

## Les échangeurs d'ions en chimie analytique et préparative\*

Par G. BRUNISHOLZ, Dr ès sc., chargé de cours

Université de Lausanne, Laboratoire de chimie minérale et analytique

Dans l'industrie, on utilise depuis près de cinquante ans les *zéolithes* pour l'adoucissement des eaux par échange d'ions. Au laboratoire analytique, ces échangeurs n'ont trouvé, par contre, que très peu d'applications, principalement en raison de leur instabilité en milieu acide et alcalin.

Depuis une dizaine d'années, on trouve dans le commerce des échangeurs d'ions à base de résines synthétiques possédant une stabilité et des propriétés remarquables. Dès lors, la technique d'échange d'ions a pris un essor considérable. On trouve une vue d'ensemble très complète sur ce vaste sujet dans une monographie publiée par SAMUELSON<sup>1</sup>. Des mises au point récentes ont paru d'autre part dans plusieurs périodiques<sup>2</sup>.

Les résines échangeuses d'ions ne sont non seulement employées pour des réactions d'échange, mais elles peuvent encore être utilisées comme catalyseurs<sup>3</sup>.

### I. Réactions d'échange d'ions

Nous distinguerons deux catégories de réactions d'échange d'ions. La première comprend les réactions d'échange proprement dit: échange de cations métalliques contre des ions H<sup>+</sup>, etc. Dans la seconde catégorie, nous grouperons les procédés qui permettent de séparer des ions apparentés, p.ex. les terres rares, par une technique chromatographique.

#### 11. Procédés d'échange

Dans les procédés d'échange, on laisse couler la solution à travers une colonne d'échangeur d'ions relativement courte. En général, on travaille avec des solutions aqueuses. Cependant, il est aussi possible d'employer l'alcool ou d'autres solvants suffisamment polaires<sup>4</sup>.

#### 111. Traitement préliminaire des résines

Les échangeurs d'ions du commerce ne peuvent ordinairement pas être utilisés tels quels et il est nécessaire

de les soumettre à un traitement préliminaire. Il faut d'abord les concasser et les tamiser afin d'obtenir des fractions de grosseur de grains convenable. D'autre part, il faut les débarrasser des produits solubles.

En chimie analytique, on utilise en général des résines ayant une grosseur de grains de 0,2 à 0,4 mm (tamis DIN n° 30 et 16). Cependant, d'après nos expériences, une résine avec des grains de 0,1 à 0,25 mm (tamis DIN n° 60 et 24) est souvent préférable. Dans des cas spéciaux, p. ex. lorsqu'on a affaire à des solutions visqueuses, il est nécessaire d'employer des grains plus gros (0,5 à 1 mm) afin d'obtenir un débit suffisant.

Après l'avoir tamisée, on lave la résine par décantation pour en éliminer les poussières. On la traite ensuite par HCl environ 5-n. pour dissoudre les impuretés et on la rince à l'eau distillée. On introduit la résine à l'état humide dans la colonne.

La couche de résine doit être exempte de bulles d'air qui rendraient un rinçage correct impossible et diminueraient la capacité de la colonne. On les élimine par un léger vide ou à l'aide d'un vibreur électrique.

Finalement, on effectue plusieurs cycles d'échange (p.ex. traitement alternatif par HCl et NaOH dilués) afin de «conditionner» la résine.

#### 112. Colonnes d'échangeurs

Pour éviter la pénétration d'air dans l'échangeur d'ions, nous utilisons des résines avec une grosseur de grains de 0,1 à 0,25 mm<sup>\*\*5</sup>. Avec des résines de cette finesse, on peut employer sans inconvénients une des colonnes représentées par la fig. 1. La couche de résine repose sur un tampon de laine de verre ou une plaque de verre frittée de grande porosité. La colonne C, avec réservoir amovible et robinet latéral, est la plus pratique. Les dimensions des colonnes peuvent être adaptées aux besoins; cependant, la hauteur de la couche de résine ne doit pas dépasser 25 cm et la longueur du tube d'écoulement, 8 cm. Avec des résines de la finesse indiquée, la vitesse d'écoulement de solutions aqueuses est, à température ordinaire, de l'ordre de 4 à 8 cm<sup>3</sup> par minute. L'écoulement du liquide s'arrête lorsque sa

\* Troisième conférence du cours sur les échangeurs d'ions donné à Lausanne le 30 octobre 1954; voir aussi *Chimia* 9 (1955) 49, 73.

<sup>1</sup> O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Almqvist & Wiksell, Stockholm 1952.

<sup>2</sup> R. KUNIN et F. X. MCGARVEY, *Analyt. Chem.* 26 (1954) 104; G. OSBORN, *Analyst* 78 (1953) 220; R. GRIESSBACH, *Angew. Chem.* 66 (1954) 17.

<sup>3</sup> Voir: F. HELFFERICH, *Angew. Chem.* 66 (1954) 241.

<sup>4</sup> J. D'ANS, E. BLASIUS, H. GUZATIS et U. WACHTEL, *Chem.-Zig.* 76 (1952) 841.

\*\* Cette grosseur de grains convient pour les résines ne gonflant que peu en milieu aqueux (p.ex. Amberlite JR-120, Dowex 50 et Dowex 2); pour les autres, il faut utiliser des grains plus fins (p. ex. 0,1 à 0,20 pour l'Amberlite JR-45).

<sup>5</sup> M. GENTON, thèse, Lausanne 1955.

surface atteint le niveau de la résine, les forces capillaires empêchant la colonne de se vider.

