
Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Photolyse von 9,10-Äthanoanthracen-11-on (I) *

Summary

The photochemically induced transformation of the ketone I to Anthracene (II) and Dianthracene (III) is described.

Zyklische Ketone sind verschiedenen photochemisch ausgelösten Reaktionen zugänglich¹. In diesem Zusammenhang wurde das Verhalten von 9,10-Äthanoanthracen-11-on (I)^{2,3} untersucht. Als Strahlenquelle diente ein wassergekühlter Quecksilber-Hochdruckbren-

ner Q 81⁴ (maximale Lichtemission bei 366 nm). In ätherischer oder benzolischer Lösung und Stickstoffatmosphäre fiel im Laufe der Bestrahlung ein kristalli-

* Eingegangen am 9. März 1971.

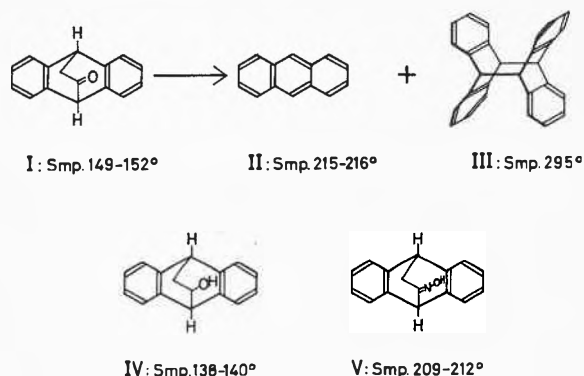
¹ Vgl. zusammenfassende Darstellung: R. SRINIVASAN, *Advances Photochem. I* (1963) 83.

² J. V. HALLUM, University Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Publ. No. 4065, *Diss. Abstr. 12* (1952) 650; *Chem. Abstr. 47* (1953) 8059 h.

³ S. WAWZONEK und J. V. HALLUM, *J. Org. Chem. 18* (1953) 288.

⁴ Herstellerfirma: Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau.

siertes Produkt aus, das sich als Dianthracen (III) erwies. Die Mutterlauge wurde mit dem Reagens von GIRARD und SANDULESCO⁵ in ketonische und nicht-ketonische Anteile zerlegt. Aus der Keton-Fraktion ließ sich das Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Die mit dem Reagens nicht in Reaktion getretene Fraktion lieferte Anthracen (II). Nach 8stündiger Bestrahlung waren die Ausbeuten wie folgt: 49,3% unverändertes Ausgangsmaterial, 3,6% II und 18,4% III. (In den Zahlen sind die Kristallisationsmutterlauge nicht berücksichtigt.) Da Anthracen unter der Wirkung von UV-Licht in Dianthracen übergeht, ist anzunehmen, daß der photolytische Zerfall von I primär zu Anthracen führt, das anschließend zu III dimerisiert wird. Eine Verbindung, welche die beiden Brücken-C-Atome enthält, konnte aus den Photolyseprodukten nicht gefaßt werden.



Sowohl der Alkohol IV als auch das Oxim V blieben unter den beschriebenen Bedingungen der Bestrahlung unverändert.

U. STAUSS, H. P. HÄRTER und O. SCHINDLER
Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

⁵ A. GIRARD und G. SANDULESCO, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 1095.

Die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate*

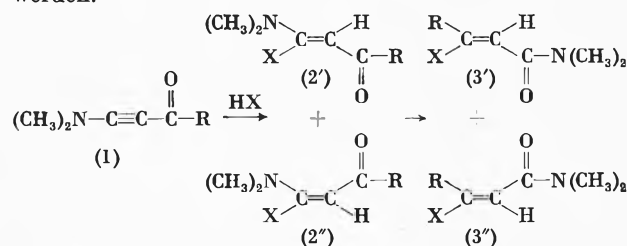
Summary

The addition of proton acids as HF, HCl, HBr and HOAc to acetylenes of the type $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{R}$ (1) yields, after rearrangement of the very instable primary adducts (2), the β -substituted acrylamides (3). The rate of the rearrangement depends both on the nature of the halogen and the carbonyl substituent R: It increases in the series $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} \cong \text{OAc}$ and decreases in the series $\text{R}=\text{H} > \text{CH}_3 \gg \text{OCH}_3$. The rearrangement is catalysed by traces of acid.

