrate de triaurylamine	7
AM	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	séchée à l'air	simple équilibre	TBP + 0.15% eau	nitrate d'uranyle	8
Nombreuses résines bases fortes ou bases faibles	Cl <sup>-</sup> HO <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	séchée à l'air	simple équilibre	TBP + CCl <sub>4</sub> (ou Synthol) + eau (0.02-0.17 M)	nitrate d'uranyle acide nitrique	9
<i>Échangeurs de cations</i>						
Amberlite IR-105, IR-120, IR-50	H <sup>+</sup>	séchée à l'air	simple équilibre	benzène Gulf Oil 361	pétronate de strontium naphénates de calcium, plomb, fer, manganèse et cobalt triéthylamine, pyridine	2
Dowex 50	H <sup>+</sup>	séchée sous vide ou imbibée d'eau	filtration en colonne	benzène	N-butylamine	3
Permutit RS	H <sup>+</sup>	imbibée d'eau (36%)	simple équilibre	hexane + TBP ou hexane + acide octyl-phosphorique	cyclohexylamine nitrate d'uranyle	5
Amberlite IR-120	H <sup>+</sup>	séchée à 60° ou séchée à l'air	simple équilibre	éther dibutylque du diéthylène glycol saturé d'eau + HNO <sub>3</sub> (ou HClO <sub>4</sub> )	nitrate de plutonium(IV)	6

ment étudiée par Vermeulen et Huffman<sup>3</sup>, Eaves et Munday<sup>4</sup> et par Jangg et Burker<sup>5</sup> qui ont tous mis en évidence la supériorité des résines imbibées d'eau sur les résines séchées.

Dans ce domaine, ce sont les techniques de filtration ou de simple équilibre, utilisées pour éliminer un soluté de ses solutions dans des solvants organiques, qui ont trouvé le plus d'applications<sup>2-9</sup>. Aux exemples de ce type réunis dans le Tableau I il faudrait ajouter les nombreux brevets relatifs à des méthodes de purification de solvants organiques, de pétroles, d'huiles et de graisses (élimination d'eau, de sels organiques de métaux, d'acides gras, de carbures insaturés, de catalyseurs).

Par contre, les applications à des séparations analytiques de la chromatographie de partage avec phase aqueuse rendue stationnaire par une résine échangeuse d'ions, sont beaucoup moins nombreuses. C'est en 1961 que Small<sup>1</sup> exposa les principes de ce type de chromatographie et en étudia l'application à la séparation de terres rares: d'une part à l'aide d'une résine acide sulfonique imbibée d'eau en contact avec une solution d'un acide alkylphosphorique dans le toluène et d'autre part à l'aide d'une résine échangeuse d'anions sous forme nitrate, imbibée d'eau et en contact avec une solution de phosphate tributyle dans le toluène. En 1963, Moskvina *et al.*<sup>10</sup> ont montré qu'une résine échangeuse de cations sous forme acide et imbibée d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique permet d'extraire le zinc, le cadmium et le mercure(II) d'une solution de leurs dithizonates dans le chloroforme. Les éléments, fixés dans la résine, sont ensuite séparés par élution sélective à l'aide d'éther éthylique pur pour le mercure, puis d'une solution saturée d'acide thiocyanique dans l'éther éthylique pour le zinc et enfin d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique pour le cadmium. Plus récemment, Temmem<sup>11</sup> a étudié le partage des chlorures métalliques entre une résine chlorure d'ammonium quaternaire imbibée d'eau et une solution toluénique de phosphate de tributyle. Des schémas de séparations d'éléments métalliques ont été déduits des résultats obtenus. L'uranium(VI) a pu être ainsi séparé du thorium(IV), du fer(III) et du cuivre(II) par chromatographie de partage à l'aide de colonnes de résine échangeuse d'anions imbibée d'eau et d'éluants organiques constitués de phosphate de tributyle et de toluène.

Ce type de chromatographie présente un intérêt certain dans le domaine de la séparation des dérivés métalliques en solution dans un solvant non miscible à l'eau: par exemple, une solution organique de composés métalliques résultant d'une extraction par solvant. Diverses méthodes ont déjà été employées pour résoudre ce problème comme par exemple:

(1) la chromatographie de partage avec des supports de phase aqueuse non échangeurs d'ions comme la cellulose (chromatographie sur papier) ou l'alumine imbibée d'eau à l'aide de laquelle, par exemple, Ashizawa<sup>12</sup> a pu séparer un certain nombre de dithizonates en solution dans le chloroforme;

(2) la chromatographie à l'aide de supports spéciaux (résines macroporeuses ou résines non ionisables à groupements organiques hydrophobes) qui gonflent bien dans les solvants organiques;

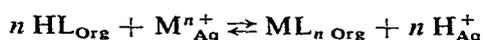
(3) la chromatographie en phase gazeuse qui permet par exemple la séparation de certains chélates métalliques volatils.

Mais ces techniques ne sont pas applicables à tous les cas et présentent certaines limitations dues, par exemple, aux difficultés de préparation des colonnes d'alumine, aux problèmes de cinétique posés par les résines non ionisables, à la

faible volatilité de certains dérivés organiques des métaux. Il paraît donc intéressant d'étudier les possibilités offertes dans ce domaine par de nouvelles techniques telles que la chromatographie de partage mettant en jeu un échangeur d'ions comme support de phase aqueuse.

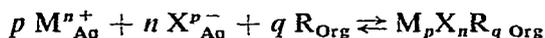
A priori, il est possible de faire appel à cette méthode pour appliquer les techniques chromatographiques à tous les types d'extraction utilisés en analyse. En effet, les équilibres d'extraction se classent schématiquement en deux groupes, selon qu'ils font intervenir.

(1) Des protons fournis par des espèces organiques HL et s'échangeant avec des cations métalliques  $M^{n+}$  pour donner des espèces extractibles  $ML_n$  telles que des chélates, les alkylphosphates, les sulfonates, les carboxylates, etc. L'équilibre d'extraction est alors de la forme :



On choisira dans ce cas, comme support de phase aqueuse, une résine échangeuse de cations sous forme acide.