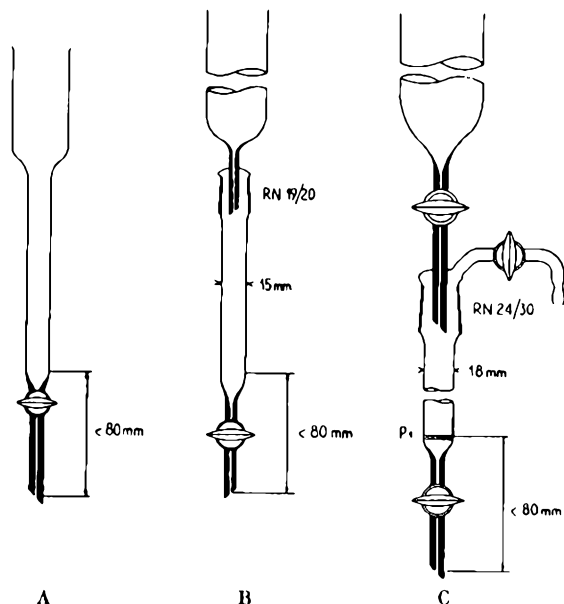


Fig. 1. Colonnes pour résines à grains fins  
Arrêt de l'écoulement par rétention capillaire

Lorsqu'on a affaire à des solutions visqueuses ou à des résines s'effritant facilement, ces colonnes ne sont pas utilisables. Le débit devient en effet trop faible et il faut employer des résines de grains plus gros. Pour empêcher l'air de pénétrer dans la couche de résine, on peut alors utiliser une colonne à trop-plein. La fig. 2

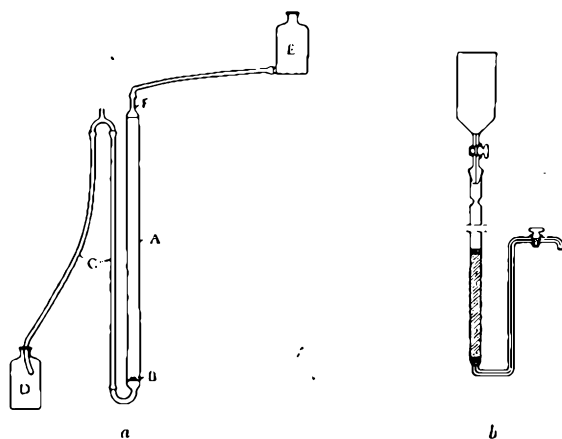


Fig. 2. a Colonne de HARRIS et TOMPKINS<sup>6</sup>, b Colonne de SAMUELSON<sup>7</sup>

montre la colonne proposée par HARRIS et TOMPKINS<sup>6</sup> et celle utilisée par SAMUELSON<sup>7</sup>. Par le trop-plein, le niveau du liquide est maintenu constamment au-dessus de celui de la résine. Ces colonnes possèdent certains désavantages, et nous préférons employer la colonne avec valve à flotteur<sup>8</sup> représentée par la fig. 3. Lorsque

<sup>6</sup> D. H. HARRIS et E. R. TOMPKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2794.

<sup>7</sup> O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 54 (1942) 124.

<sup>8</sup> G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1003.

le réservoir est vide, la valve arrête l'écoulement du liquide, empêchant ainsi l'air de pénétrer dans la couche de résine. (La pièce C est utilisée lorsqu'on travaille avec des colonnes couplées.)

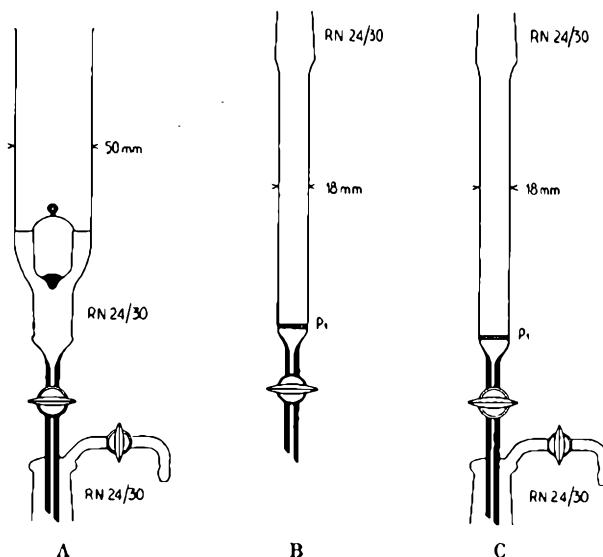


Fig. 3. Colonne avec valve à flotteur<sup>8</sup>  
A Réservoir à valve. B Colonne d'échangeur. C Pièce pour colonnes couplées

Dans les colonnes que nous venons de décrire, l'adsorption et l'éluion se font de haut en bas. Les ions adsorbés étant retenus principalement dans les premières parties de la couche de résine, ils doivent parcourir une distance assez grande avant de sortir de la colonne. Cette distance est considérablement réduite si on effectue l'éluion à contre-courant. Dans certains cas, la quantité d'éluant en est fortement diminuée, surtout lorsqu'on travaille avec une résine à gros grains. Parmi les appareils proposés pour l'éluion à contre-courant, signalons la colonne de KLEMENT<sup>9</sup> et celle de WICKBOLD<sup>10</sup> (fig. 4).

