

CEA-R-4961

CEA-R-4961

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CEA-R-4961

B.12

**COMPLEXATION DU FER DIVALENT  
ET TRIVALENT AVEC QUELQUES ACIDES  
POLYAMINOPOLYCARBOXYLIQUES**

*par*

*Mohamed B. HAFEZ, Nahid SHARABI  
François PATTI*

INSTITUT DE PROTECTION ET DE SURETE NUCLEAIRE

DEPARTEMENT DE PROTECTION

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

**Rapport CEA-R-4961**

**1979**

Ba

**SERVICE DE DOCUMENTATION**

C.E.N. · SACLAY · B.P. n° 2, 91 190 · GIF-sur-YVETTE · France

## PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 17	Physique des basses températures	E 12	Cryogénie
A 20	Physique des hautes énergies	E 13	Installations pilotes et laboratoires
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 14	Explosions nucléaires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 16	Accélérateurs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 17	Essais des matériaux
B 14	Chimie sous rayonnement	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 15	Corrosion	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 16	Traitement du combustible	E 40	Instrumentation
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	F 10	Economie
B 23	Céramiques et cermets	F 20	Législation nucléaire
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 30	Documentation nucléaire
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 40	Sauvegarde et contrôle
B 30	Sciences de la terre	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 60	Divers
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique		

Rapport CEA-R-4961

*Cote-matière de ce rapport : B.12*

### DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

<i>en français</i>	<i>en anglais</i>
AGENTS CHELATANTS	CHELATING AGENTS
COMPLEXES DE FER	IRON COMPLEXES
EDTA	EDTA
DTPA	DTPA
EGTA	EGTA
TETAHA	TETAHA
SPECTRE D'ABSORPTION	ABSORPTION SPECTRA
COURBE DE PROFONDEUR OPTIQUE	OPTICAL DEPTH CURVE
STABILITE	STABILITY
pH	pH

- Rapport CEA-R-4961 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses  
Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire  
Département de Protection  
Service de Protection Sanitaire  
Laboratoire de Radiotoxicologie

COMPLEXATION DU FER DIVALENT ET TRIVALENT  
AVEC QUELQUES ACIDES POLYAMINOPOLYCARBOXYLIQUES

par

Mohamed B. HAFEZ\*, Nahid SHARABI\*, François PATTI

\* Radiation Protection Department, Atomic Energy  
Establishment, Le Caire (Égypte)

- Février 1979 -

CEA-R-4961 - Mohamed B. HAFEZ, Nahid SHARABI, François PATTI  
COMPLEXATION DU FER DIVALENT ET TRIVALENT AVEC QUELQUES ACIDES POLYAMINO-POLYCARBOXYLIQUES.

Sommaire. - La complexation du fer di et trivalent par quelques acides polyaminopolycarboxyliques a été étudiée ; nous avons déterminé l'influence du pH sur la formation des complexes, le rapport moléculaire et calculé les constantes de stabilité.

1979

16 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

---

CEA-R-4961 - Mohamed B. HAFEZ, Nahid SHARABI, François PATTI  
CHELATION OF DI-AND TRIVALENT IRON WITH SOME POLYAMINOPOLYCARBOXYLIC ACIDS

Summary. - The chelation of di-and trivalent iron with some polyaminopolycarboxylic acids was studied. The influence of pH on the formation of the complex was investigated, the molecular ratio and the stability constants were determined.