Einleitung

Acetylene mit Elektronendonator- (Push-) und Elektronenakzeptorgruppen (Pull-Gruppen)^{3,4} des Typs (1) sind sehr reaktive Verbindungen, die sich mit zahlreichen Elektrophilen, Nucleophilen und Cycloadditionspartnern umsetzen⁵. So addiert 3-Dimethylaminopropinal (1a) bei -20° HCl oder Eisessig in exothermer Reaktion, wobei (2a, X = Cl) spektroskopisch nachgewiesen werden kann, doch lagern sich die Addukte (2) bei Raumtemperatur in die Säureamide (3) um^{1,5,6}.

Analog erhält man beim Erhitzen von 3-Methoxy-3-dimethylamino-prop-2-en-1-al (2a, X = OCH₃) den isomeren *trans*-3-Dimethylamino-acrylsäuremethylester. Im folgenden sollen Untersuchungen über die Addition von Säuren an die Acetylene (1) sowie die Umlagerung der dabei gewonnenen Addukte (2) kurz mitgeteilt werden.



(a) R = H, (b) R = CH₃, (c) R = OCH₃

Addition von Säuren an die Acetylene (1)

Die Acetylene (1a), (1b) und (1c) addieren Säuren wie HF, HCl, HBr und HOAc unter schonenden Bedingungen (-30 bis 0°), wobei die Addukte (2) mit guter Ausbeute gebildet werden (vgl. Tabelle 1). Die Reaktionsfähigkeit der Acetylene sinkt in der Reihe (1a) \gg (1b) $>$ (1c): So setzen sich (1a) und (1b) mit HF um, während im Falle von (1c) kein definiertes Additionsprodukt nachgewiesen werden kann.

Die Konfiguration der HF-Addukte wird durch die NMR-Spektren bewiesen, da sich die Kopplungskonstanten von Fluor mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen Vinylprotonen deutlich unterscheiden: Im NMR-Spektrum von (2'a, X = F) (Abb. 1) wird das Signal des Vinyl-

* Eingegangen am 15. März 1971. 2. Mitteilung^{1,2}.

¹ I. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 7 (1968) 460.

² Wir danken Herrn Prof. Dr. K. HAFNER für die Erlaubnis, die Untersuchungen über die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate in Bern weiterzuführen.

³ K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 7 (1968) 459.

⁴ Weitere Synthesen vgl. R. GOMPPER und G. SEYBOLD, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; M. E. KÜHNE und P. J. SHEERAN, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4406; T. SASAKI und A. KOJIMA, *J. Chem. Soc.* 1970, 476.

⁵ H. J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.

⁶ Eine analoge Umlagerung wurde auch bei der Umsetzung von N-Alkyl-5-phenyl-isoxazoliumsalzen mit Natriumacetat beobachtet: R. B. WOODWARD und R. A. OLOFSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1007; *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 415.

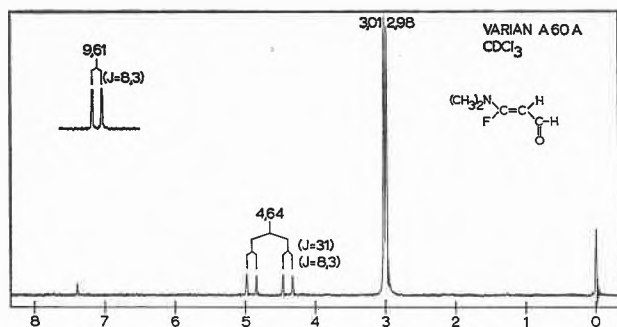


Abb. 1. NMR-Spektrum von 3-Fluor-3-dimethylamino-acrolein (2'a, X = F)

protons durch den Fluorkern in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 31 Hz aufgespalten, was nur mit einer *trans*-Stellung der beiden Kerne zu vereinbaren ist. Infolge der zusätzlichen Aufspaltung durch das Aldehyd-Proton resultieren die beiden Dublette mit

Zentrum bei 4,64 ppm. NMR-spektroskopische Untersuchungen der bei -20° gewonnenen Verbindungen ergeben keine Anhaltspunkte für das Auftreten von *cis*-Addukten.