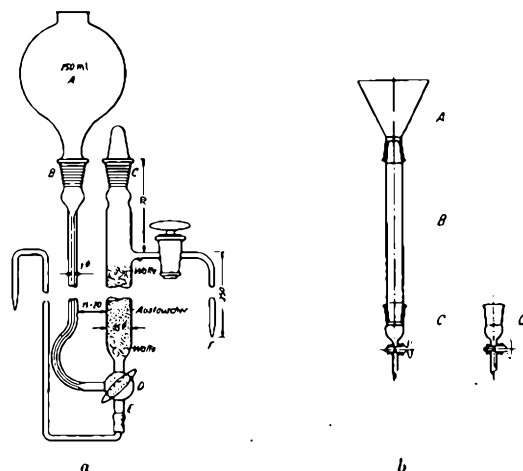


Fig. 4. Colonnes pour éluion à contre-courant  
a Colonne de KLEMENT<sup>9</sup>, b Colonne réversible de WICKBOLD<sup>10</sup>

<sup>9</sup> R. KLEMENT, *Z. anal. Chem.* 136 (1952) 17.

<sup>10</sup> R. WICKBOLD, *Z. anal. Chem.* 132 (1951) 322.

### 113. Cycles d'échange

Un cycle d'échange comprend les opérations suivantes :

- a) adsorption des ions échangeables,
- b) élution des ions adsorbés,
- c) régénération de l'échangeur.

Avant l'adsorption et après chaque opération, il faut rincer la colonne. Lorsque l'élution, comme c'est souvent le cas, ramène la résine à l'état initial, la troisième opération devient superflue.

#### 113.1. Résines fortement acides

##### 113.11. Cycle hydrogène

Un échangeur fortement acide retient, sous forme hydrogène, toutes les bases, même les bases très faibles. Les sels sont décomposés: les cations sont échangés contre des ions  $H^+$  et restent donc dans la colonne, tandis que les anions passent dans l'effluent sous forme d'acides libres.

Lorsqu'on travaille en cycle hydrogène, il faut tenir compte des points suivants.

La concentration des solutions en acide libre ne doit pas dépasser la valeur 0,5-*n*. pour l'échange de cations mono- et bivalents; elle peut être environ 1-*n*. en leur absence. Il est inutile de diminuer une acidité trop forte par neutralisation, car c'est la concentration saline qui devient alors trop élevée. Celle-ci ne doit pas être plus grande que 0,1-*n*. à 0,5-*n*. environ.

La quantité d'eau de lavage dépend des anions présents. Les résines d'échange cationiques adsorbent en effet plus ou moins fortement certains acides faibles (acide phosphorique, acétique, butyrique, etc.). Pour les éliminer de la colonne, il faut employer une quantité d'eau de lavage relativement grande (p. ex. 120 à 150 cm<sup>3</sup> pour H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> au lieu de 50 à 75 cm<sup>3</sup> pour HCl).

Les sels hydrolysables peuvent provoquer des perturbations par formation de sels basiques ou d'oxyhydrates colloïdaux. Ces substances basiques ne réagissent que lentement avec l'échangeur sulfonique et passent en majeure partie dans l'effluent. En réduisant fortement le débit et en utilisant les solutions fraîchement préparées, on arrive souvent à éviter cette perturbation<sup>11</sup>.

Les complexes peuvent également causer des difficultés. Les complexes anioniques très stables (ferroeyanne, etc.) passent dans le filtrat sous forme d'acides. Les complexes faibles sont décomposés: les métaux sont retenus dans la colonne, les anions passent dans le filtrat (ex.: métaphosphate de calcium). Par contre, les complexes de stabilité moyenne ne sont que partiellement scindés; une partie des métaux se trouve dans la colonne, le reste dans le filtrat (ex.: pyrophosphates et métaphosphates des métaux trivalents)<sup>12</sup>.

Le cas des sels de chrome verts est particulièrement intéressant: le chlorure est quantitativement scindé – tout le chrome se trouve sur l'échangeur et tout le chlorure dans l'effluent. Le sulfate par contre se comporte tout autrement: une partie du chrome passe dans le filtrat sous forme d'anions complexes, tandis qu'une partie du sulfate est retenue dans la colonne, avec le reste du chrome, sous forme de cations complexes<sup>13</sup>.

Le cycle hydrogène ne peut pas être employé en présence d'oxydants tels que permanganates, etc., car ces substances attaquent la résine en milieu acide.

Les anions d'acides peu solubles (wolframates, etc.) ou instables doivent aussi être absents.

Pour récupérer les cations fixés sur la résine, on effectue généralement une élution globale, de préférence avec de l'acide chlorhydrique. Dans certains cas, on peut séparer les différentes espèces de cations par une élution sélective. L'éluant utilisé en premier ne déplace que certains des métaux présents; les autres restent d'abord dans la colonne et en sont ensuite éliminés par un réactif approprié.

##### 113.12. Cycle salin

Dans le cycle salin, on utilise l'échangeur sous forme de sel d'ammonium ou de sodium. Ainsi, la solution ne devient pas acide, ce qui est très important dans de nombreuses analyses. Mais la présence de certains métaux tri- et tétravalents peut provoquer des perturbations en raison de la formation, par hydrolyse, d'oxyhydrates ou de sels basiques qui passent dans l'effluent sous forme d'hydrosols.

Dans le cycle salin, l'élution se fait en général aussi avec de l'acide chlorhydrique. L'éluat contient alors, en plus des cations élués et de l'excès de HCl, du chlorure d'ammonium ou de sodium.