(2) Des anions minéraux  $X^{p-}$  qui s'associent aux cations  $M^{n+}$  et éventuellement à des molécules R présentes dans le solvant organique pour donner une espèce extractible  $M_pX_nR_q$ . C'est le cas en particulier de l'extraction des sels minéraux par les solvants oxygénés, par le phosphate de tributyle, par les sels d'amines à longue chaîne, etc. L'équilibre d'extraction est dans ce cas de la forme :



La phase aqueuse doit être une solution concentrée d'un sel de l'anion  $X^{p-}$ . Dans ce cas on peut utiliser, comme support de phase aqueuse, une résine échangeuse d'anions sous forme  $X^{p-}$ .

Parmi ces différents types d'équilibres nous avons choisi d'étudier celui qui nous paraît devoir être le plus riche d'applications analytiques : le partage des chélates métalliques entre une solution organique et une résine échangeuse de cations sous forme acide. Nous avons déjà examiné le comportement des réactifs chélatants, en particulier de l'acétylacétone et de l'oxine, vis à vis des résines échangeuses de cations<sup>13</sup>. Le présent travail est l'étude du partage des éléments métalliques entre un échangeur d'ions acide imbibé d'eau et un mélange de chélatant et de chélate dans un solvant non miscible à l'eau.

## PRINCIPES THÉORIQUES

Rydberg<sup>14</sup> a étudié le partage des éléments métalliques entre une phase aqueuse et une solution d'un chélatant dans un solvant non miscible à l'eau. Il admet que l'espèce la plus générale sous laquelle l'élément peut exister dans chacune des deux phases est :



où M est l'élément métallique, HL le chélatant, S le solvant organique et  $m, n, p, q, s$

et  $t$  des coefficients qui peuvent être différents dans chacune des deux phases aqueuse et organique.

Après les études systématiques de l'extraction des chélates et en particulier des acétylacétonates et des oxinates, on peut faire les remarques suivantes:

(1) des associations avec le solvant S ont été observées dans le cas de solvants oxygénés, comme la méthylisobutylcétone, mais jamais avec des solvants tels que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ou le benzène;

(2) les composés polynucléaires ( $m > 1$ ) peuvent être négligés lorsque la concentration du chélate est faible ( $< 10^{-3} M$ ) comme ce sera le cas dans toutes nos expériences;

(3) les composés les plus fréquemment rencontrés sont du type  $ML_{n-p}^{p+}$  en phase aqueuse ( $0 \leq p \leq n$ ) et  $ML_n(HL)_t$  en phase organique ( $n$  charge du cation métallique  $M^{n+}$ ).

Dans le cas qui nous intéresse, la phase aqueuse qui participe au partage de l'élément métallique, n'est pas "libre" mais retenue à l'intérieur d'une résine échangeuse de cations acide fort. C'est une solution concentrée d'ions  $H^+$  ou  $H_2L^+$ . La molécule HL y est aussi présente et, comme nous l'avons montré<sup>13</sup>, sa concentration est plus grande que dans une solution aqueuse "libre" en équilibre avec la même phase organique. Pour toutes ces raisons, nous envisagerons la possibilité d'association dans la résine entre les cations  $ML_{n-p}^{p+}$  et les molécules de chélatant HL.

En résumé, nous admettrons que la forme la plus générale sous laquelle l'élément métallique existe est  $ML_{n-p}^{p+}(HL)_q$  dans la résine acide fort et  $ML_n(HL)_t$  dans la phase organique.

#### *Expression du coefficient de partage de l'élément métallique*

Le coefficient de partage de l'élément M est le rapport de sa concentration totale  $c_R$  dans la résine à sa concentration totale  $c_{Org}$  dans la phase organique. Or:

$$c_{Org} = [ML_{n\ Org}] + [ML_n HL_{Org}] + \dots + [ML_n(HL)_t\ Org]$$

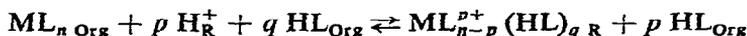
Et si l'on désigne par  $K_t$  la constante de formation de l'espèce  $ML_n(HL)_t$ , à partir des espèces  $ML_n$  et  $HL$ , l'expression de  $c_{Org}$  devient:

$$c_{Org} = [ML_{n\ Org}] (1 + \sum_t K_t [HL_{Org}]^t)$$

De même la concentration totale de l'élément M dans la résine est donnée par la relation

$$c_R = \sum_p \sum_q (ML_{n-p}^{p+} (HL)_q)_R$$

Or, toute espèce  $ML_{n-p}^{p+}(HL)_q$  dans la résine peut être considérée comme résultant de l'équilibre:



de constante  $K_{pq}$ . Et:

$$c_R = [ML_{n\ Org}] \cdot \sum_p \sum_q K_{pq} \frac{[H_R^+]^p}{[HL_{Org}]^{p-q}} \quad (0 \leq p \leq n \text{ et } q = 0, 1, 2 \dots)$$

D'où l'expression du coefficient de partage  $P$  de l'élément métallique:

$$P = \frac{\sum_p \sum_q K_{pq} \cdot \frac{[\text{H}_R^+]^p}{[\text{HL}_{\text{Org}}]^{p-q}}}{\sum_t K_t \cdot [\text{HL}_{\text{Org}}]^t} \quad (1)$$

Cette expression montre que les principaux paramètres dont dépend le coefficient de partage sont la concentration du chélatant dans la phase organique et la concentration des ions  $\text{H}^+$  dans la résine.

D'autres facteurs peuvent avoir une influence sur  $P$ , qui ne figurent pas encore dans l'expression (1). En effet, nous avons montré que le chélatant HL peut, dans certains cas, réagir avec les ions  $\text{H}^+$  de la résine et modifier leur concentration. En outre, il peut être intéressant, pour faire varier la capacité d'échange de la résine d'y introduire des quantités variables d'ions alcalins. Ces ions en effet ne donnent pas de chélates mais des sels cristallisables insolubles dans les solvants peu polaires et ne peuvent donc pas sortir de la résine dont la capacité utile se trouve alors réduite à une fraction  $\alpha$  de la capacité totale.