3-Chlor-3-dimethylamino-acrylderivate entstehen in praktisch quantitativer Reaktion beim Umsatz der Acetylene (1) mit einer Lösung von HCl in absolutem Tetrahydrofuran bei 0° . Die Verbindungen lassen sich durch Tieftemperaturkristallisation reinigen und sind in Lösung nur in Gegenwart von wenig Acetylen (1), das Säurespuren abfängt, ein bis zwei Tage (2a, X = Cl; 2b, X = Cl) bzw. einige Stunden (2c, X = Cl) haltbar.

Noch erheblich reaktiver sind die durch Addition von HBr bzw. Essigsäure an die Acetylene (1) entstehenden 3-Brom-3-dimethylaminoacrylderivate bzw. 3-Acetoxy-3-dimethylamino-acrylderivate (2): In beiden Fällen können nur die Addukte (2c) nachgewiesen (X = Br) bzw. isoliert werden (X = OAc), während sich die aus den Acetylenen (1a) und (1b) gewonnenen Verbindun-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Addukte (2) von Säuren HX an die Acetylene (1)

Verbindung	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm); ϵ	IR «Carbonylbereich» ν (cm^{-1})	NMR δ (ppm) (Lösungsmittel)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{F})=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ F O (2'a, X = F)	278; 31700	1619	$9,61/\text{D} (J=8,3)/1\text{H}$ $4,64/2\text{D} (J=31; J'=8,3)/1\text{H}$ $3,01/\text{S}$ $2,98/\text{S}$ } total 6 H (CDCl_3)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{F})=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ F O (2'b, X = F)	278; 17100	1720 1643 1601	$4,62/\text{D} (J=35)/1\text{H}$ $2,98/\text{S}$ $2,95/\text{S}$ $2,23/\text{S}$ $2,17/\text{S}$ } total 6 H } total 3 H (CDCl_3)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}-\text{H}$ O (2a, X = Cl)	297	1651 1597	$9,55/\text{D} (J=7)/1\text{H}$ $5,14/\text{D} (J=7)/1\text{H}$ $3,16/\text{S}/6\text{H}$ } total 1 H (CCl_4)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ O (2b, X = Cl) <i>cis-trans</i> -Gemisch	298	1663 1638	$5,30/\text{S}$ $5,20/\text{S}$ $3,08/\text{S}$ $3,07/\text{S}$ $2,05/\text{S}$ $1,98/\text{S}$ } total 1 H } total 6 H } total 3 H (CCl_4)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}-\text{OCH}_3$ O (2c, X = Cl) <i>cis-trans</i> -Gemisch	280	1749 1666	$4,88/\text{S}$ $4,76/\text{S}$ $3,56/\text{S}/3\text{H}$ $3,04/\text{S}/6\text{H}$ } total 1 H (CCl_4)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}-\text{C}-\text{OCH}_3$ O (2c, X = Br) <i>cis-trans</i> -Gemisch			$5,20/\text{S}$ $4,95/\text{S}$ $3,58/\text{S}/3\text{H}$ $3,09/\text{S}$ $3,02/\text{S}$ } total 1 H } total 6 H (CCl_4)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{AcO})=\text{CH}-\text{C}-\text{OCH}_3$ O (2c, X = OAc)	274	1788 1702 1667 1618	$4,33/\text{S}/1\text{H}$ $3,53/\text{S}/3\text{H}$ $2,90/\text{S}/6\text{H}$ $2,29/\text{S}/3\text{H}$ } total 1 H } total 6 H (CCl_4)

Tabelle 2. Übersicht über die Addition von Säuren HX an die Acetylene (1) sowie die Umlagerung substituierter 3-Dimethylaminoacrylderivate (2)

(1)	HX	(2')	(2'')	Ausbeute (2) %	(3')	(3'')	Ausbeute ⁹ (3) %
(a) R = H	HF	100	: 0	65	—	—	—
(b) R = CH ₃	HF	100	: 0	61	—	—	—
(c) R = OCH ₃	HF	keine definierte Addition		—	—	—	—
(a) R = H	HCl	1 Isomer		> 80	0	: 100	80
(b) R = CH ₃	HCl	2 Isomere 65 : 35		> 80	2 Isomere 65 : 35		68
(c) R = OCH ₃	HCl	2 Isomere 83 : 17		> 70	—	—	—
(a) R = H	HBr	nicht isolierbar		—	0	: 100	25
(b) R = CH ₃	HBr	nicht isolierbar		—	2 Isomere 62 : 38		15
(c) R = OCH ₃	HBr	2 Isomere 68 : 32		> 70	—	—	—
(a) R = H	HOAc	nicht nachweisbar		—	100	: 0	81
(b) R = CH ₃	HOAc	nicht nachweisbar		—	1 Isomer		95
(c) R = OCH ₃	HOAc	ein Isomer		> 80	—	—	—

gen selbst bei -20° sehr rasch zu Säureamiden (3) umlagern.