La régénération de l'échangeur peut se faire avec une solution d'ammoniaque ou de chlorure d'ammonium (resp. de NaOH ou de NaCl).

#### 113.2. Echangeurs faiblement acides

Les échangeurs faiblement acides utilisés jusqu'à présent en chimie analytique, sont du type carboxylique.

Employés sous forme hydrogène, ces échangeurs retiennent seulement les bases fortes et non les bases faibles. Les sels de bases fortes et d'acides faibles sont scindés; par contre, les sels des acides forts ne le sont pas.

Lorsqu'on traite un échangeur faiblement acide par de la soude, on l'obtient sous sa forme sodique. Les eaux de lavage d'une telle résine sont, en raison de l'hydrolyse, faiblement alcalines.

En traitant une résine du type carboxylique par une solution tampon, on n'échange qu'une partie des ions hydrogène contre des ions sodium. Un tel échangeur agit comme tampon dans un domaine de pH bien déterminé.

<sup>11</sup> O. SAMUELSON, *Tekn. Tidskr.* 76 (1946) 561.

<sup>12</sup> O. SAMUELSON, *Ion Exchangers* (cf. <sup>1</sup>) p. 125.

<sup>13</sup> O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 52 (1940) 115.

## 113.3. Résines fortement basiques

## 113.31. Cycle hydroxyle

Une résine fortement basique, employée sous forme *hydroxyle*, retient tous les acides, y compris les acides faibles comme l'acide carbonique et l'acide silicique. D'autre part, elle décompose les sels en mettant en liberté les bases correspondantes\* et en adsorbant les anions. Les anions complexes sont généralement adsorbés tels quels (p. ex. les complexonates\*\* et citrates des métaux trivalents, les oxalates des métaux tétravalents, etc.).

L'éluion des anions adsorbés peut se faire avec HCl dilué. L'éluat contient alors ces anions sous forme d'acides libres; les complexes instables en milieu acide sont décomposés. La résine, qui se trouve maintenant sous forme de chlorure, est régénérée avec NaOH 0,5-n. Le rinçage doit être fait avec soin, car il est difficile d'éliminer complètement l'excès de soude.

L'éluion peut aussi s'effectuer directement avec NaOH. La résine est ainsi ramenée à son état initial; les anions déplacés se trouvent dans l'éluat sous forme de sels de sodium avec l'excès de NaOH.

## 113.32. Cycle salin

Les échangeurs fortement basiques sont souvent utilisés sous forme saline. En employant p. ex. une résine sous forme de chlorure, on peut échanger les ions sulfate ou phosphate contre des ions Cl<sup>-</sup>. Mais les possibilités ne se limitent pas à de simples échanges de ce genre. Sous forme de citrate (ou mieux encore de complexonate), un échangeur fortement basique permet de retenir les cations polyvalents (formations d'anions complexes)<sup>14</sup>; sous forme de bisulfite, la résine fixe les aldéhydes et les cétones (formation d'acides oxysulfoniques)<sup>15</sup>, et, sous forme de borate, les alcools polyvalents et les sucres (formation de complexes acides)<sup>16</sup>.

Pour obtenir la résine sous sa forme saline, on peut traiter la forme basique par un acide ou par un sel alcalin (p. ex. acide borique ou borate de sodium). Dans certains cas, on peut aussi partir d'une résine sous forme saline (p. ex. chlorure) et la traiter avec une quantité suffisante d'un acide (p. ex. acide citrique).

Sous forme de chlorure, ces résines peuvent être utilisées même en milieu fortement chlorhydrique. Elles retiennent alors les chlorocomplexes de différents métaux (Fe, Zr, etc.<sup>17</sup>).

\* Les bases peu solubles peuvent passer sous forme d'hydrosols dans l'effluent.

\*\* Sels complexes de l'acide éthylènediamine-tétraacétique.

<sup>14</sup> O. SAMUELSON et K. SCHRAMM, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 207.

<sup>15</sup> C. GABRIELSON et O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 62 (1950) 214.

<sup>16</sup> S. E. ZAGER et T. C. DOODY, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1570; J. X. KHYM et L. P. ZILL, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2399.

<sup>17</sup> K. A. KRAUS et G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5793; K. A. KRAUS et G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3855.

## 113.4. Echangeurs d'anions faiblement basiques

Sous forme de *bases libres*, les échangeurs faiblement basiques ne retiennent que les acides forts; les acides faibles passent donc dans l'effluent. Les sels de bases faibles sont décomposés par hydrolyse [FeCl<sub>3</sub> p. ex. donne une solution colloïdale de Fe(OH)<sub>3</sub>, tandis que les ions Cl<sup>-</sup> sont retenus, sous forme de HCl, par la résine<sup>18</sup>]. Les sels des métaux alcalins, par contre, ne sont pas décomposés. L'éluion des anions adsorbés et la régénération de la résine s'effectuent avec NH<sub>3</sub> ou NaOH dilué.

On peut également utiliser ces résines sous forme de *chlorure*, par exemple pour l'échange des ions nitrate, sulfate, phosphate contre des ions chlorure. L'éluion et la régénération se font alors avec HCl 2-n. En raison de l'hydrolyse, l'effluent est toujours un peu acide.

## 113.5. Echangeurs en cycles combinés

La désionisation de solutions aqueuses est un exemple de l'emploi des échangeurs d'ions en opération combinée. Les cations sont éliminés par un échangeur acide sous forme hydrogène; les acides mis en liberté sont retenus par un échangeur anionique sous forme de base libre. Les deux échangeurs sont utilisés en colonnes couplées.