1979

16 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

COMPLEXATION DU FER DIVALENT ET TRIVALENT  
AVEC QUELQUES ACIDES POLYAMINOPOLYCARBOXYLIQUES

Mohamed B. HAFEZ, Nahid SHARABI  
Radiation Protection Department, Atomic Energy  
Establishment, Le Caire (Egypte)

François PATTI  
Département de Protection, Service de Protection  
Sanitaire, Laboratoire de Radiotoxicologie,  
C.E.N./Fontenay aux Roses (France)

1 - INTRODUCTION

Les études antérieures sur la chélation du fer trivalent par les acides polyaminopolycarboxyliques ont permis de mettre en évidence la formation de complexes stables notamment avec l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) (1), l'acide N-hydroxyéthylènediamine tétraacétique (HEDTA) (2) et l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) (3). Il a été constaté, en effet, que la constante de stabilité des complexes du fer trivalent par ces différents acides semble croître avec l'augmentation du nombre de groupements amine et carboxylique ; c'est pourquoi il nous a paru souhaitable de définir et d'étudier la complexation du fer trivalent avec l'acide triéthylènetétraaminehexaacétique TTHA qui contient six groupements donneurs ; de plus, une telle étude peut donner réponse à certaines questions, notamment en ce qui concerne la variation maximale du nombre de coordination pour des éléments de transition tel que le fer.

L'objet de ce travail est l'étude de la complexation du fer divalent et trivalent par le TTHA, l'EGTA (acide éthylèneglycol bis ( $\beta$ -amino éthyl-éther N-N tétraacétique)) et l'EDTA, et de sa comparaison avec les complexes du fer avec le DTPA.

2 - TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

La préparation des solutions, la purification des réactifs et les différentes méthodes spectrophotométriques utilisées ont été décrites précédemment (3) ; nous les rappelons brièvement.

La solution mère de fer a été préparée par dissolution dans l'acide perchlorique 2 N, d'une quantité exactement pesée de fer métal spectroscopiquement pur. Les complexes de fer di- et trivalent ont été préparés par mélange volume à volume ( $4 \text{ cm}^3$ ) de la solution de fer et de celle de l'agent chélatant. Puis le pH du mélange est ajusté par quelques gouttes de NaOH 1 N ou 0.1 N, à une valeur déterminée comprise entre 1 et 9,5. L'absorption des solutions a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre dans l'ultraviolet, par rapport à des solutions témoins de même composition chimique mais exemptes de fer. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type *PYE UNICAM*.

Nous avons exprimé les constantes de stabilité en fonction des concentrations et des coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  ( $\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{l}$ ). Les mesures spectrophotométriques des complexes ont été effectuées vingt-quatre heures après leur préparation.

### 3 - RESULTATS

#### 3 - 1. - Complexation du fer trivalent

##### 3.1.1. - Variation du spectre d'absorption des mélanges $\text{Fe}^{+3}$ - agent chélatant en fonction du pH

L'absorption de l'EDTA, EGTA, DTPA et TTHA, à différents pH, est nulle à partir de 250 nm. Le fer trivalent, en milieu perchlorique 2 N, présente un maximum d'absorption à 225 nm. Les spectres d'absorption du mélange ( $\text{Fe III}$ )  $1.10^{-4}$  M et (chélat.)  $4.10^{-4}$  M à différents pH sont donnés figure 1.

A pH 0,7 l'absorption à 225 nm est augmentée par rapport au spectre du fer seul ; pour des pH supérieurs, l'absorption croît et le maximum à 225 nm se déplace vers les longueurs d'onde plus grandes ; pour un pH déterminé, le spectre reste constant et présente un maximum, caractéristique du complexe considéré. Les pH de complexation totale du fer par l'EDTA, l'EGTA, le DTPA et le TTHA et les longueurs d'onde des maximums d'absorption des divers complexes ainsi que leur coefficient d'extinction molaire sont représentés Tableau 1. Des mesures complémentaires ont montré que ces complexes sont stables au minimum pendant un mois.

Le pH de complexation totale de Fe III par ces quatre agents chélatants diminue et varie du pH 3,5 à pH 0,7 lorsque l'on considère successivement EDTA, EGTA, DTPA, TTHA ; le pH intervient dans l'état d'ionisation des complexes en solution et de ce fait, sur la réaction de chélation elle-même (4) ; ainsi, la chélation du fer trivalent par ces acides se traduit par la libération d'ions ( $H^+$ ) et plus le nombre d'ions hydrogène de l'agent chélatant est grand, plus le pH de la complexation totale diminue.