Die Konfiguration der durch Addition von HCl, HBr und HOAc an die Acetylene (1) gewonnenen Addukte (2) (vgl. Tabelle 1) kann bisher auf Grund der spektroskopischen Befunde nicht eindeutig abgeleitet werden⁷.

Umlagerung der Aminoacrylderivate (2)

3-Halogen- bzw. 3-Acetoxy-3-dimethylamino-acrylverbindungen (2) zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus: Die Umlagerung der Addukte von HCl und HOAc an die Acetylene (1a) und (1b) führt mit guter Ausbeute zu den Säureamiden (3a, X = Cl, OAc) und (3b, X = Cl, OAc), während die entsprechenden Bromderivate (3a, X = Br) und (3b, X = Br) nur mit mäßiger Ausbeute zugänglich sind. Die bisherigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Umlagerungstendenz der Acrylderivate (2) steigt qualitativ in der Reihe $F < Cl < Br \cong OAc$: Während die 3-Fluor-3-dimethylamino-acrylderivate (2'a, X = F) und (2'b, X = F) auch beim Erhitzen keine Umlagerung zu Säureamiden eingehen, können die entsprechenden Chlorverbindungen (2a, X = Cl) und (2b, X = Cl) bei schonendem Arbeiten isoliert werden, lagern sich aber bei Raumtemperatur leicht um. Dagegen sind die Addukte (2a) und (2b) von HBr oder Essigsäure nicht isolierbar.

⁷ Eine Bestimmung der Konfiguration der Addukte (2) sowie der Säureamide (3) mittels des Kern-Overhauser-Effekts ist geplant.

- Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist vom Substituenten R der Carbonylgruppe abhängig und sinkt in der Reihe (2a) \gg (2b) \gg (2c). Insbesondere gehen die Acrylsäuremethylester (2c) keine Umlagerung ein, sondern zersetzen sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur⁸.
- Die Umlagerung wird durch Säure katalysiert: So sind 3-Chlor-3-dimethylamino-acrolein (2a, X = Cl) und 4-Chlor-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (2b, X = Cl) in Gegenwart von wenig Acetylen (1) in Lösung einige Tage haltbar, lagern sich aber nach Entfernung des Acetylen oder bei Zugabe eines geringen HCl-Überschusses spontan um.
- Über den stereochemischen Verlauf der Umlagerung können keine endgültigen Aussagen gemacht werden, da eine sichere Bestimmung der Konfiguration der Addukte (2) und der Säureamide (3) noch aussteht⁷.

Mit dem weiteren Studium der Reaktion sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 233370) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER¹⁰ und A. NIEDERHAUSER
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

⁸ Auf Grund der NMR-Spektren entstehen komplexe Produktgemische, die nicht untersucht wurden.

⁹ Von allen beschriebenen 3-Halogen-N,N-dimethyl-acrylamiden bzw. 3-Acetoxy-N,N-dimethyl-acrylamiden (3) wurden korrekte Analysendaten erhalten.

¹⁰ Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9a, 3000 Bern 9.

Etude de la séparation rapide de traces métalliques sur le verre sodocalcique

Summary

We propose for the rapid separation of metal traces, the use of soda lime glass. The basis of the separation and the optimum conditions are described. It is possible to separate by a static method (Batch method) the elements such as K^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} as well as Na^+ and Ca^{2+} on glass previously treated by a solution of $LiOH$. The exchange capacity is of the order of 10^{-3} meq/g.

Introduction

L'analyse chimique de traces de métaux exige des moyens de séparation toujours plus rapides tout en permettant une préconcentration de ces traces. Aussi, avons nous envisagé l'étude de l'emploi du verre sodocalcique en poudre comme agent de séparation, par une méthode statique («Batch method»), car il pouvait répondre à ces exigences.