La désionisation à l'aide d'un *échangeur mixte* est d'une pratique courante dans l'industrie, et cette technique est aussi applicable au laboratoire. Pour régénérer l'échangeur, il faut séparer les deux résines par flottation, p. ex. avec une solution assez concentrée de NaCl.

## 114. Applications\*

Les échangeurs d'ions ont trouvé de très nombreuses applications, et il n'est possible d'en donner ici qu'un aperçu très sommaire.

## 114.1. Dosage de sels par titrage acidimétrique

On peut doser un grand nombre de sels en faisant passer leur solution à travers un *échangeur sulfonique* sous forme hydrogène et en titrant dans l'effluent (filtrat + eaux de lavage) l'acide mis en liberté. Cette méthode, dont SAMUELSON a le premier montré l'utilité, rend de très grands services, p. ex. pour l'étalonnage de nombreuses solutions titrées.

Lorsqu'on a affaire à un mélange de sels, on détermine ainsi la concentration saline totale. En présence de carbonates ou de bicarbonates (p. ex. eaux naturelles<sup>19</sup>, sérum sanguin<sup>20</sup>), on effectue d'abord un titrage avec de l'acide chlorhydrique.

On peut également analyser des sels peu solubles tels que CaSO<sub>4</sub>, CaHPO<sub>4</sub>, BaHPO<sub>4</sub>, etc. En agitant ces

\* L'emploi d'échangeurs d'ions à action sélective ne sera pas discuté, ces échangeurs spéciaux ne se trouvant pas encore dans le commerce.

<sup>18</sup> J. W. RYZNAR, *Ind. Eng. Chem.* 36 (1944) 821.

<sup>19</sup> M. BLUMER, *Experientia* 9 (1948) 351.

<sup>20</sup> B. D. POLIS et G. E. REINHOLD, *J. Biol. Chem.* 156 (1944) 231.

substances, en suspension aqueuse, avec de la résine acide, on les solubilise en quelques minutes. Pour compléter les réactions d'échange, on transvase ensuite le tout dans une colonne contenant un peu de résine fraîche. Dans l'effluent, on titre l'acide libéré<sup>21</sup>.

Pour analyser les sels des métaux alcalins, on peut aussi utiliser un échangeur fortement basique sous forme hydroxyle. Les anions sont échangés contre des ions OH<sup>-</sup>; dans l'effluent, on titre les hydroxydes mis en liberté. Ce procédé, assez délicat, est utilisé pour l'analyse de wolframates, vanadates, chromates, sels complexes, etc.<sup>22</sup>.

#### 114.2. Elimination d'ions gênants

On peut séparer, à l'aide d'une résine sulfonique sous forme hydrogène, de nombreux anions d'avec les cations qui gênent leur dosage. Les cations sont fixés sur l'échangeur, et les anions sont dosés dans l'effluent. Voici quelques exemples: dosage du soufre dans les pyrites (après oxydation, on élimine le fer avant la détermination du sulfate<sup>23</sup>); détermination de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la phosphorite (dissolution dans HCl et titrage de l'acide phosphorique après échange des cations métalliques contre des ions H<sup>+</sup>)<sup>24</sup>; titrage de l'acide borique après élimination de l'ammonium et des métaux polyvalents<sup>25</sup>; dosage colorimétrique de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de SiO<sub>2</sub> après élimination de traces de fer et d'autres métaux gênants<sup>26</sup>.

Pour séparer les cations d'avec les anions gênant leur détermination, on peut les fixer sur une résine sulfonique employée sous forme acide ou saline. Les anions passent dans l'effluent. On élue ensuite les cations avec de l'acide chlorhydrique et on évapore l'éluat pour chasser le grand excès de HCl. On peut ainsi séparer les ions des métaux alcalins d'avec les ions sulfate, phosphate, cyanures complexes (utilisation d'un échangeur sous forme acide), chromate, vanadate, phosphomolybdate, wolframate (échangeur sous forme de sels d'ammonium)<sup>27</sup>.

L'emploi d'un échangeur anionique permet de simplifier, dans bien des cas, l'élimination des anions gênants. On fait passer la solution à analyser sur un échangeur sous forme de chlorure. Les anions sont fixés sur la résine, et les cations passent dans l'effluent sous forme de chlorures. SAMUELSON<sup>28</sup> utilise l'Amberlite JRA-400 (résine fortement basique) pour l'analyse du sodium et du potassium en présence de sulfate ou de phosphate. Pour ce même dosage, nous avons obtenu des résultats plus satisfaisants avec la résine faiblement basique

<sup>21</sup> O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 57 (1945) 158.  
<sup>22</sup> O. SAMUELSON et K. SCHIRAMM, *Svensk Kem. Tidskr.* 63 (1951) 307.  
<sup>23</sup> R. A. WHITEKER et E. H. SWIFT, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1602.  
<sup>24</sup> O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 54 (1942) 124; A. J. GOUDIE et W. RIEMAN, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1067.  
<sup>25</sup> G. BRUNISHOLZ et J. BONNET, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 2074.  
<sup>26</sup> O. LAGERSTRÖM et O. SAMUELSON, *Svensk Papperstidn.* 53 (1950) 183.  
<sup>27</sup> G. RUNEBERG et O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 57 (1945) 250.  
<sup>28</sup> G. GABRIELSON et O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 62 (1950) 221.

