

A2843

PRÉSIDENTE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

COMMISSARIAT
A L'ÉNERGIE
ATOMIQUE
BIBLIOTHÈQUE

Utilisation de l'analyse frontale
en chromatographie d'échange d'ions
pour l'étude des réactions de formation
de complexes en solution.
Application aux complexes chlorhydriques
du nickel (II), du cobalt (II) et du cuivre (II)

par
B. TREMILLON
École de Physique et de Chimie, Paris

Rapport CEA n° 1176

1959

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

N° 248. — Utilisation de l'analyse frontale en chromatographie d'échange d'ions pour l'étude des réactions de formation de complexes en solution. Application aux complexes chlorhydriques du nickel (II), du cobalt (II) et du cuivre (II),

par Bernard TRÉMILLON.

*(Laboratoire de Chimie Analytique de l'École de Physique et de Chimie, Paris.)
(Manuscrit reçu le 12.6.58.)*

La méthode d'analyse frontale sur colonne d'échangeurs d'ions fournit un moyen commode pour étudier les réactions de formation de complexes, lorsque ceux-ci sont très peu stables. Elle présente en effet l'avantage d'être beaucoup plus sensible et précise que la méthode de simple équilibre entre une solution et un échangeur d'ions, déjà utilisée par d'autres auteurs.

A titre d'illustration de cette méthode, les complexes chlorhydriques NiCl^+ , CoCl^+ et CuCl^+ , ont été étudiés, et leurs constantes de dissociation ont été déterminées (respectivement $4,6 \pm 0,1$; $4,0 \pm 0,1$ et $2,5 \pm 0,1$; à force ionique sensiblement égale à 1,5).

Il est possible d'utiliser les réactions d'échange d'ions entre une résine et une solution comme réactions indicatrices pour l'étude des réactions de formation de complexes en solution aqueuse.

Jusqu'ici, les études ont été surtout effectuées par une méthode d'équilibre: une solution contenant un ion échangeable et des quantités variables d'un agent complexant est agitée avec une quantité déterminée de résine, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On détermine ensuite

le partage de l'ion complexé entre les deux phases. J. SCHUBERT et ses collaborateurs (1) utilisèrent ce procédé, qui est simplifié si l'ion complexé est seulement à l'état de traces. Dans ces conditions, sa concentration dans la résine est directement proportionnelle à celle dans la solution, et la détermination du coefficient de partage peut être aisément reliée à la constante de dissociation du complexe formé. Les travaux de J. SCHUBERT supposant qu'un seul complexe soit formé et que celui-ci ne se fixe pas sur la

résine, ceux de S. FRONÆUS (2) levèrent ultérieurement cette objection.

La méthode de simple équilibre est toutefois limitée par la précision sur la détermination du coefficient de partage, ou plus exactement sur les variations du coefficient de partage. Cette précision dépend elle-même de celle sur les mesures de concentrations dans les deux phases. Il apparaît donc que la méthode est limitée à l'étude de réactions de formation de complexes suffisamment stables pour que les variations du coefficient de partage quand on ajoute l'ion complexant, soient appréciables avec une précision suffisante.

Nous avons montré (3) que l'analyse frontale fournit un moyen de déterminer la constante de loi d'action de masses de l'équilibre d'échange avec une précision théoriquement aussi grande que l'on veut. Rappelons le principe de cette méthode. On fait passer sur une colonne un mélange des deux ions dont on veut mesurer la constante d'échange K . Les premières fractions du mélange apparaissant en bas de la colonne sont enrichies en l'ion ayant le moins d'affinité pour la résine. On recueille ces fractions jusqu'à ce qu'on retrouve pour l'effluent la composition du mélange initial. On mesure alors l'enrichissement des premières fractions, et le calcul permet de relier la constante K à cette mesure. En effectuant des analyses frontales sur des longueurs de colonnes d'autant plus importantes que les ions échangés sont plus voisins, on peut mesurer

$$K - 1 = \epsilon$$

avec une très bonne précision.

Les variations de l'enrichissement par analyse frontale en présence d'un agent qui complexé l'un ou les deux ions considérés, permettent donc en principe d'étudier les réactions de formation de complexes en solution aqueuse. Comme on peut, par cette méthode, mesurer de très faibles variations de la constante d'échange K , on doit pouvoir mettre en évidence et déterminer les constantes d'équilibre de réactions de formation de complexes très peu stables.