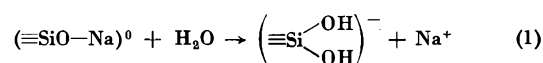
En effet, très anciennement déjà des composés semblables, naturels du type silico-aluminates (zéolites) ou plus récemment artificiel du type gel de silice (xérogel), ont été reconnus comme ayant des propriétés adsorbantes ou échangeuses d'ions vis-à-vis des éléments, de composés minéraux et organiques.

Le verre qui par définition est constitué principalement de silice polymérisée et présentant un réseau absent de symétrie, a beaucoup été étudié ces dernières années. Toutefois, en 1932 déjà, ZACHARIASEN¹ a démontré la présence indispensable d'une certaine quantité d'oxydes alcalins et alcalino-terreux pour assurer la stabilité thermodynamique du verre par leurs propriétés dépolymérisantes. En effet, ces oxydes appelés par la suite «network modifiers» (modificateurs de réseau cristallin) rompent, en cédant leur oxygène au squelette du verre, les liaisons entre un atome de Si et un atome de O et s'intègrent au réseau du verre. Cette action, dépolymérisante, entraîne un changement dans les propriétés physique et chimiques du verre dont l'une, plus spécialement décrite par ISARD², est à la base du mécanisme intéressant le fonctionnement de l'électrode de verre.

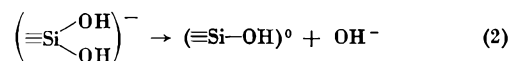
La présence constante de groupements OH à la surface des composés siliciques et notamment du verre, même à haute température, a été étudiée par divers auteurs par spectrométrie d'absorption IR³. De même, il a été démontré que l'existence de liaisons rompues sur cette surface est à l'origine de sa grande activité vis-à-vis de nombreux composés à l'état solide, liquide

ou gazeux^{4, 5, 6, 7, 8}. Notre attention c'est toutefois portée sur les solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels et ceci en relation avec la séparation plus spécialement des particules à propriétés cationiques. GREBENSHCHIKOV⁹ constata en 1937 qu'un film protecteur se forme à la surface du verre au contact de l'eau pure ou d'une solution acide. Les études de DUBROVSKII¹⁰ permirent d'émettre l'hypothèse de la formation de gel de silice. Cette hypothèse fut confirmée par ASOLO et DE LAJARTE¹¹ qui, après examen des spectres d'adsorption IR, montrèrent qu'une fibre de verre trempée dans l'acide chlorhydrique révèle une structure analogue à celle d'un gel de silice. Cette pellicule autoprotectrice bloque ainsi la réaction de dégradation. L'action de bases fortes sur la surface des verres est assez bien connue par ses effets corrosifs (dégradation du réseau du verre par rupture des liaisons Si-O).

WEYL¹² a observé qu'une plaquette de verre sodocalcique immergée dans l'eau présente instantanément un potentiel de surface négatif. Il explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de coordination du silicium des groupements ($\equiv Si-ONa$) de surface, qui passe de Si (IV) à Si (V) ou (VI). La réaction serait due à une attaque du verre par l'eau selon :



Cette réaction fut dénommée «dealcanisation» du verre. Les ions hydroxydes de surface joueraient un rôle important dans la mouillabilité du verre par les composés organiques et les électrolytes en se liant à tous les radicaux positifs. Cette hypothèse expliquerait les raisons pour lesquelles une eau pure, au contact d'un verre sodocalcique, voit son pH augmenter. En effet, si l'on admet que la réaction (1) est suivie de la réaction (2):



⁴ R.K. ILER, *The Colloid Chemistry of Silicates and Silica*, Cornell University Press, New York 1955.

⁵ J.M. FLORENCE et Coll., *J. Res. NBS* 45 (1950) 121.

⁶ S. ANDERSON et Coll., *Surface Sci.* 2 (1964) 252.

⁷ G. HOCHSTRASSER et Coll., *Helv. Physica Acta* 39 (1966) 189.

⁸ J. BEAUDOIN, Thèse ès-sciences physiques, Université de Paris (1966).

⁹ I.V. GREBENSHCHIKOV, *Theoretical Electrochemistry*, Leningrad University Press (1930), et *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk.* 1 (1937) 3.

¹⁰ V.A. DUBROVSKII et Coll., *Structure of Glass, Proceedings of the Third Conference of Glass State, Leningrad* (1959).

¹¹ J. ASOLO et Coll., *Sixth International Congress on Glass*, vol. I, Plenum Press, New York 1962.