On voit donc que, par l'intermédiaire de  $[\text{H}_R^+]$ ,  $P$  dépend de deux autres facteurs qui sont la basicité du chélatant et la valeur de  $\alpha$ .

#### *Cas d'un chélatant faiblement basique*

Dans ce cas la concentration des ions  $\text{H}^+$  dans la résine est égale à la fraction utile de capacité d'échange quelle que soit la concentration du chélatant en phase organique. On peut écrire:

$$\overline{[\text{H}_R^+]} = \alpha \overline{c_E}$$

où  $\overline{[\text{H}^+]}$  et  $\overline{c_E}$  sont des concentrations rapportées à l'unité de masse de résine (equiv./kg de résine sèche). La concentration des ions  $\text{H}^+$  dans la résine rapportée à l'unité de volume de phase aqueuse dans la résine est

$$[\text{H}_R^+] = \frac{\overline{[\text{H}_R^+]}}{\omega} = \frac{\alpha}{\omega} \cdot \overline{c_E}$$

où  $\omega$  est le volume de phase aqueuse par unité de masse de résine et dépend des conditions opératoires. Dans ces conditions et dans le cas, très fréquent, où le chélate métallique n'existe en phase organique que sous la forme simple  $\text{ML}_n$  l'expression du coefficient de partage est:

$$P = \sum_p \sum_q K_{pq} \cdot \frac{\alpha^p}{\omega^p} \cdot \frac{\overline{c_E}^p}{[\text{HL}_{\text{Org}}]^{p-q}} \quad (0 \leq p \leq n \text{ et } q = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

#### *Cas d'un chélatant basique*

Un agent chélatant basique peut exister dans la résine sous les deux formes HL et  $\text{H}_2\text{L}^+$ . Dans ce cas

$$[\text{H}_R^+] + [\text{H}_2\text{L}_R^+] = \frac{\alpha}{\omega} \overline{c_E}$$

et si l'on pose

$$\frac{[\text{H}_2\text{L}_R^+]}{[\text{H}_R^+][\text{HL}_{\text{Org}}]} = K_{\text{H}_2\text{L}}$$

il s'ensuit

$$[\text{H}_R^+] = \frac{\alpha \overline{c_E}}{\omega(1 + K_{\text{H}_2\text{L}}[\text{HL}_{\text{Org}}])}$$

L'expression de  $P$  en fonction de  $[\text{HL}_{\text{Org}}]$ ,  $\alpha$  et  $\omega$  devient dans ce cas assez compliquée; nous ne l'écrivons que dans le cas particulier où l'élément  $M$  existe dans la phase organique sous la forme simple  $\text{ML}_n$  et où les propriétés basiques de chélatant sont suffisamment fortes pour que dans la résine  $[\text{H}_R^+]$  soit négligeable devant  $[\text{H}_2\text{L}_R^+]$ . Dans ces conditions

$$P = \sum_p \sum_q K_{pq} \frac{\alpha^p \overline{c_E}^p}{\omega^p (K_{\text{H}_2\text{L}})^p [\text{HL}_{\text{Org}}]^{2p-q}} \quad (0 \leq p \leq n \text{ et } q = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

Dans cette expression l'exposant de  $[\text{HL}_{\text{Org}}]$  est  $2p - q$  alors qu'il est  $p - q$  lorsque le chélatant a des propriétés basiques faibles. La variation de  $P$  avec  $[\text{HL}_{\text{Org}}]$  est donc plus rapide lorsque le chélatant est basique que lorsqu'il ne l'est pas. Dans le cas où le chélate métallique existe en phase organique sous la forme  $\text{ML}_n(\text{HL})_t$ , les expressions (2) et (3) doivent être divisées par  $K_t[\text{HL}_{\text{Org}}]^t$ .

Le nombre  $t$  de molécules de chélatant associées au chélate en phase organique est en général connu et peut être trouvé dans les nombreuses études qui ont été faites sur l'extraction des chélates métalliques. Les valeurs de  $p$  et  $q$  dépendent des propriétés de la résine et ne sont en général pas connues. Les expressions (2) et (3) montrent que l'étude de la variation du coefficient de partage  $P$  avec, d'une part le rapport  $\alpha/\omega$  et d'autre part la concentration  $[\text{HL}_{\text{Org}}]$  doit permettre de déterminer les valeurs que peuvent prendre  $p$  et  $q$ . Ces valeurs renseignent sur la nature des espèces de l'élément métallique qui existent dans la résine.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Produits chimiques

Le benzène et l'hydroxy-8-quinoléine utilisés étaient des produits Prolabo. L'acétylacétone (Prolabo ou Merck) a été purifiée selon la méthode de Meyer et Hopff<sup>15</sup>.

Les chélates métalliques ont été préparés selon les méthodes suivantes. Oxinate d'aluminium: un précipité d'oxinate d'aluminium a été obtenu par mélange d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium et d'une solution alcoolique d'oxine; le précipité a été filtré, lavé à l'eau puis par une solution d'ammoniac diluée pour éliminer l'excès d'oxine et enfin séché à 140° pendant 15 h. Acétylacétonates de cuivre(II), fer(III) et uranyle(VI): ces acétylacétonates ont été obtenus par mélange d'une solution acide de nitrate métallique et d'acétylacétone pure puis addition au mélange

d'ammoniaque concentrée; les précipités, filtrés et lavés à l'eau, ont été séchés puis purifiés par recristallisation dans le benzène.

Les échangeurs d'ions utilisés étaient des résines Dowex 50W (50–100 mesh) de taux de pontage X2 ( $\bar{c}_E = 5.27$  mequiv./g) et X4 ( $\bar{c}_E = 5.2$  mequiv./g).