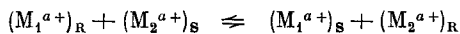
Ce fait apparaîtra plus clairement dans l'exemple simple suivant, que nous avons considéré : existence des complexes chlorhydriques de nickel (II), cobalt (II) et cuivre (II) en solution aqueuse. Ceux-ci ont été mis en évidence, et l'existence de MCl^+ , MCl_2 , MCl_3^- et même MCl_4^{2-} a été signalée. Mais ces complexes sont très peu stables, et sauf pour ceux du cuivre, qui sont les plus stables, aucune étude quantitative n'a été faite. Encore pour le cuivre n'a-t-on qu'un ordre de grandeur des constantes d'équilibre.

La méthode d'analyse frontale permet de mettre ces complexes en évidence de façon très nette.

1. — Calcul théorique des variations de la constante d'échange entre ions de propriétés voisines au cours d'une réaction de formation de complexes.

La détermination de cette constante se faisant par analyse frontale, nous reprendrons le raisonnement précédemment établi (3).

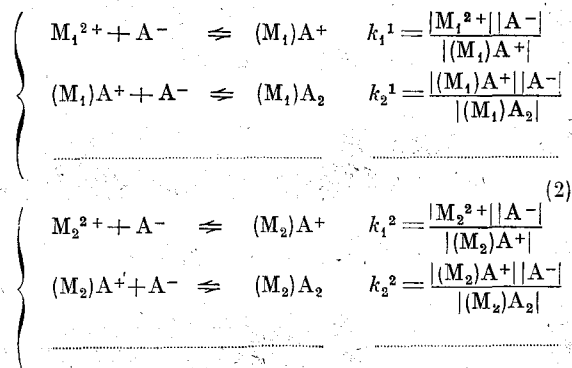
Sur une colonne de résine échangeuse de cations, on envoie une solution influente contenant deux cations : M_1^{a+} et M_2^{a+} voisins (donc de même charge a^+) M_2^{a+} ayant une affinité pour la résine supérieure à celle de M_1^{a+} . Ce mélange déplace l'ion initial de la résine, et entre la résine et la solution s'établit la réaction d'échange :



$$K = \frac{|M_1^{a+}|_S |M_2^{a+}|_R}{|M_1^{a+}|_R |M_2^{a+}|_S} = 1 + \epsilon \quad (1)$$

Complexes en solution aqueuse et dans la résine.

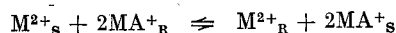
En présence d'un agent complexant, M_1^{a+} et M_2^{a+} peuvent participer à des réactions de formation de complexes en solution aqueuse. Supposons par exemple, pour simplifier que $a = 2$ et que l'agent complexant est un anion A^- :



Les premiers complexes sont cationiques, donc susceptibles de se « fixer » sur la résine, en compétition avec les cations métalliques M^{2+} . D'autre part, les anions et les molécules neutres peuvent pénétrer dans la résine, et nous supposons que leur partage entre les deux phases est un équilibre de Donnan.

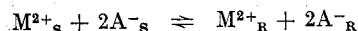
L'agent complexant peut donc jouer un rôle non seulement dans la solution, mais aussi dans la résine.

S. FRONÆUS (2) considère les réactions d'échange entre les cations métalliques et leurs complexes cationiques, et définit une affinité pour chacun d'eux. Il revient au même de définir une constante de dissociation du complexe MA^+ dans la résine. En effet, écrivons selon FRONÆUS l'équilibre d'échange :



$$\frac{|M^{2+}|_R |MA^+|_S^2}{|M^{2+}|_S |MA^+|_R^2} = c^{te}$$

La concentration $|A^-|_R$ est reliée à celle dans l'eau par la relation de Donnan :



$$\frac{|M^{2+}|_R |A^-|_R^2}{|M^{2+}|_S |A^-|_S^2} = c^{te}$$

En combinant membre à membre ces deux relations, il vient :

$$\frac{|M^{2+}|_R |MA^+|_S |A^-|_R}{|M^{2+}|_S |MA^+|_R |A^-|_S} = c^{te}$$

Comme d'autre part, dans la solution aqueuse :

$$\frac{|M^{2+}|_S |A^-|_S}{|MA^+|_S} = k_1$$

Il vient :