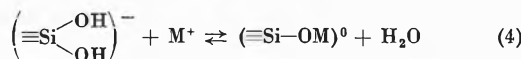
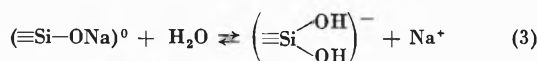
¹² A. WEYL et Coll., *The Constitution of Glasses*, vol. II, p. 1096, Ed. John Wiley, New York 1967.

¹ W.H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.

² J.O. ISARD, *Glass Electrodes for Hydrogen*, Ed. Dekker, New York 1967.

³ L.H. LITTLE, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, New York 1966.

la variation du pH serait donc une conséquence directe de l'attaque des groupements silicates de la surface par l'eau et formation de gel de silice. Si nous nous basons sur ces faits, nous pouvons émettre l'hypothèse que dans certaines conditions, le mécanisme de l'échange ionique sur verre se fait selon les réactions successives:



Dans ce travail, les conditions de l'échange ont été étudiées et appliquées à la séparation de divers éléments.

Résultats et interprétation

a) *Conditions expérimentales.* Les matériaux examinés sont les suivants: (A) verre sodocalcique ordinaire non boraté en poudre 0,08–0,1 mm de diamètre (SiO_2 73%, CaO 12%, Na_2O 14%, Al_2O_3 0,5%, MgO 0,5%); (B) verre au plomb du Centre de Verrieres d'Aubervilliers-France, en poudre 0,1 mm de diamètre (SiO_2 57,6%, PbO 18,5%, CaO 3,6%, BaO 1,7%, K_2O 8,5%, Na_2O 10,0%); (C) Silice «pro anal» Riedel de Haen en poudre diamètre 0,1–0,22 mm (SiO_2 96,3%, Al_2O_3 2,3%, Fe_2O_3 0,9%); (D) quartz «pro anal» Riedel de Haen en poudre 0,1 mm de diamètre (SiO_2 99,5%); (E) gel de silice Merck 0,1 mm de diamètre.

Parmi les différentes méthodes de mesure des surfaces, nous avons adopté la technique de HAUL et DUMBGENS¹³ en utilisant un appareil vendu sous le nom d'AREA-meter (Ströhlein et Co.). Les surfaces spécifiques obtenues ont été les suivantes: verre (A) 12,562 dm²/g; silice (C) 19,950 dm²/g; quartz (D) 19,692 dm²/g.

Le matériel de laboratoire est constitué autant que possible de polystyrène, matériau le moins contaminable selon EICHHOLZ¹⁴, WEST¹⁵ et DESPOTOVIC¹⁶. Ces manipulations nécessitant une agitation, une centrifugation et un comptage d'activité radiochimique ou une mesure du pH, nous avons utilisé l'appareillage suivant: agitateur Hubsahl 275; centrifugeuse Christ type V.J.1; échelle de comptage avec détecteur Tracerlab type P 20 C; analyseur Intertechnique S. A. 40; pH-mètre Metrohm E 322.

Le mode opératoire est le suivant: dans un tube en polystyrène de 20 ml, on introduit 10 ml de solution d'un ion métallique de concentration maximum 10⁻⁴M marqué par son traceur radioactif (en présence d'un tampon de pH si nécessaire) et 1 ou 2 g de l'«adsorbant» en poudre (verre, silice ou quartz). On agite pendant un temps déterminé puis on centrifuge, sépare les deux phases et lave l'adsorbant 1 fois avec la solution de base. La détermination du rendement de l'extraction peut se faire soit par mesure de la radioactivité de la phase solide soit par la mesure de la radioactivité résiduelle de la phase liquide.

b) Variation du pH de l'eau en présence de divers composés siliciés

Nous constatons que le verre (A) donne une réaction alcaline instantanée et invariable dans le temps. Cette