### 3.2.1. - Détermination du rapport moléculaire des complexes

#### a) *Méthode de variation moléculaire*

La concentration de Fe III est fixée à  $1.10^{-4}$  M et la concentration de EDTA, EGTA, DTPA et TTHA varie de  $10^{-5}$  à  $4.10^{-4}$  M. Nous avons opéré à pH 3,5 et 7,5, afin de déterminer éventuellement l'existence de complexes à pH peu acide et peu alcalin .

A pH 3,5, l'absorption augmente rapidement jusqu'à un rapport (Fe III) / (Chél.) = 2/1 et ensuite plus lentement jusqu'à un rapport 1/1; au-delà de ce rapport, l'absorption reste constante.

A pH 7,5, on a mis en évidence un seul complexe de rapport moléculaire 1/1 (Figure 2).

#### b) *Méthode basée sur le rapport des pentes*

Nous avons opéré à pH 3,5, étant donné que le fer en excès précipite à pH  $\geq 4$  pour des concentrations de l'ordre de  $10^{-4}$  M. La concentration variable était comprise entre  $10^{-5}$  M et  $10^{-4}$  M. Toutes les mesures ont été effectuées au maximum d'absorption caractéristique de chaque complexe.

Le rapport des pentes est égal à (Fe III) / (Chél.) : 2/1 et 1/1, ce qui indique l'existence de deux complexes à pH 3,5 (figure 3).

c) Méthodes des variations continues

On a fait varier, à pH 3,5 et 7,5, le rapport des concentrations totales du Fe III et de l'agent chélatant de telle manière que leur somme reste constante à  $1.10^{-4}M$ .

Toutes les mesures ont été effectuées au maximum d'absorption caractéristique du complexe. Les courbes de la figure 4 mettent en évidence à pH 3,5 deux maximums :

- pour un rapport  $(Fe\ III) / (Fe\ III) + (Chél.) = 0,50$  et  $0,66$  correspondant au rapport moléculaire  $(Fe\ III) / (Chél.) = 2/1$  et  $1/1$ .

3.1.3. - Calcul de la constante de stabilité

Les valeurs des constantes de formation des complexes formés ont été déterminées à partir des valeurs des densités optiques lues sur les courbes de la figure 4, en appliquant la relation établie par Job ( 5 ).

La relation entre les constantes de formation et les constantes de stabilité est  $K' = K / K_p$  où  $K_p$  représente la constante de dissociation du chélatant.

Les constantes de dissociation sont égales à :

- 1,99 ; 2,67 ; 6,16 et 10,26, pour l'EDTA ;
- 2,4 ; 2,67, 6,16 et 10,29, pour l'EGTA ;
- 1,80 ; 2,55 ; 4,33 ; 8,6 et 10,58, pour le DTPA ;
- 2,42 ; 2,95 ; 4,25 ; 6,16, 8,50 et 10,19, pour le TTHA ( 6 ).

Nous avons regroupé dans le Tableau 1 les rapports moléculaires des complexes formés, les constantes de formation  $pK$  et les constantes de stabilité  $pK'$  des complexes.

La valeur des constantes de stabilité des complexes  $(Fe\ III)/(Chél.) = 2/1$  et  $1/1$  augmente dans l'ordre EDTA, EGTA, TTHA et DTPA ; ces variations proviennent des différences de structure et du nombre de groupements donneurs de chaque chélatant ; si l'on considère l'EDTA et l'EGTA qui contiennent chacun six groupements donneurs, on constate que la stabilité du complexe avec l'EGTA est sensiblement plus grande que celle du complexe avec l'EDTA.



Cette différence peut être due à la présence des deux atomes d'oxygène dans l'EGTA qui rendrait les deux atomes d'azote plus électropositifs et par conséquent représente une constitution plus favorable.