$$\frac{|M^{2+}|_R |A^-|_R}{|MA^+|_R} = c^{te} = \bar{k}_1 \quad (3)$$

Ce raisonnement peut être étendu aux complexes supérieurs, susceptibles de passer dans la résine par équilibre de Donnan, et que FRONÆUS suppose ne pas être fixés. En effet, pour les complexes non chargés, d'après la relation de Donnan :

$$\frac{|MA_2|_R}{|MA_2|_S} = c^{te}$$

D'autre part :

$$\frac{|M^{2+}|_R |A^-|_R^2}{|M^{2+}|_S |A^-|_S^2} = c^{te}$$

Doù :

$$\frac{|M^{2+}|_R |A^-|_R^2}{|MA_2|_R} = c^{te} = \overline{k_1 \cdot k_2} \quad (3')$$

Et ainsi de suite...

Enrichissement par analyse frontale.

La solution mélange de M_1^{2+} et M_2^{2+} subit un enrichissement frontal en M_1 . Lorsqu'elle apparaît en bas de colonne, on recueille la solution effluente jusqu'à ce qu'on retrouve la composition du mélange initial : soit v ml de mélange enrichi, après V ml de solution analysée fixée sur la colonne.

Soient : x_i , la fraction molaire de M_2 total (sous forme M_2^{2+} libre + complexes) dans la solution initiale;

X , celle dans les v ml d'effluent enrichi recueilli;

y_i , la fraction molaire de M_2 total dans la résine;

$1 - x_i$, $1 - X$, $1 - y_i$, les fractions molaires correspondantes de M_1 total;

et c_0 , la concentration initiale totale de M_1 et M_2 en solution aqueuse.

Exprimons le bilan en M_2 : la quantité de M_2 total (M_2^{2+} libre + complexes) dans les v ml d'effluent recueillis, est égale à la quantité de M_2 total envoyée sur la colonne, moins la quantité restée dans la colonne :

$$v c_0 X = (V + v) c_0 x_i - V c_0 y_i$$

$$x_i - X = \frac{V}{v} (y_i - x_i) \quad (4)$$

Définissons une constante apparente d'échange :

$$K' = \frac{|M_2 \text{ total}|_R |M_1 \text{ total}|_S}{|M_2 \text{ total}|_S |M_1 \text{ total}|_R} = 1 + \epsilon'$$

$$= \frac{y_i}{1 - y_i} \cdot \frac{1 - x_i}{x_i}$$

La mesure de X conduit donc à la détermination de K' par la relation :

$$\epsilon' = \frac{1 - X}{\frac{V}{v} (1 - x_i) - (x_i - X)}$$

Relation entre la constante apparente K' et la constante vraie K .

La constante K s'exprime en fonction des concentrations en cations métalliques libres, tandis que K' s'exprime en fonction des concentrations totales de M_1 et M_2 (libres ou sous forme de complexes). Il suffit donc d'établir une relation entre ces deux types de grandeurs.

$$|M_2 \text{ total}|_S = x_i c_0 = |M_2^{2+}|_S + |\text{complexes de } M_2|_S$$

$$(1 - x_i) c_0 = |M_1^{2+}|_S + |\text{complexes de } M_1|_S$$

$$y_i c_R = |M_2^{2+}|_R + |\text{complexes de } M_2|_R$$

$$(1 - y_i) c_R = |M_1^{2+}|_R + |\text{complexes de } M_1|_R$$

La relation entre K' et K est donc :

$$K' = K \frac{\left(1 - \frac{|\text{complexes de } M_1|_R}{(1 - y_i) c_R}\right) \left(1 - \frac{|\text{complexes de } M_2|_S}{x_i c_0}\right)}{\left(1 - \frac{|\text{complexes de } M_2|_R}{y_i c_R}\right) \left(1 - \frac{|\text{complexes de } M_1|_S}{(1 - x_i) c_0}\right)}$$

Cette relation peut prendre des formes plus simples dans un certain nombre de cas particuliers. Notamment, dans le cas qui nous intéresse (complexes chlorhydriques de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+}), les complexes sont très peu stables, et les rapports $\frac{|\text{complexes}|}{c_0}$ sont assez petits devant 1 (on

prendra x_i voisin de 0,5). D'autre part, si la solution aqueuse n'est pas trop concentrée, $|A^-|_R$ est beaucoup plus petite que $|A^-|_S$ (par exemple : $|A^-|_R \neq 0,1 M$, lorsque $|A^-|_S = 1 M$ d'après [(4)]), de sorte qu'on peut négliger la très faible proportion de complexes existant dans la résine. On est alors ramené à :

$$K' = K \frac{1 - \frac{|\text{complexes de } M_2|_S}{x_i c_0}}{1 - \frac{|\text{complexes de } M_1|_S}{(1 - x_i) c_0}}$$