### Technique expérimentale

*Traitement de la résine.* Un échantillon de résine de masse  $m_0$  connue (1 à 2 g de résine sèche sous forme acide ayant subi plusieurs cycles d'échange  $H^+/Na^+/H^+$ ) est mis finalement sous forme  $H^+$  par lavage prolongé avec une solution d'acide chlorhydrique.

Dans le cas des études de la variation des coefficients de partage avec la concentration des ions  $H^+$  dans la résine, des ions  $Na^+$  ont été introduits dans celle-ci par mise en contact de l'échantillon acide avec une solution aqueuse contenant une quantité  $q_0$  connue de soude. À l'équilibre une quantité  $q_0$  des protons de la résine ayant été neutralisée et remplacée par des ions  $Na^+$ , la concentration des ions  $H^+$  dans la résine est:

$$\overline{[H_R^+]} = \bar{c}_E - \frac{q_0}{m_0}$$

Le coefficient  $\alpha$ , défini par  $\overline{[H_R^+]} = \alpha \cdot \bar{c}_E$ , peut être calculé à l'aide de la relation:

$$\alpha = 1 - \frac{q_0}{m_0 \cdot \bar{c}_E}$$

Les échantillons de résine acide ainsi préparés ont pu être utilisés directement lorsqu'ils devaient être mis en contact avec des mélanges: acétylacétone + acétylacétone + benzène.

Au contraire les échantillons destinés à être mis en équilibre avec des solutions organiques contenant de l'oxine  $HOx$  ont été, au préalable, mis sous la forme ionique  $H_2Ox^+$ . Pour cela les résines acides ont été mises en contact avec des solutions 0.5 M d'oxine dans le benzène. Après 15 h d'agitation la résine ( $H_2Ox^+$ ) ou ( $H_2Ox^+ + Na^+$ ) obtenue est séparée de la solution organique, rincée par un petit volume de benzène, mise à gonfler dans l'eau et enfin essorée.

*Préparation des solutions organiques.* Les mélanges de chélate et de chélatant ont été préparés par dissolution dans du benzène de quantités connues (pesées ou pipetées) d'acétylacétone ou d'oxinate cristallisé et d'acétylacétone ou d'oxine purifiée. La concentration  $c_0$  du chélate était toujours de l'ordre de  $10^{-3}$  M. Celle du chélatant variait de 0.01 à 0.05 M pour l'oxine et de 0.1 à 9.7 M pour l'acétylacétone. Les solutions organiques ont été saturées d'eau.

*Détermination du coefficient de partage de l'élément métallique.* Les échantillons de résine imbibée d'eau ont été mis en contact, en flacon, avec un volume  $V_0$ , connu, de solution organique. Le flacon a été hermétiquement bouché (rodet en PTFE) et agité sur table secouante pendant 15 h. Après décantation, une analyse de la solution benzénique surnageante a permis de connaître la concentration  $c_s$  de l'élément métallique. Le coefficient de partage de cet élément a été ensuite calculé à l'aide de la relation:

$$P = \frac{V_0 \cdot (c_0 - c_s)}{\omega \cdot m_0 \cdot c_s}$$

Dans cette expression  $\omega$  est le volume de solution aqueuse contenue dans un gramme de résine; il dépend de la forme ionique de la résine et de la façon dont elle a été imbibée d'eau puis essorée avant d'être mise en contact avec la solution benzénique. Le volume  $\omega$  de chacun des échantillons a été déterminé par la méthode décrite précédemment<sup>13</sup>.

*Dosage des éléments métalliques dans les solutions organiques.* Dosage de l'uranium(VI) dans le mélange (acétylacétonate d'uranyle + acétylacétone + benzène): à 10 ml de mélange on ajoute 5 ml d'une solution benzénique d'oxine 0.1 M; l'acétylacétonate d'uranyle est transformé quantitativement en oxinate qui est alors dosé par spectrophotométrie ( $\lambda = 430$  nm,  $\epsilon = 1,600$  l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Dosage du cuivre(II) dans le mélange (acétylacétonate de cuivre + acétylacétone + benzène): à 10 ml de mélange on ajoute 1 ml d'une solution à 1% de dibenzylthiocarbamate de zinc dans le benzène; l'acétylacétonate de cuivre est transformé quantitativement en dibenzylthiocarbamate qui est dosé par spectrophotométrie ( $\lambda = 440$  nm,  $\epsilon = 16,000$  l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Dosage du fer(III) dans le mélange (acétylacétonate de fer + acétylacétone + benzène): l'acétylacétonate de fer(III) absorbe la lumière et le dosage spectrophotométrique direct du mélange est possible ( $\lambda = 440$  nm,  $\epsilon = 3,800$  l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Dosage de l'aluminium dans le mélange (oxinate d'aluminium + oxine + benzène): Ce dosage est effectué par spectrophotométrie directe de l'oxinate d'aluminium ( $\lambda = 390$  nm,  $\epsilon = 6,200$  l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le partage du cuivre(II), du fer(III) et de l'uranyle(VI) entre la Dowex 50W-X2 et des solutions benzéniques d'acétylacétone et celui de l'aluminium(III) entre la Dowex 50W-X4 et des solutions benzéniques d'oxine ont été étudiés. Les principes théoriques établis plus haut ont été utilisés pour expliquer les résultats expérimentaux.

### *Acétylacétonate de cuivre(II)*

Le coefficient de partage du cuivre(II) entre des échantillons de résine saturés en ions H<sup>+</sup> ( $\alpha = 1$ ), imbibés d'eau et essorés de façon reproductible ( $\omega = 3.7$  l/kg) et des solutions benzéniques d'acétylacétone de concentrations variées a été mesuré.

Les résultats obtenus, représentés sur la Fig. 1, montrent que dans le domaine de concentrations étudié, allant de 1 M à l'acétylacétone pure, la fonction  $\log P = f(\log [HA_{O_{r_2}}])$  est linéaire. La droite la plus proche des points expérimentaux a une pente voisine de  $-2$ .