Le Tableau 1 montre que les constantes de stabilité des complexes Fe III-DTPA et Fe III-TTHA sont beaucoup plus grandes que celles des complexes EGTA et EDTA. D'après les données théoriques et expérimentales déjà publiées (7) et (8), la stabilité élevée des complexes DTPA et TTHA peut être due à la grande polarisation du champ ionique des ions de transition, par les liaisons du chélatant qui l'entoure et aussi à la tendance qu'ont les éléments de transition à utiliser un plus grand nombre d'atomes donneurs.

On peut admettre que le nombre de coordination des complexes de Fe III avec l'EDTA et l'EGTA est égal à six, et les complexes Fe III avec le DTPA et le TTHA peuvent avoir un nombre de coordination plus élevé.

Le Tableau 1 montre que les complexes formés avec le TTHA sont sensiblement moins stables que les complexes formés avec le DTPA. Le TTHA contient dix groupements donneurs et le DTPA n'en contient que huit.

Dans le cas du TTHA, la répulsion entre les électrons donneurs qui sont en excès est certainement un facteur qui diminue la stabilité des complexes en admettant que le nombre de coordination des complexes DTPA et TTHA soit le même.

### 3 - 2. - Complexation du fer divalent

L'ion ferreux n'absorbe pas dans la zone ultraviolette du spectre dans la gamme des concentrations étudiées ; le spectre d'absorption d'un mélange de Fe II avec les divers agents chélatants étudiés, à  $0,5 < \text{pH} < 9,5$  et pour des mesures effectuées trois heures après la préparation du mélange, est identique qualitativement et quantitativement au spectre d'absorption obtenu avec Fe III.

L'influence des concentrations de l'agent chélatant sur l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques a été étudiée à pH 3,5. Nous avons observé que lorsque l'agent chélatant est présent en faible concentration, une partie de l'ion Fe II s'oxyde et l'oxydation augmente en fonction de la concentration de l'agent chélatant. Pour un rapport  $(\text{Fe II}) / (\text{Chélat.}) = 1/1$ , tout le Fe II se présente sous forme de complexe Fe III.

On peut admettre que celui-ci se forme étant donné la grande affinité des acides polyaminopolycarboxyliques pour les ions divalents, mais que, en présence d'oxygène de l'air, l'ion ferreux complexé est oxydé en ion Fe III.

En conclusion, cette étude montre que les complexes du fer avec les acides polyaminopolycarboxyliques sont stables entre pH 3 et pH 9,5 ; on a mis en évidence l'existence de deux complexes de rapport moléculaire Fe III / Chélatant, égal à 2/1 et 1/1 à pH 3,5 ; à pH 7,5, le complexe 2/1 ne se forme pas.

Les constantes de stabilité de ces complexes croissent avec le nombre d'atomes donneurs, c'est-à-dire dans l'ordre EDTA EGTA DTPA ; toutefois, la constante de stabilité observée avec le TTHA est sensiblement inférieur au DTPA bien que cet agent chélatant ait un nombre de groupements donneurs égal à 10 au lieu de 8 pour le DTPA. Les complexes avec l'ion ferreux ne sont pas stables : ils s'oxydent en présence de l'oxygène de l'air en complexes ferriques.

## BIBLIOGRAPHIE

1. MOELLER T., THOMPSON L.C. and FERRUS A.R., "Rare earth research", (Eugene V.K., Ed.), New-York, McMillan, 1961.
2. BAKER J.R. and PEARSON K.H., "Rare earth elements complexes", Anal. Chim. Acta, 1970, 50, 155-263.
3. HAFEZ M.B., ABDEL SAYED F. et PATTI F., "Contribution à l'étude de la complexation du fer trivalent par l'acide diéthylénetriaminepenta-acétique", Rapp. CEA-R-4254, 1971.
4. HAFEZ M.B. and ATWA A.M., "Chelation of lanthanides with some polyamino-polycarboxylic acids", Ann. Chim., 1977, 10, 654-661.
5. JOB P., Ann. Chim., 1936, 16, 97.
6. SCHWARZENBACH G., WILLI A., "Stability constant part 1. Organic ligands", London, Pergamon Press, 1960.
7. WANNENEN E., "Complexometric acid", Acta Acad. Abonensis. Math. Phys., 1960, 21, 17-29.
8. MOELLER T. and THOMPSON L.C., "Chelation of rare earth element" J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 499-510.