Amberlite JR-4b «analytical grade»<sup>29</sup>. Nous utilisons également cette résine pour l'élimination des ions phosphate lors du dosage complexométrique du calcium<sup>30</sup>.

L'élution sélective de cations adsorbés sur une résine sulfonique permet de réaliser d'intéressantes séparations. Par exemple, on peut séparer les métaux mono- et divalents d'avec les trivalents par une élution avec HCl 0,1 à 0,5-n. Les métaux trivalents restent d'abord fixés sur la résine; on les déplace ensuite à leur tour avec HCl plus concentré<sup>31</sup>. L'utilisation d'un agent complexant augmente les possibilités d'élution sélective. Ainsi, on a proposé la méthode suivante pour la détermination de traces de métaux bi- et trivalents dans des sels d'uranium<sup>32</sup>: tous les cations sont adsorbés sur une résine fortement acide. L'élution avec de l'acide oxalique élimine les ions UO<sub>2</sub><sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup> et Cu<sup>++</sup>. On élue ensuite les terres rares avec une solution citrique de pH 3. Finalement, on déplace les métaux bivalents restants (Ni<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>, etc.) par HCl.

#### 114.3. Isolement de traces

Les échangeurs d'ions permettent d'isoler facilement des traces d'éléments sans évaporation de grandes quantités de liquide. Signalons comme exemples l'analyse des eaux<sup>33</sup> et la détermination du cuivre dans le lait<sup>34</sup>. Dans le dernier cas, on évite de plus la destruction de la matière organique. Mentionnons encore, comme autre application intéressante, le dosage de petites quantités de cuivre dans les huiles minérales<sup>35</sup>.

#### 114.4. Applications en chimie organique, biologique et pharmaceutique

Les échangeurs d'ions ont trouvé un vaste domaine d'application en chimie organique, biologique et pharmaceutique.

On les utilise pour des purifications diverses: séparation des bases ou acides minéraux d'avec les produits d'hydrolyse<sup>36</sup>, élimination d'impuretés (aldéhydes dans alcool<sup>37</sup>, acide formique dans formol<sup>38</sup>, produits de dégradation azotés dans suspensions de virus<sup>39</sup>, etc.).

La dialyse peut souvent être remplacée avantageusement par la désionisation à l'aide d'un échangeur mixte<sup>40</sup>.

On emploie aussi les échangeurs d'ions pour de nombreuses séparations. Citons la séparation des acides

<sup>29</sup> M. BODMER, thèse, Lausanne 1953.  
<sup>30</sup> G. BRUNISHOLZ, M. GENTON et E. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 782.  
<sup>31</sup> M. HONDA, *J. Chem. Soc. Japan* 71 (1950) 118; voir aussi cf. <sup>32</sup>.  
<sup>32</sup> J. G. DRAGANIĆ, Z. D. DRAGANIĆ et Z. I. DIZDAR, *Bull. Inst. Boris Kidrich (Belgrade)* 4 (1954) 34.  
<sup>33</sup> F. NYDAHL, *Proc. Applied Limnology* 11 (1951) 276.  
<sup>34</sup> H. A. CRAUSTON et J. B. THOMPSON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18 (1946) 323.  
<sup>35</sup> H. BUCHWALD et L. G. WOOD, *Anal. Chem.* 25 (1953) 664.  
<sup>36</sup> M. VIGNERON, *Fractionnements par solvants*, p. 139, Vigot, Paris 1954.  
<sup>37</sup> O. SAMUELSON, Brev. Suède 125443 (1946).  
<sup>38</sup> G. A. CRISTY et R. E. LEMBCKE, *Chem. Ing. Progr.* 44 (1948) 417.  
<sup>39</sup> R. H. MULLER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 73 (1950) 239.  
<sup>40</sup> F. NACHOD, *Ion Exchange*, p. 367, Academic Press, New York 1949.

aminés en groupes «basique», «neutre» et «acide» à l'aide d'un échangeur carboxylique sous forme «tamponnée»<sup>41</sup>, la séparation des phénols par un échangeur fortement basique<sup>42</sup>, l'isolement de vitamines<sup>43</sup>, d'antibiotiques<sup>44</sup>, de virus<sup>45</sup>, etc.

Les échangeurs d'ions ont été utilisés avec succès pour l'extraction des alcaloïdes. Les zéolithes avaient été employées dans ce but dès 1921, en premier par WHITEHORN<sup>46</sup>, mais actuellement les résines échangeuses d'ions les ont remplacées. L'extraction est effectuée dans un but analytique<sup>47</sup> ou préparatif<sup>48</sup>.

## 12. Procédés chromatographiques

Entre ions apparentés, il existe de petites différences de «potentiel d'échange». On peut en tirer profit pour effectuer des séparations chromatographiques sur échangeurs d'ions.

On adsorbe d'abord les ions au sommet d'une colonne d'échangeur relativement longue. On les élue ensuite de façon à obtenir, par un jeu continu d'adsorption et de désorption et en raison de légères différences entre les équilibres d'échange, une séparation en bandes de plus en plus nettes. Lorsqu'on continue l'élution selon la technique du «chromatogramme liquide», ces bandes apparaissent finalement sous forme de «vagues» dans l'éluat, séparées les unes des autres par de l'éluant pur.

### 12.1. Technique de travail et appareils

Pour un mélange donné, la netteté de la séparation dépend des facteurs suivants.