D'autres mesures de  $P$  ont été réalisées en maintenant  $[HA_{O_{r_2}}]$  constante et égale à 3.6 M et en faisant varier la composition ionique de la résine en y introduisant des ions sodium. Dans ces conditions le gonflement  $\omega$  de la résine imbibée d'eau et essorée dépend de la proportion  $\alpha$  des ions H<sup>+</sup> dans la résine. La variation de  $\log P$  avec  $\log (\alpha/\omega)$  pour  $[HA_{O_{r_2}}] = 3.6$  M est représentée sur la Fig. 2. La courbe obtenue est une droite de pente voisine de  $+2$ .

L'acétylacétone étant un chélatant très faiblement basique et l'acétylacétonate de cuivre(II) étant extrait par le benzène sous la forme simple CuA<sub>2</sub> (bibl. 16), c'est l'expression théorique (2) qui doit décrire le partage du cuivre(II) en présence d'acétylacétone.

Les courbes de variation expérimentales de  $P$  avec  $[HA_{O_{r_2}}]$  et  $\alpha/\omega$  montrent

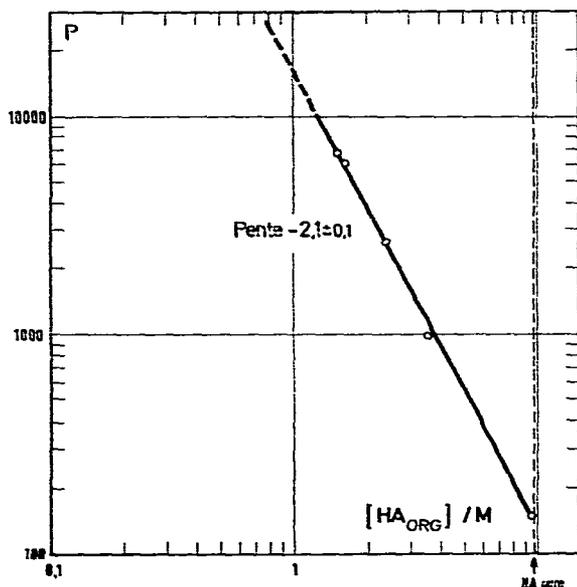


Fig. 1. Partage du cuivre(II) entre la Dowex 50W-X2 sous forme  $H^+$  et des solutions benzéniques d'acétylacétone ( $\alpha/\omega = 0.27$ ).

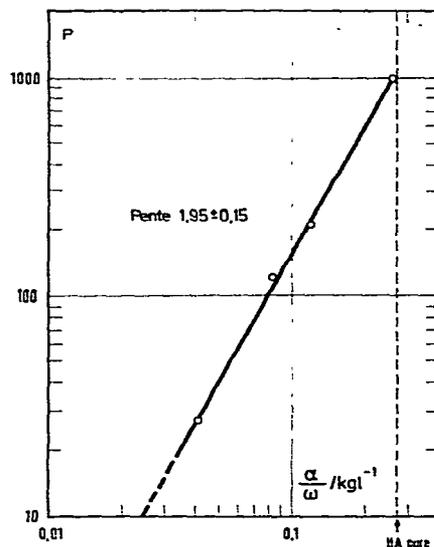
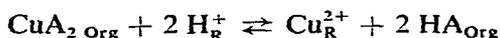


Fig. 2. Partage du cuivre(II) entre une solution benzénique d'acétylacétone 0.36 M et des résines Dowex 50W-X2 contenant des proportions variables d'ions  $H^+$  et  $Na^+$ . Résine  $H^+$ ,  $\alpha/\omega = 0.27$ ; résine  $Na^+$ ,  $\alpha/\omega = 0$ .

que dans le domaine de concentration exploré le seul terme de l'expression (2) qui est prépondérant correspond à  $p = 2$  et  $q = 0$ . Ceci revient à dire que le cuivre est fixé dans la résine sous forme  $Cu^{2+}$  suivant l'équilibre



L'expression de  $P$  se réduit alors à

$$P = K_{20} \frac{c_E^2}{\omega^2} \cdot \frac{\alpha^2}{[HA_{\text{Org}}]^2}$$

L'exploitation des résultats expérimentaux conduit à  $K_{20} = 7,600 \pm 200$  (Cu(II), Dowex 50W-X2).

### Acétylacétonate de fer(III)

Les variations du coefficient de partage du fer(III) en fonction de  $[HA_{\text{Org}}]$  pour  $\alpha/\omega = \text{cste}$  et en fonction de  $\alpha/\omega$  pour  $[HA_{\text{Org}}] = 0.285 M$  sont représentées sur les Figs. 3 et 4.

La courbe  $\log P = f(\log [HA_{\text{Org}}])$  a une pente moyenne voisine de  $-2$  pour des valeurs de  $[HA_{\text{Org}}]$  comprises entre 0.2 et 1 M. La pente diminue et se rapproche de  $-3$  en milieu plus dilué en acétylacétone; elle augmente et tend vers  $-1$  en milieu plus concentré.

Le fer(III) étant extrait par l'acétylacétone sous la forme simple  $FeA_3$  (bibl. 16)

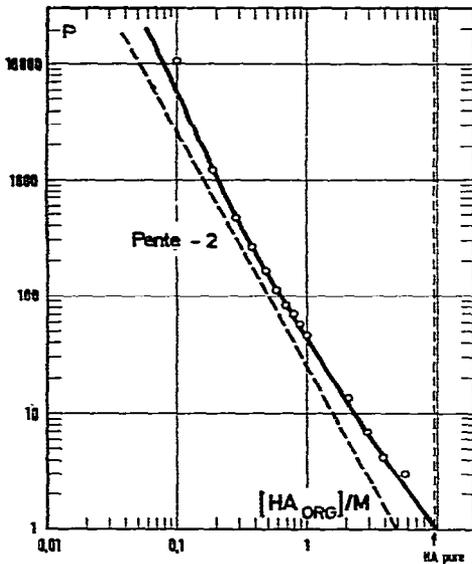


Fig. 3. Partage du fer(III) entre la Dowex 50W-X2 sous forme  $H^+$  et des solutions benzéniques d'acétylacétone ( $\alpha/\omega = 0.27$ ).