Appelons n la fraction de cation M complexé :

$$K' = K \frac{1 - n_2}{1 - n_1}$$

Soit :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{K' - K}{K} = \frac{n_1 - n_2}{1 - n_1}$$

Si n_1 est assez petite devant 1 :

$$\frac{\Delta K}{K} \neq n_1 - n_2 \quad (5)$$

La mesure de $\frac{\Delta K}{K}$ ne permet en fait que d'atteindre la différence $n_1 - n_2$; donc on pourra étudier les complexes de l'un des cations métalliques connaissant ceux de l'autre. Mais si l'un des deux cations ne donne aucun complexe, par exemple M_2 , on a alors $n_2 = 0$, et :

$$\frac{\Delta K}{K'} = \frac{K' - K}{K'} = n_1$$

La mesure de $\frac{\Delta K}{K'}$ permet d'atteindre directement les complexes de M_1 .

Dans le cas des complexes chlorhydriques de $Ni(II)$, $Co(II)$ et $Cu(II)$, nous avons commencé par étudier ceux du nickel, par des analyses frontales de mélanges $Ni(II)/Ca(II)$, le calcium étant supposé ne pas donner de complexes chlorhydriques. Puis nous avons étudié les complexes du cobalt et du cuivre par rapport à ceux du nickel, par analyses frontales de mélange $Ni(II)/Co(II)$ et $Ni(II)/Cu(II)$.

II. — Étude expérimentale.

Technique des opérations sur colonne.

Elle a déjà été exposée dans un mémoire précédent (3). Les colonnes sont constituées de résine Dowex 50, $x-12$, 100 — 200 mesh. Les débits de solution sont environ de 10 ml/heure/cm².

La constante K' est déterminée par les méthodes de dosage et le calcul déjà exposés.

Essais effectués.

1° Analyses frontales de solution contenant Ni^{2+} 0,25 M + Ca^{2+} 0,25 M ($c_0 = 0,5 M$ et $x_i = 0,5$), et préparée à partir de solutions de chlorures et de nitrates métalliques de telle sorte que la solution-mélange contienne x_0 de chlorure total.

La constante apparente K' a été déterminée pour diverses valeurs de x .

2° Mêmes opérations avec des solutions $\text{Ni}^{2+} 0,25 \text{ M} + \text{Co}^{2+} 0,25 \text{ M}$, à x_0 de chlorure total.

3° Mêmes opérations avec des solutions $\text{Ni}^{2+} 0,25 \text{ M} + \text{Cu}^{2+} 0,25 \text{ M}$, à x_0 de chlorure total.

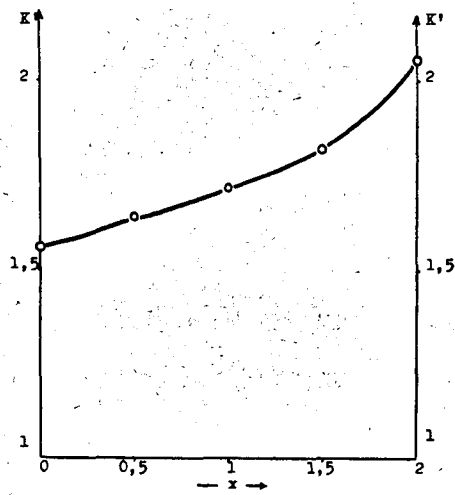


Fig. 1.

Variations de la constante apparente d'échange nickel-calcium en présence d'ions chlorures.

Au cours de ces essais, nous n'avons pas maintenu la force ionique de la solution aqueuse constante par un excès d'un électrolyte indifférent, afin de ne pas avoir à tenir compte de la fixation d'un autre cation sur la résine (ce qui causerait une perte de capacité notable de celle-ci vis-à-vis de l'échange des cations divalents, en raison de la grande proportion du cation indifférent). Toutefois, la formation de complexes étant faible, on peut admettre que la force ionique est restée sensiblement constante, et égale à celle d'une solution 0,5 M de nitrate d'un cation divalent ($I \neq 1,5$).