*Manuscrit reçu le 15 novembre 1978*

TABLEAU 1 - Caractéristiques des complexes du fer trivalent  
avec des acides polyaminopolycarboxyliques

CHELATANTS	pH de formation des complexes	$\lambda_{nm}$	(Fe <sup>III</sup> ) (Chel.)	$\epsilon$	pK	pK'
EDTA	3,0 - 5,5	240	2/1	3 850	6,42	10,0
	3,0 - 9,5		1/1	4 500	2,65	13,7
	3,0 - 9,5		1/1	4 500	3,1	13,32
EGTA	2,7 - 5,5	245	2/1	3 900	6,21	10,22
	2,7 - 9,5		1/1	5 200	2,19	14,23
	2,7 - 9,5		1/1	5 200	3,2	13,22
OTPA	1,1 - 5,5	260	2/1	4 250	6,8	18,10
	1,1 - 9,5		1/1	5 100	2,44	24,40
	1,1 - 9,5		1/1	5 100	3,2	21,60
TTHA	0,7 - 5,5	255	2/1	4 000	6,1	17,70
	0,7 - 9,5		1/1	5 450	2,41	21,16
	0,7 - 9,5		1/1	5 450	3,20	20,56

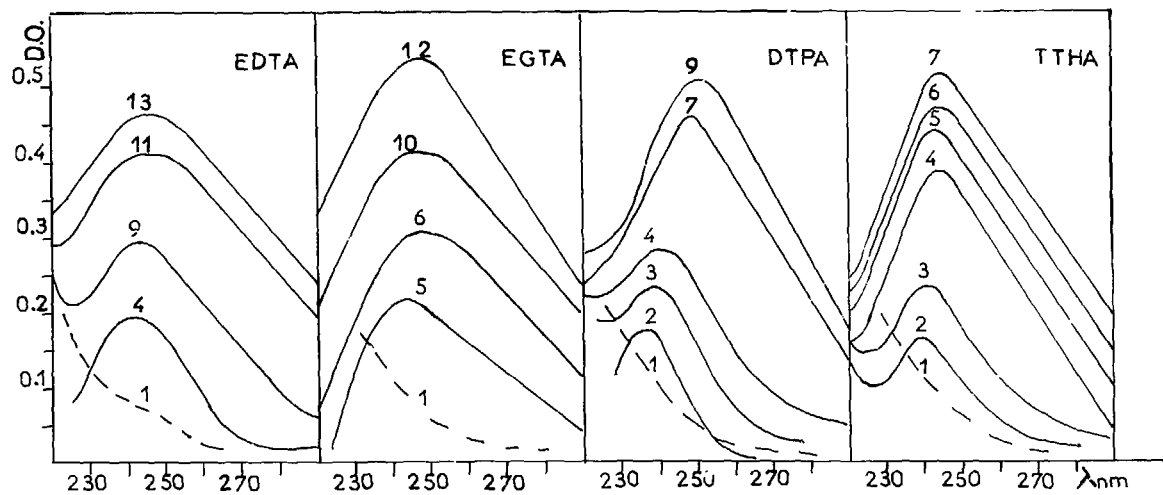


Fig. 1 - Evolution du spectre d'absorption d'une solution renfermant

$(Fe\ III) = 10^{-4}\ M$  et  $Chel. = 4.10^{-4}\ M$  en fonction du pH.