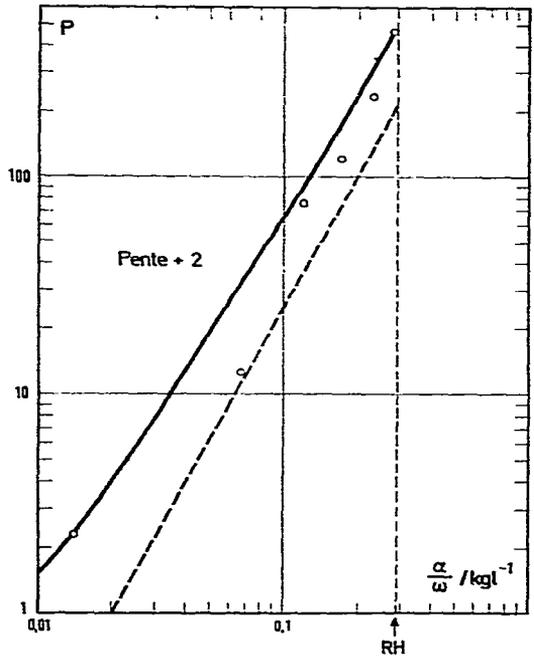


Fig. 4. Partage du fer(III) entre une solution benzénique d'acétylacétone  $0.285 M$  et des résines Dowex 50W-X2 contenant des ions  $H^+$  et  $Na^+$  en proportions variées. Résine  $H^+$ ,  $\alpha/\omega = 0.28$ ; résine  $Na^+$ ,  $\alpha/\omega = 0$ .

c'est encore l'expression (2) qui décrit le partage du fer entre la résine et la solution organique.

La pente voisine de  $-2$  obtenue dans la plus grande partie du domaine de concentration étudié indique que  $p - q = 2$ . Donc, dans cette zone l'espèce qui prédomine dans la résine est

$$\begin{array}{llll} \text{soit } Fe^{3+}, HA & p = 3 & q = 1 & p - q = 2 \\ \text{soit } FeA^{2+} & p = 2 & q = 0 & p - q = 2 \end{array}$$

D'autre part, la courbe  $\log P = f(\log \alpha/\omega)$  pour  $HA_{Org} = 0.285 M$  ayant une pente voisine de  $+2$  on en déduit que  $p = 2$ . Donc seule l'existence de  $FeA^{2+}$  dans la résine est compatible avec les résultats expérimentaux obtenus. L'équilibre principal qui décrit le partage du  $Fe(III)$  est donc:



Toutefois, les pentes tendant vers  $-3$  ou  $-1$  en milieu dilué ou concentré (Fig. 3) indiquent que les espèces  $Fe^{3+}$  et  $FeA_2^+$  peuvent exister dans la résine en quantité non négligeable. Ceci explique d'ailleurs les colorations différentes que

prend la résine chargée en fer(III) suivant la concentration de l'acétylacétone dans la solution organique. En effet, le résine contenant environ 20 micromoles de fer(III) par gramme passe du jaune pâle pour  $[HA_{Org}] \approx 0.1 M$  au rouge lie de vin pour  $[HA_{Org}] \approx 0.5 M$  puis au jaune orangé pour  $[HA_{Org}] \approx 2 M$ . Ces couleurs correspondent sensiblement à celles des solutions aqueuses contenant des ions  $Fe^{3+}$ ,  $FeA^{2+}$  et  $FeA_2^+$ .

En tenant compte des trois espèces envisagées  $Fe^{3+}$ ,  $FeA^{2+}$  et  $FeA_2^+$  dans la résine l'expression du coefficient de partage du fer est réduite à trois termes:

$$P = K_{30} \cdot \frac{\alpha^3}{\omega^3} \cdot \frac{\overline{c_E^3}}{[HA_{Org}]^3} + K_{20} \cdot \frac{\alpha^2}{\omega^2} \cdot \frac{\overline{c_E^2}}{[HA_{Org}]^2} + K_{10} \cdot \frac{\alpha}{\omega} \cdot \frac{\overline{c_E}}{[HA_{Org}]}$$

L'exploitation des résultats à l'aide de cette relation nous a permis de déterminer les valeurs des constantes  $K_{30}$ ,  $K_{20}$  et  $K_{10}$ :  $K_{30} = 0.8 \pm 0.8$ ,  $K_{20} = 15.3 \pm 0.8$  et  $K_{10} = 5 \pm 1$  (Dowex 50W-X2).

Les courbes  $\log P = f(\log HA_{Org})$  pour  $\alpha/\omega = 0.27$  et  $\log P = f(\log \alpha/\omega)$  pour  $[HA_{Org}] = 0.285 M$ , que l'on peut calculer point par point en adoptant ces valeurs de constantes, sont représentées en trait plein sur les Fig. 3 et 4.

#### Acétylacétonate d'uranyle(VI)

Dans le cas de l'uranyle l'expérience montre que la courbe  $\log P = f(\log [HA_{Org}])$  est, pour  $\alpha = 1$  et  $\alpha/\omega = \text{cste}$  une droite de pente voisine de  $-3$  (Fig. 5) et que la courbe  $\log P = f(\log \alpha/\omega)$  est, pour  $[HA_{Org}] = 4 M$ , une droite de pente voisine de  $+2$  (Fig. 6).

Or, l'uranium(VI) peut être extrait par des solutions d'acétylacétone dans le chloroforme sous deux formes:  $UO_2A_2$  et  $UO_2A_2(HA)$  (bibl. 17). Ces deux formes sont en équilibre et

$$K = \frac{[UO_2A_2(HA)_{Org}]}{[UO_2A_2]_{Org} [HA_{Org}]} = 13$$

Donc au-dessus de  $[HA_{Org}] = 3 M$  on peut admettre que tout l'uranium est sous forme  $UO_2A_2(HA)$  en commettant une erreur inférieure à 3%.