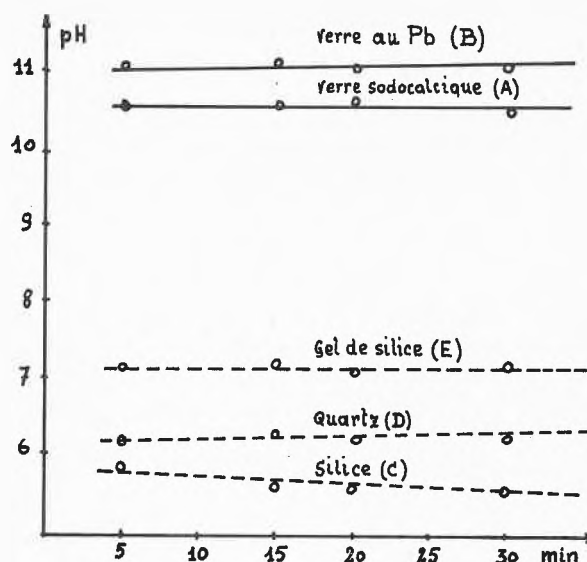
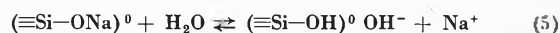


Fig. 1. Variation du pH de l'eau en présence de certains composés siliciés en fonction du temps

alcalinité s'avère être proportionnelle à la surface du verre, donc au nombre de sites actifs. Il faut remarquer que cette réaction alcaline (pH 10–11) est indépendante du sodium, puisqu'un verre au plomb (B) se comporte d'une manière tout à fait identique; elle est donc due aux groupements silicates uniquement car la silice (C), le quartz (D) et le gel de silice (E) qui en sont dépourvus ne modifient que peu l'équilibre ionique de l'eau (pH 6–7). Les réactions (1) et (2) (v. introduction), se trouvent donc justifiées par la réaction globale:



c) Variation du pH de l'eau en présence de verre sodocalcique et d'ions sodium

Si l'on introduit des masses croissantes d'ions Na⁺ dans une eau rendue alcaline par la présence de verre (A), nous rétablissons progressivement l'équilibre ionique de l'eau par la dissociation des groupements silanols et la libération des protons préalablement échangés contre les ions sodium du verre. En effet, C_{Na} = 10⁻⁶M (pH 9,8); C_{Na} = 10⁻⁵M (pH 9,8); C_{Na} = 10⁻⁴M (pH 9,6); C_{Na} = 10⁻³M (pH 9,5); C_{Na} = 10⁻²M (pH 8,5); C_{Na} = 10⁻¹M (pH 6,2). Ces faits confirment donc la réversibilité de la réaction (5).

d) Cinétique de l'échange d'ions zinc et d'ions cobalt sur verre sodocalcique (pH = 7,2)

Des essais préliminaires effectués sur des solutions tamponnées de Zn²⁺ 10⁻⁵M (100 ml + 10 g de verre en poudre de 0,5–1 mm de diamètre), nous ont permis de vérifier que le taux d'échange (E%) varie avec le pH ce qui est caractéristique des composés de ce type («échangeurs en milieu neutre»: permutites, zéolithes et autres).

¹³ R. HAUL et Coll., *Chem.-Ing.-Techn.* 32 (1960) 349, et *idem* 35 (1963) 586.

¹⁴ G. EICHHOLZ et Coll., *Anal. Chem.* 37 (1965) 863.

¹⁵ F. K. WEST et Coll., *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 112.

¹⁶ R. DESPOTOVIC et Coll., *Croatica Chem. Acta* 37 (1965) 209.

En effet: pH 1 (E% = 3,2); pH 3 (E% = 25,0); pH 5 (E% = 41,8); pH 7 (E% = 48,5); pH 9 (E% = 49,0). L'échange est donc gêné par un excès de protons. Cette compétition du proton avec certains cations adsorbables, constatée aussi par BELLONI¹⁷ et BENES¹⁸ trouve ici une confirmation.

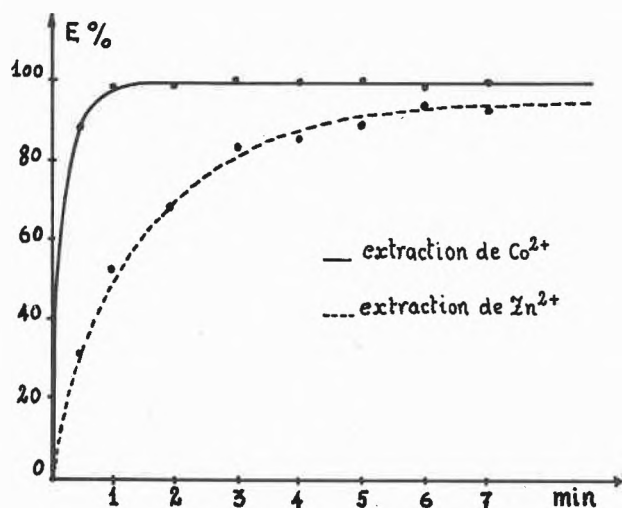


Fig. 2. Cinétique de l'échange du zinc et du cobalt sur le verre sodocalcique (A)