La grosseur des grains est très importante; elle ne doit, en général, pas dépasser 0,1 mm. L'augmentation de la longueur de la colonne favorise la séparation; il existe cependant un optimum qu'il est inutile de dépasser. Une température élevée est favorable en raison de la diffusion accélérée; un débit trop rapide est par contre défavorable. La nature de l'éluant, et sa concentration, jouent un rôle prépondérant; l'emploi d'un agent complexant permet souvent, par un déplacement inégal des différents équilibres d'échange, d'améliorer la séparation.

La technique de travail utilisée en chromatographie d'échange d'ions est en principe la même qu'en chromatographie ordinaire. On peut recueillir un grand nombre de fractions d'éluat à l'aide d'un collecteur auto-

matique<sup>49</sup> et les analyser. Il est cependant préférable de mesurer de façon continue l'une ou l'autre des propriétés physiques dépendant de la composition de l'éluat. On a proposé des procédés basés sur la mesure de l'indice de réfraction<sup>50</sup>, de la conductibilité<sup>51,52</sup>, du pH<sup>53</sup>, de la constante diélectrique<sup>54</sup>, ainsi que de la radioactivité<sup>55</sup>. Ce dernier procédé est actuellement le plus important pour l'analyse chromatographique sur échangeurs d'ions.

## 12.2. Applications

Il est compréhensible que les procédés chromatographiques, plus délicats, soient moins utilisés que les procédés d'échange. Nous ne citerons que quelques applications, choisies parmi les plus remarquables.

Les métaux alcalins peuvent être séparés à l'aide d'un échangeur sulfonique par élution avec HCl 0,7-n.<sup>56</sup>. Pour obtenir une bonne séparation, le débit doit être faible (environ 1/2 cm<sup>3</sup>/min.). Comme il faut recueillir plus de 600 cm<sup>3</sup> d'éluat, l'opération est assez longue. La fig. 5

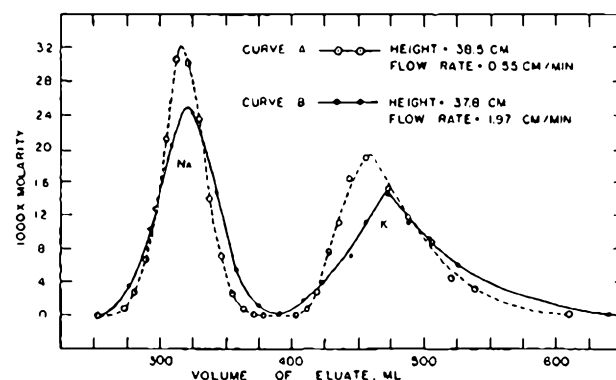


Fig. 5

représente les courbes d'élution obtenues lors de la séparation Na<sup>+</sup> - K<sup>+</sup>. BUSER<sup>57</sup> a montré que la séparation est plus nette et plus rapide si on utilise l'acide uramildiacétique comme éluant; en milieu alcalin, cette substance complexe les ions sodium, tandis que les ions potassium ne sont pas complexés.

La séparation des terres rares par chromatographie d'échange d'ions a fait l'objet d'un grand nombre de travaux<sup>58</sup>. Comme éluant, on utilise une solution d'acide citrique ou d'acide éthylènediamine-tétraacétique de pH déterminé. La méthode a joué un rôle important

<sup>41</sup> J. C. WINTERS et R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 460.

<sup>42</sup> R. KUNIN et F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1265.

<sup>43</sup> Association of Vitamin Chemists, *Methods of Vitamin Assay*, New York 1951.

<sup>44</sup> H. M. DOERY, E. C. MASON et D. E. WEISS, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1038.

<sup>45</sup> G. A. LO GRIPPO, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 74 (1950) 208.

<sup>46</sup> J. C. WHITEHORN, *J. Biol. Chem.* 56 (1923) 751.

<sup>47</sup> P. ex.: F. W. OBERST, *J. Lab. Clin. Med.* 24 (1938) 318.

<sup>48</sup> J. C. WINTERS et R. KUNIN, *Drug and Allied Industries*, juillet 1950; N. APPELZWEIG et S. R. RONZONE, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 576.

<sup>49</sup> P. ex.: G. BRUNISHOLZ et A. GERMANO, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 242.

<sup>50</sup> R. A. GLENN et al., *Anal. Chem.* 24 (1952) 1138.

<sup>51</sup> B. DRAKE, *Anal. Chim. Acta* 3 (1949) 452.

<sup>52</sup> R. WICKBOLD, *Z. anal. Chem.* 132 (1951) 401.

<sup>53</sup> S. M. PATRIDGE et R. G. WESTALL, *Biochem. J.* 44 (1949) 418.

<sup>54</sup> M. HONDA et H. TADANO, *Japan Analyst* 2 (1953) 451.

<sup>55</sup> B. H. KETELLE et G. E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2800.

<sup>56</sup> J. BEUKENKAMP, R. C. SWEET et W. RIEMAN, *Anal. Chem.* 24 (1952) 952.

<sup>57</sup> W. BUSER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1635.

<sup>58</sup> SYMPOSIUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2769-2849.

dans l'étude et la séparation des produits de fission de l'uranium. Les résultats obtenus, spécialement sur de petites quantités (ordre du mg), sont très remarquables<sup>59</sup>. Plusieurs auteurs ont également étudié l'adaptation de la méthode à la séparation préparative des terres rares<sup>60</sup>.