Il est vraisemblable que dans le benzène la situation est analogue et que dans le domaine de concentration dans lequel nous avons travaillé ( $[HA_{Org}] > 3 M$ ) la forme stable est  $UO_2A_2(HA)$ . Dans ces conditions ( $t = 1$ ) les résultats ne sont compatibles qu'avec l'équilibre



L'expression de  $P$  correspondante est en effet

$$P = \frac{K_{20}}{K_1} \cdot \frac{\alpha^2}{\omega^2} \cdot \frac{\overline{c_E^2}}{[HA_{Org}]^3}$$

L'exploitation des résultats expérimentaux permet d'atteindre la constante  $K_{20}/K_1$  de l'équilibre (4) et donne  $\log(K_{20}/K_1) = 4.6 \pm 0.3$  ( $UO_2(VI)$ , Dowex 50W-X2).

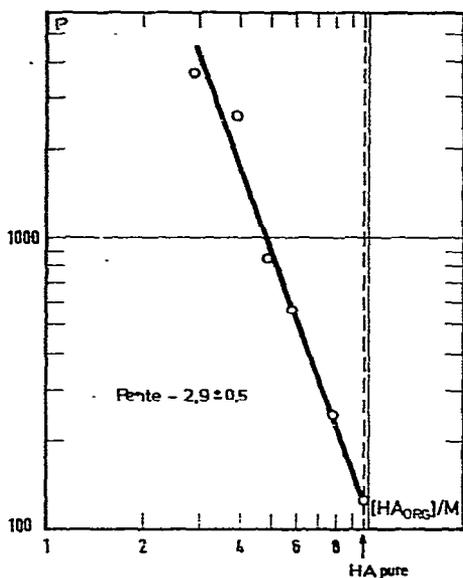


Fig. 5. Partage de l'uranyle(VI) entre la Dowex 50W-X2 sous forme  $H^+$  et des solutions benzéniques d'acétylacétone ( $\alpha/\omega = 0.27$ ).

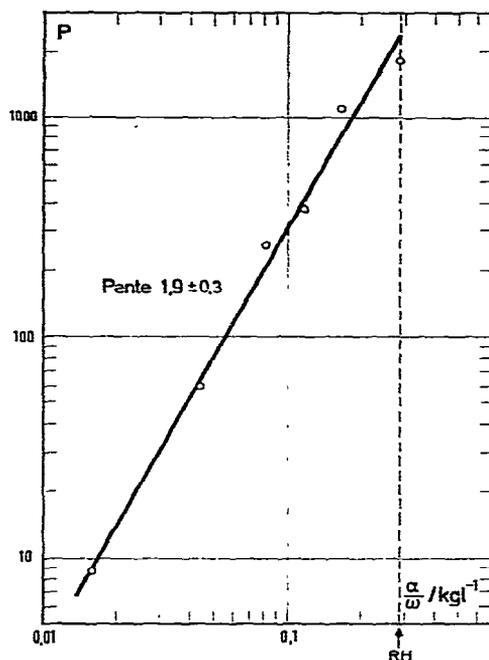


Fig. 6. Partage de l'uranyle(VI) entre une solution benzénique d'acétylacétone 4 M et des résines Dowex 50W-X2 contenant des ions  $H^+$  et  $Na^+$  en proportions variées. Résine  $H^+$ ,  $\alpha/\omega = 0.27$ ; résine  $Na^+$ ,  $\alpha/\omega = 0$ .

### Oxinate d'aluminium

Nous avons étudié le partage de l'aluminium entre une résine Dowex 50W-X4 sous forme  $H_2Ox^+$  ou  $H_2Ox^+ + Na^+$  et des solutions benzéniques d'oxinate d'aluminium et d'oxine à des concentrations variées. Les équilibres entre la résine imbibée d'eau et la solution organique ne sont atteints que très lentement. Les résultats expérimentaux sont dispersés comme on peut le voir sur les Figs. 7 et 8 où sont représentées les courbes expérimentales  $\log P = f(\log HOx_{Org})$ , pour  $\alpha = 1$  et  $\alpha/\omega = cste$ , et  $\log P = f(\log \alpha/\omega)$ , pour  $[HOx_{Org}] = 2 \cdot 10^{-2} M$ . Les pentes de ces deux courbes sont, respectivement,  $-3.6 \pm 1$  et  $+1.9 \pm 0.2$ .

Donc, sans qu'il soit possible de conclure avec certitude, étant donné la mauvaise précision des mesures, il semble toutefois vraisemblable que le terme prépondérant dans l'expression de  $P$  (relation 2) est le terme en  $[HL_{Org}]^{-4} \cdot \alpha^2/\omega^2$  correspondant à la fixation de l'aluminium sous forme  $AlOx^{2+}$ . L'équilibre de partage serait alors:



et l'expression de  $P$  serait:

$$P = \frac{K_{20}}{(\overline{K}_{H_2Ox})^2} \cdot \frac{\alpha^2}{\omega^2} \cdot \frac{\overline{c_E}^2}{[HOx_{Org}]^4}$$

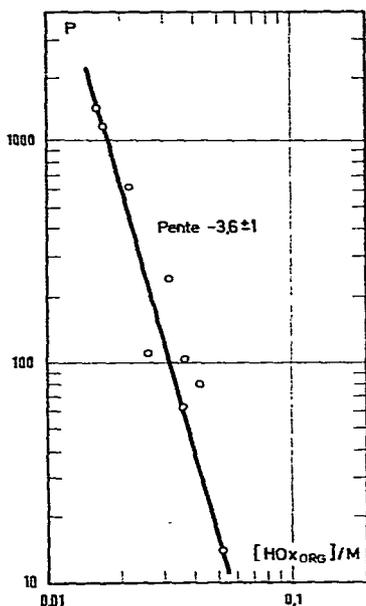


Fig. 7. Partage de l'aluminium entre la Dowex 50W-X2 sous forme  $H_2Ox^+$  et des solutions benzéniques d'oxine ( $\alpha/\omega = 0.55$ ).