A la vue de ces faits, nous avons effectué une étude cinétique de l'échange de Zn²⁺ et Co²⁺ sur verre (A) à pH 7,2 (tampon PO₄H₂-PO₄H⁻): Nous constatons que pour 10 ml de solution (Zn²⁺ ou Co²⁺ 10⁻⁵M) en présence de 1 g de verre (A) l'affinité est en faveur du cobalt. L'ion Co²⁺, en ayant la même charge mais une masse atomique plus faible que Zn²⁺ devrait s'échanger moins bien que ce dernier (séquence de sélectivité des échangeurs d'ions). On peut toutefois admettre qu'en milieu aqueux très dilué Co²⁺ se présente sous une forme hydratée hexacoordonnée dont le volume ionique est supérieur à celui de la forme hydratée de Zn²⁺ qui n'est que tétracoordonnée. Nous pouvons donc formuler la réaction générale (6) découlant des réactions partielles (3) et (4) (v. introduction):



Nous avons vérifié ces faits pour de nombreux cations parmi lesquels nous citons: K⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ et Fe³⁺.

D'autre part, l'introduction dans la solution à l'équilibre de complexants forts et stables du cation Mⁿ⁺, provoque la dissociation des groupements ($\equiv\text{SiO}$)_nM et la remise en solution du cation Mⁿ⁺. C'est le cas typique d'une désorption. Il est évident que seuls les ligands négatifs (OH⁻, I⁻, CN⁻, C₂O₄²⁻, etc.) pourraient provoquer une désorption, car ils sont les seuls à pouvoir modifier la charge du cation en transformant celui-ci en particules neutres ou anioniques.

Le verre au plomb (B) se comporte d'une façon générale comme le verre sodocalcique (A). Par contre, le quartz (D) et la silice (C) ont une capacité d'échange négligeables dans ces conditions (la présence dans la silice de traces d'impureté peut engendrer néanmoins un nombre limité de sites réactionnels de surface).

e) Capacité d'échange du verre sodocalcique

Une série d'expériences nous ont permis de déterminer la capacité d'échange du verre sodocalcique envers quelques cations en milieu aqueux non tamponné. Les microbilles de verre utilisées présentaient un diamètre de 0,1 à 0,2 mm, soit une surface spécifique de 7,412 dm²/g. Les résultats ont été les suivants:

Na⁺ 7·10⁻⁵ méq/g; Ca²⁺ 7·10⁻⁵ méq/g; K⁺ 3·10⁻³ méq/g; Cs⁺ 4,5·10⁻³ méq/g.

Par contre, un verre sodocalcique traité à l'acide chlorhydrique puis à l'hydroxyde de lithium à 90°C présente, pour une même surface spécifique que celle considérée précédemment, les capacités d'échange suivantes: Na⁺ 4,0·10⁻³ méq/g; Ca²⁺ 4,5·10⁻³ méq/g; K⁺ 3,5·10⁻³ méq/g; Cs⁺ 5·10⁻³ méq/g.

Conclusion

Pour nous résumer, il faut constater que l'extraction et la concentration des ions métalliques, à l'état de traces en milieu aqueux, est possible au moyen de verre sodocalcique. Traité par une solution d'un acide fort, sa capacité d'échange devient négligeable (formation d'une couche de gel de silice). On peut «réactiver» le verre par un traitement au moyen d'une solution de NaOH. Par contre, traité par une solution de LiOH, il est possible d'échanger Na⁺ et Ca²⁺ ce qui n'est pas le cas pour un verre non traité. Plus de détails et des applications sont données ailleurs¹⁹.

N. LAKHOVA et W. HÆRDI

Institut de Chimie Analytique de l'Université,
Ecole de Chimie, 1211 Genève 5

¹⁷ J. BELLONI, Thèse ès-sciences physiques, Université de Paris (1961).

¹⁸ P. BENES et Coll., *Radiochim. Acta* 5 (1966) 100.

¹⁹ N. LAKHOVA, Thèse, Université de Genève, N° 1514 (1970).