Parmi les applications de la chromatographie d'échange d'ions en chimie organique, mentionnons l'importante méthode de STEIN et MOORE<sup>61</sup> pour la séparation des acides aminés. La fig. 6 montre les courbes d'élution obtenus par ces auteurs.

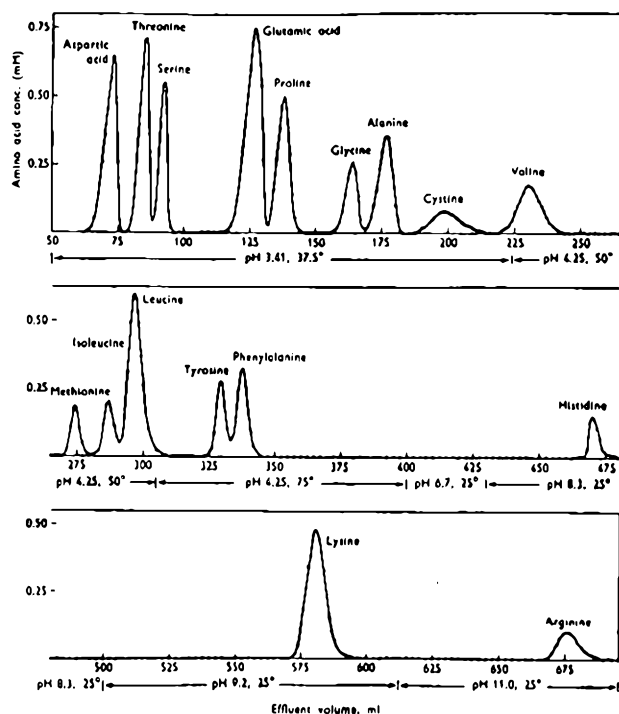


Fig. 6

## 2. Catalyses

Un nombre considérable de réactions en phase liquide sont catalysées par des ions  $H^+$ ,  $OH^-$  ou d'autres encore. Les ions catalyseurs peuvent être introduits dans le système de réaction sous forme d'échangeurs d'ions au lieu d'électrolytes solubles. Les réactions catalysées se déroulent principalement dans les interstices de l'échangeur. Aucun échange d'ions n'ayant lieu, les résines ne doivent pas être régénérées.

<sup>59</sup> B. KETELLE et G. E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2800.

<sup>60</sup> F. H. SPEDDING et G. E. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 856; R. VICKERY, *J. Chem. Soc.* 1952, 4357; F. H. SPEDDING, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2557.

<sup>61</sup> W. H. STEIN et S. MOORE, *J. Biol. Chem.* 192 (1951) 663.

Le pouvoir catalytique d'une résine échangeuse d'ions dépend principalement du nombre des groupes actifs, donc de sa capacité d'échange. Cependant, seuls les groupes ionisés sont efficaces. Pour une réaction catalysée par des ions  $H^+$  p. ex., un échangeur carboxylique est, à capacité égale, beaucoup moins efficace qu'un échangeur sulfonique, de même que l'acide acétique est moins actif que l'acide sulfurique.

On peut effectuer les réactions de catalyse par échangeur d'ions d'une manière discontinue (procédé *batch* ou continu (procédé à colonne). On peut opérer à chaud et sous pression à condition d'utiliser une résine suffisamment stable.

## 21. Applications

Des échangeurs d'ions saturés d'ions  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Hg^{++}$ ,  $CN^-$  ou d'ions acétate ont été utilisés avec succès pour la catalyse de nombreuses réactions (saponifications et hydrolyses, condensations, additions, déshydratations, alcoolyses, transestérifications, transpositions, etc.). La méthode présente le grand avantage que le catalyseur peut être séparé très facilement des produits de réaction. D'autre part, les rendements sont souvent plus élevés et les produits finaux plus purs que ceux obtenus par le procédé classique. Ainsi, l'hydrolyse des protéines (caséine p. ex.) se fait sans formation d'acides humiques<sup>62</sup>; de nombreuses condensations avec des aldéhydes peuvent être effectuées sans formation de produits secondaires résineux<sup>63</sup>. Il est également possible d'obtenir des réactions sélectives. DEUEL<sup>64</sup> p. ex. a montré qu'il est possible d'hydrolyser le maltose en présence de glycogène en utilisant un échangeur à degré de réticulation élevé; les macromolécules ne peuvent pas pénétrer dans les interstices très étroits d'une telle résine, et le glycogène n'est pratiquement pas attaqué.

Parmi les procédés industriels réalisés à l'aide d'échangeurs d'ions, mentionnons l'inversion du saccharose<sup>65</sup>, ainsi que la fabrication de l'acétate d'éthyle et de nombreux autres esters<sup>66</sup>. Ces procédés donnent, avec d'excellents rendements, des produits de grande pureté et présentent de nombreux avantages technologiques (corrosion amoindrie, opération en continu, contrôle aisé, etc.).

<sup>62</sup> C. E. UNDERWOOD et F. E. DEATHERAGE, *Science* (New York) 115 (1952) 95.

<sup>63</sup> P. MASTACCI, Z. ZAFIRIADIS, G. DURR, A. FLOCH et G. LAGRANGE, *Bull. Soc. Chim. France* 1953, 693.

<sup>64</sup> H. DEUEL, J. SOLMS, L. ANYAS-WEISZ et G. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1849.

<sup>65</sup> I. G. Farbenindustrie, DBP 882091 (1942).

<sup>66</sup> Voir F. HELFFERICH, cf. 9.