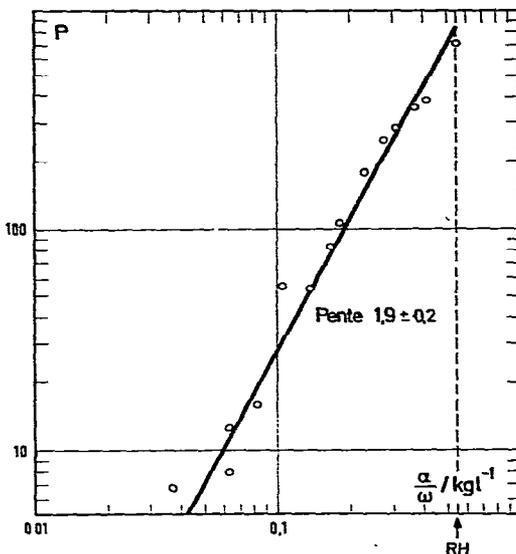


Fig. 8. Partage de l'aluminium entre une solution benzénique d'oxine 0.02 M et des résines Dowex 50W-X4 contenant des ions  $H_2Ox^+$  et  $Na^+$  en proportions variées. Résine  $H_2Ox^+$ ,  $\alpha/\omega = 0.55$ ; résine  $Na^+$ ,  $\alpha/\omega = 0$ .

La constante de l'équilibre (5) serait  $K_{20}/K_{H_2Ox}^2 \approx 10^{-4.9}$ .

## CONCLUSIONS

Les facteurs dont dépend le coefficient de partage d'un élément métallique entre un échangeur d'ions imbibé d'eau et une solution de chélate et de chélatant dans un solvant non miscible à l'eau sont essentiellement la concentration du chélatant dans la solution organique et la concentration des ions échangeables de la résine. Lorsque le chélatant HL a des propriétés basiques marquées la fixation de l'élément métallique par la résine se fait par échange avec des ions  $H_2L^+$  qui, volumineux, migrent lentement dans le réseau de l'échangeur. Dans ce cas, les équilibres ne sont pas atteints rapidement; toute application chromatographique de ce système paraît donc exclue. Au contraire, lorsque le chélatant a des propriétés basiques très faibles l'élément métallique se fixe par échange avec  $H^+$  et les équilibres sont atteints rapidement. Toutefois, dans ce cas les coefficients de partage des éléments métalliques ont des valeurs élevées comme le montrent les résultats obtenus avec le cuivre(II), le fer(III) et l'uranyle(VI) en présence d'acétylacétone. Ceci pouvait être prévu puisque l'on sait en extraction par solvant que les chélates sont difficilement extraits en milieu très acide. Il est donc normal que les éléments métalliques préfèrent la phase résine, qui joue le rôle d'une phase aqueuse très acide, à la phase organique.

On prévoit donc que les éléments métalliques seront très facilement fixés par les résines acides forts imbibées d'eau à partir de solutions organiques de chélates.

Par contre, leur élution, qui nécessite des coefficients de partage faibles sera plus difficile, même en utilisant des solutions de chélatant très concentrées. Des applications chromatographiques du système étudié peuvent cependant être envisagées car d'autres moyens peuvent être imaginés pour obtenir des coefficients de partage faibles. On peut en effet diminuer l'acidité de l'échangeur en y introduisant en partie des ions alcalins. On pourrait aussi n'utiliser que des chélatants capables d'extraire les éléments métalliques en milieu très acide comme la thenoyltrifluoroacétone ou les acides alkylphosphoriques. On pourrait encore remplacer les résines acides forts par des résines acides faibles (carboxylique, phosphonique ou aminodiacétique). Enfin, le phénomène de synergisme utilisé en extraction par solvant pour augmenter les rendements d'extraction pourrait aussi être mis à profit.

#### 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

Les résines échangeuses d'ions gonflent mal dans les solvants non miscibles à l'eau mais peuvent toutefois être utilisées dans de tels solvants si elles ont été préalablement imbibées d'eau.

Les équilibres de partage d'un élément métallique entre une solution de chélateur métallique et de chélatant dans un solvant non miscible à l'eau et un échangeur d'ions acide imbibé d'eau ont été décrits. Une expression du coefficient de partage en fonction de la concentration du chélatant dans la solution organique et de celle des ions  $H^+$  dans la résine a été établie.

Le partage du cuivre(II), du fer(III) et de l'uranyle(VI) entre la Dowex 50W-X2 et une solution benzénique d'acétylacétone et celui de l'aluminium(III) entre la Dowex 50W-X4 et une solution benzénique d'oxine ont été étudiés. Les résultats expérimentaux obtenus ont été expliqués à l'aide des principes théoriques établis.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Small, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 160.
- 2 G. W. Bodamer et R. Kunin, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 2577.
- 3 T. Vermeulen et H. Huffman, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 1658.
- 4 A. Eaves et W. A. Munday, *J. Appl. Chem.*, 9 (1959) 145.
- 5 G. Jangg et A. Burker, *Oest. Chem.-Ztg.*, 61 (1960) 7.
- 6 D. G. Tuck et G. A. Welch, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 302.
- 7 G. Klotz, G. Scibona et M. Zifferero, Rapport C.N.E.N. 107, Italie, 1961.
- 8 V. M. Vdovenko, A. A. Liposkii et M. G. Kuzina *Radiokhimiya*, 3 (1961) 365.
- 9 V. M. Mikailov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6 (1961) 1418.
- 10 L. N. Moskvin, B. K. Preobrazhenskii et L. N. Azhanitsyna, *Radiokhimiya*, 5 (1963) 299; *C.A.*, 60 (1964) 3517a.
- 11 J. Temmem, *Thèse*, Paris, 1971.
- 12 T. Ashizawa, *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)*, 10 (1961) 443; 555; 683; 817.
- 13 C. Poitrenaud, *J. Chromatogr.*, 124 (1976) 197.
- 14 J. Ryberg, *Ark. Kemi*, 8 (1955) 101.
- 15 K. H. Meyer et H. Hopff, *Ber.*, 54 (1921) 579.
- 16 J. Stary et E. Hladky, *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 227.
- 17 J. Rydberg, *Ark. Kemi*, 8 (1955) 113.