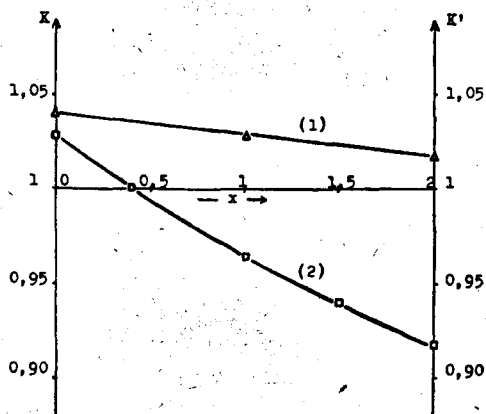


Fig. 2.

Variations de la constante apparente d'échange nickel-cobalt (1), et nickel-cuivre (2) en présence d'ions chlorures.

Les figures 1 et 2 représentent les variations de K' en fonction de x . Nous avons supposé que les nitrates des

métaux étudiés étaient totalement dissociés, et les constantes K correspondent aux solutions de nitrates purs, et à l'ordre d'affinité pour la résine $\text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

La figure 1 montre que la différence d'affinité entre Ca^{2+} et Ni^{2+} augmente avec la proportion de Cl^- , correspondant à la formation de complexes Ni^{2+} — chlorure. La figure 2 montre que les complexes Co^{2+} — chlorure sont très légèrement plus stables que Ni^{2+} — chlorure, et que les complexes Cu^{2+} — chlorure sont nettement plus stables que les précédents, à tel point que l'ordre d'affinité Cu^{2+} — Ni^{2+} s'inverse lorsque $x = 0,4$.

III. — Interprétation des résultats.

Courbes de formation des complexes.
(n en fonction de $|\text{Cl}^-|$)

La courbe de la figure 1 donne directement $n_{\text{Ni}} = \frac{\Delta K}{K'}$ en fonction de x .

Pour calculer $|\text{Cl}^-|$, nous devons faire une hypothèse concernant la nature des complexes formés. Nous avons supposé que dans le domaine de concentration étudié, il ne se formait pratiquement que NiCl^+ ($|\text{NiCl}_2|$ restant négligeable devant $|\text{NiCl}^+|$). On a alors :

$$|\text{Cl}^-| = \left(x - \frac{1}{2} n_{\text{Ni}} \right) c_0$$

D'où la courbe de formation $n_{\text{Ni}} = f(|\text{Cl}^-|)$ du complexe NiCl^+ [(courbe (1), fig. 3).]

La figure 2 donne directement les variations $\frac{n_{\text{Co}} - n_{\text{Ni}}}{1 - n_{\text{Ni}}}$ et $\frac{n_{\text{Cu}} - n_{\text{Ni}}}{1 - n_{\text{Ni}}} = \frac{\Delta K}{K}$ en fonction de x .

Pour tracer n_{Co} et $n_{\text{Cu}} = f(|\text{Cl}^-|)$, nous devons faire, en plus de l'hypothèse qu'il ne se forme que CoCl^+ et CuCl^+ , un calcul de $|\text{Cl}^-|$ et de n_{Cu} et n_{Co} par approximations successives. En effet :

$$|\text{Cl}^-| = \left(x - \frac{1}{2} (n_{\text{Co}} + n_{\text{Ni}}) \right) c_0$$

D'autre part, la figure 2 fournit :

$$\frac{n_{\text{Co}} - n_{\text{Ni}}}{1 - n_{\text{Ni}}} = f(x)$$

Et la courbe (1) fig. 3 :

$$n_{\text{Ni}} = f(|\text{Cl}^-|)$$

On arrive finalement aux courbes de formation $n_{\text{Co}} = f(|\text{Cl}^-|)$ et $n_{\text{Cu}} = f(|\text{Cl}^-|)$ des complexes CoCl^+ et CuCl^+ (courbes (2) et (3), fig. 3).

Constantes d'équilibre des complexes.

Nous désignerons par k_1 , la constante de dissociation :

$$k_1 = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{MCl}^+]}$$

(en remplaçant les activités par les concentrations, on obtient une constante apparente, valable pour la force ionique $I \neq 1,5$ seulement).

k_1 s'exprime par :

$$k_1 = \frac{1 - n_1}{n_1} |\text{Cl}^-|$$

Les courbes de formation $n = f(|\text{Cl}^-|)$ permettent donc de calculer k_1 .