Spectres : 1. pH 0,1 2. pH 0,2 3. pH 0,3 4. pH 0,4

5. pH 0,5 6. pH 0,6 7. pH 0,7 8. pH 0,9

9. pH 1,1 10. pH 1,5 11. pH 2,0 12. pH 2,7

13. pH  $\geq 3,0$

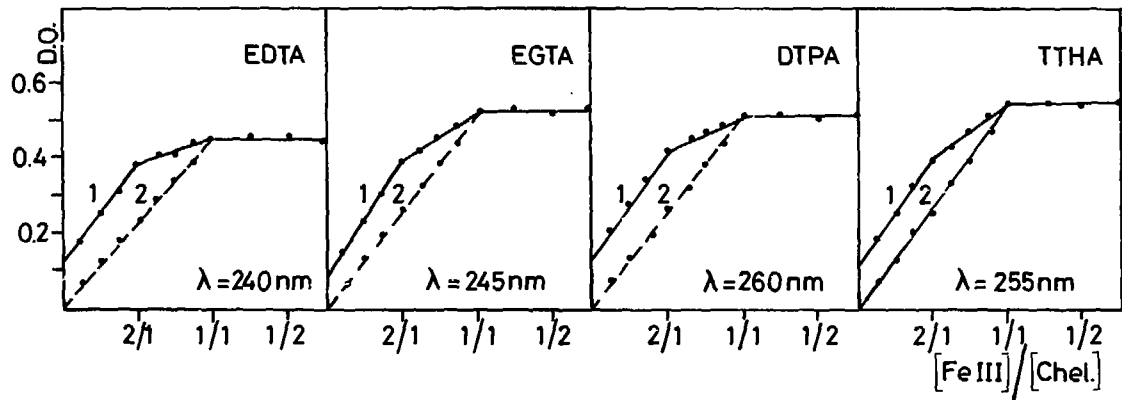


Fig. 2 - Variation de la densité optique au maximum caractéristique de chaque complexe, en fonction du rapport molaire (Fe III)/(Chél.)

à (1) pH = 3,5 et (2) pH = 7,5.

(Fe III) =  $10^{-4}$  M

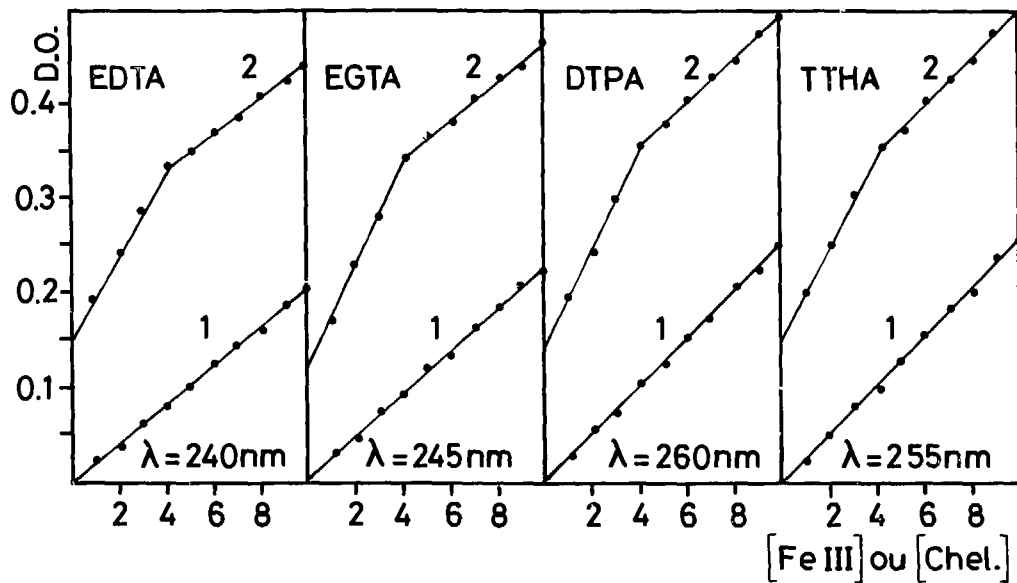


Fig. 3 - Variation de la densité optique au maximum d'absorption caractéristique de chaque complexe pour des solutions (Fe III + Chél.) à pH 3,5.

- Courbes : 1.  $10^{-5}$  M < (Chél.) <  $10^{-4}$  M et (Fe III) =  $4 \cdot 10^{-4}$  M  
 2.  $10^{-5}$  M < (Fe III) <  $10^{-4}$  M et (Chél.) =  $4 \cdot 10^{-4}$  M

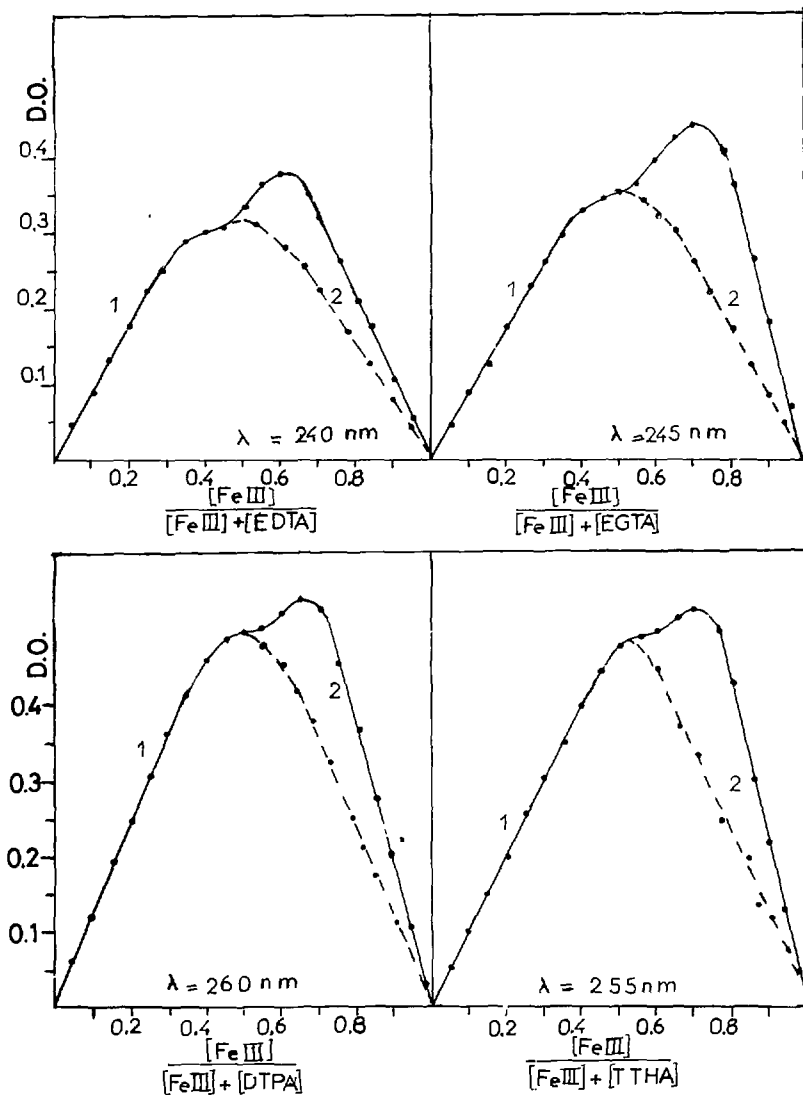


Fig. 4 - Variation de la densité optique au maximum d'absorption caractéristique de chaque complexe à (1) pH = 3,5 et (2) pH = 7,5 pour des solutions (Fe III+ Chél.) ; concentration totale égale à  $10^{-4}$  M.





*Achevé d'imprimer*  
*par*  
*le CEA, Service de Documentation, Saclay*  
*Février 1979*

*DEPOT LEGAL*  
*1er trimestre 1979*

*La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique  
est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2,  
91190 Gif-sur-Yvette (France)*

*Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available  
from the Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2,  
91190 Gif-sur-Yvette (France)*

*Edité par*  
*le Service de Documentation*  
*Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay*  
*Boîte Postale n° 2*  
*91190 - Gif-sur-YVETTE (France)*