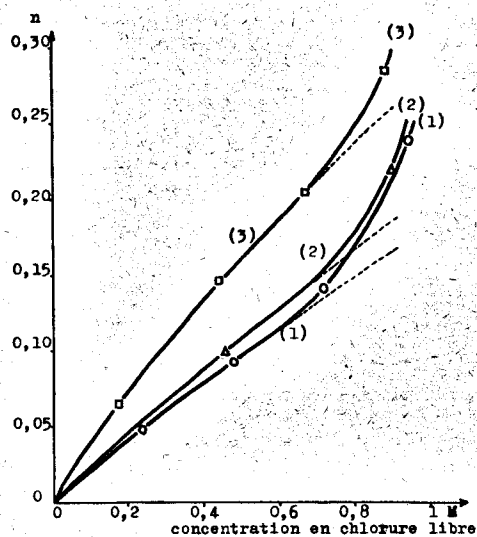


Fig. 3. — Courbes de formation des complexes chlorhydriques du nickel (1), du cobalt (2) et du cuivre (3).

a) complexe NiCl^+ :

x	n_{Ni}	$ \text{Cl}^- $	k_1
0,5	0,049	0,238	4,62
1	0,093	0,477	4,65
1,5	0,143	0,714	4,30
2	0,242	0,940	2,9

Les écarts observés proviennent probablement, soit de la variation de force ionique lorsque n_{Ni} commence à devenir notable, soit de la formation de NiCl_2 aux fortes concentrations en chlorure. Compte tenu de ceci, la précision des mesures est telle qu'on peut estimer :

$$k_1 = 4,6 \pm 0,1 \text{ (en } \text{éq./litre)}$$

b) Complexe CoCl^+ :

x	n_{Co}	$ \text{Cl}^- $	k_1
1	0,100	0,4525	4,07
2	0,220	0,894	3,20

Même écart aux fortes valeurs de $|\text{Cl}^-|$.

$$k_1 = 4,0 \pm 0,1 \text{ (éq./litre)}$$

c) Complexe CuCl^+ :

x	n_{Cu}	$ \text{Cl}^- $	k_1
0,4	0,065	0,175	2,52
1	0,146	0,440	2,57
1,5	0,205	0,666	2,58
2	0,286	0,8785	2,20

L'écart est plus faible et ne se produit que pour la plus forte valeur de $|\text{Cl}^-|$.

$$k_1 = 2,5 \pm 0,1 \text{ (éq./litre)}$$

En conclusion, la méthode d'analyse frontale sur colonne d'échangeurs d'ions fournit un moyen commode pour étudier des réactions de formation de complexes lorsque ceux-ci sont très peu stables. C'est une méthode très sensible et applicable dans tous les cas. Elle nécessite cependant, pour être utilisée avec sa sensibilité maximum, que les deux ions dont on effectue l'analyse frontale aient des affinités pour la résine les plus voisines possible.

**

Ce travail a pu être effectué grâce au Commissariat à l'Énergie Atomique, auquel nous adressons nos plus vifs remerciements.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. SCHUBERT, *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 340; *Anal. Chem.*, 1940, **22**, 1359; *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 113; *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4488; — J. SCHUBERT et J. W. RICHTER, *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 350; *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 4259; *J. Colloid Sci.*, 1950, **5**, 376; — J. SCHUBERT et A. LINDENBAUM, *Nature*, 1950, **166**, 913; *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 3529; — J. SCHUBERT, E. R. RUSSELL et L. S. MYERS JR., *J. Biol. Chem.*, 1950, **185**, 387.
- (2) S. FRONAEUS, *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 72; 1951, **5**, 859; 1952, **6**, 1200; 1953, **7**, 21; *Svensk Kem. Tid.*, 1952, **64**, 317; 1953, **65**, 1, 19.
- (3) B. TRÉMILLON, *Bull. Soc. chim.*, 1958, 502.
- (4) B. TRÉMILLON, *Rapport CEA*, 1958, n° 530

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*.
Autorisation S. 7. Dépôt légal: N° 2653, 4^e trimestre 1958.
MASSON et C^{ie} éditeur, Paris.
