

L'ÉTUDE DE L'ÉTAT IONIQUE RÉEL DE CERTAINS IONS MÉTALLIQUES DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES TRÈS DILUÉES. I. DETERMINATION DES CONSTANTES TOTALES DE STABILITE DANS LE CAS OU LES IONS METALLIQUES FORMENT UN SEUL COMPLEXE AVEC UN LIGAND DONNE

Marina Iliescu, C. Podina* et Cristina Mandravel

On a élaboré une méthode d'étude de l'état ionique réel des ions métallique dans des solutions aqueuses très diluées, à l'aide des traceurs radioactifs. Dans ce but on a déterminé les constantes totales de stabilité des complexes formés par les ions Zn^{2+} avec les acides tartrique, oxalique et lactique, en utilisant l'échange ionique. Ces constantes ont été ensuite utilisées pour calculer la fraction d'ions Zn^{2+} complexés dans les solutions en fonction de la concentration du complexant.

I. Introduction

On sait que dans des solutions très diluées, beaucoup de composés chimiques se comportent différemment par rapport à leur comportement dans des solutions ayant des concentrations ordinaires. Surtout les composés radioactifs, dont les concentrations sont presque toujours très très faibles, à part leur forme ionique habituelle, forment souvent des solutions colloïdales ou des complexes avec de divers agents complexants [1÷3]. Il est très important de connaître l'état réel des ions métalliques dans le système donné, surtout quand on étudie la pollution des eaux et leur dépollution pour protéger l'environnement [4÷6].

En présence des agents complexants dans le système, l'état réel d'un ion métallique est déterminé par les constantes de stabilité des complexes qui peuvent se former. Un ion métallique M peut former avec le complexant L (le ligand) plusieurs complexes ML_1, ML_2, \dots, ML_n .

La fraction α_i des ions métalliques se trouvant dans le complexe ML_i est donnée par le rapport de la concentration de ce complexe et la concentration totale de l'ion métallique dans le système se trouvant à l'équilibre:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \quad \text{où} \quad C_M = \sum_{i=0}^n [ML_i] = [M] + [ML_1] + \dots + [ML_n]$$

Les constantes totales de stabilité des complexes respectifs sont:

$$\beta_1 = \frac{[ML_1]}{[M] \cdot [L]}; \quad [ML_1] = \beta_1 [M] \cdot [L]$$

* Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Bd. Regina Elisabeta Nr.4-12, Bucarest, Roumanie

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}; \quad [ML_2] = \beta_2 [M] \cdot [L]^2$$

...

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}; \quad [ML_n] = \beta_n [M] \cdot [L]^n$$

Par conséquent, la fraction α_i des ions métalliques existants dans la forme complexe ML_i sera:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [M] \cdot [L]^i}{[M] + \beta_1 [M] \cdot [L] + \beta_2 [M] \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n [M] \cdot [L]^n} \quad (1)$$

Cette expression peut être simplifiée par $[M]$ et, en divisant le numérateur et le dénominateur par $[L]^i$, elle devient:

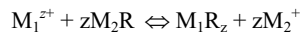
$$\alpha_i = \frac{\beta_i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [L]^{n-i}} \quad (2)$$

Donc, pour déterminer les fractions α_i des ions métalliques se trouvant dans les complexes ML_i , il suffit de connaître les constantes de stabilité de tous les complexes qui peuvent se former dans le système respectif et la concentration totale de l'agent complexant dans le même système. Par conséquent, pour déterminer les fractions α_i il faut déterminer d'abord les constantes totales de stabilité, β_i , pour tous les complexes qui peuvent se former dans le système avec le ligand respectif.

II. La méthode de détermination des constantes de stabilité

Dans ce travail nous allons considérer le cas le plus simple quand l'ion métallique forme pratiquement un seul complexe avec un certain ligand et nous allons utiliser la méthode de l'échange ionique avec de traceurs radioactifs [7,8].

En général, l'échange ionique sur un cationit peut s'écrire:



où M_2^+ est un ion monovalent positif (par exemple Na^+) qui existe avant l'échange dans l'échangeur d'ions (cationit). Le coefficient global de distribution P_0 , des ions $M_1^{z_1}$ entre le cationit et la solution, en absence du complexant dans la solution, est :

$$P_0 = \frac{[M_1R_z]_{\text{éch}}}{[M_1^{z_1}]_{\text{sol}}} \quad (3)$$

$[M_1R_z]_{\text{éché}}$ est la concentration d'équilibre des ions M_1^{z+} dans le cationit et $[M_1^{z+}]_{\text{sol}}$, la concentration des mêmes ions dans la solution qui se trouve en équilibre avec l'échangeur.

Lorsque dans la solution il y a un complexant L^{a-} (sous la forme d'un anion avec la charge négative "a-") une partie des ions M_1^{z+} dans la solution forment le complexe $M_1L_n^{z-na}$ et, par conséquent la concentration totale des ions métalliques dans la solution devient: $C_M = [M_1^{z+}] + [M_1L_n^{z-na}]$. Le coefficient global P de distribution des ions métalliques entre l'échangeur et la solution est:

$$P = \frac{[M_1R_z]_{\text{éché}}}{[M_1^{z+}]_{\text{sol}} + [M_1L_n^{z-na}]_{\text{sol}}} \quad (4)$$

La constante totale de stabilité du complexe a l'expression:

$$\beta_n = \frac{[M_1L_n^{z-na}]_{\text{sol}}}{[M_1^{z+}]_{\text{sol}} [L^{a-}]_{\text{sol}}^n} \quad (5)$$

En faisant le rapport des expressions (3) et (4) on obtient:

$$\frac{P_0}{P} = \frac{[M_1R_z]_{\text{éché}} \cdot [M_1^{z+}]_{\text{sol}} + [M_1L_n^{z-na}]_{\text{sol}}}{[M_1^{z+}]_{\text{sol}} [M_1R_z]_{\text{éché}}} = 1 + \frac{[M_1L_n^{z-na}]_{\text{sol}}}{[M_1^{z+}]_{\text{sol}}}$$

qui peut s'écrire: $\frac{[M_1L_n^{z-na}]_{\text{sol}}}{[M_1^{z+}]_{\text{sol}}} = \frac{P_0}{P} - 1$.

Tenant compte de (5) on a:
$$\beta_n = \frac{\frac{P_0}{P} - 1}{[L^{a-}]_{\text{sol}}^n} \quad (6)$$

La forme logarithmique de cette expression est beaucoup plus convenable pour déterminer la constante de stabilité β_n :

$$\log\left(\frac{P_0}{P} - 1\right) = \log\beta_n + n \log[L^{a-}]_{\text{sol}} \quad (7)$$

Dans ce but on détermine le coefficient global P_0 de distribution des ions étudiés entre le cationit et la solution en absence du complexant et le coefficient P à des concentrations variables du complexant dans la solution.

La dépendance linéaire de $\log(P_0/P-1)$ en fonction de $\log[L^{a-}]_{\text{sol}}$ a la pente égale à n et l'ordonné à l'origine égale à $\log\beta_n$.

Cette méthode est très avantageuse dans le cas où on utilise les isotopes radioactifs dont les concentrations sont extrêmement faibles. Dans ce cas la composition chimique de la solution et de l'échangeur d'ions pratiquement ne change pas. Les quantités de complexant qui sont consommées pour complexer les ions radioactifs sont de loin beaucoup plus faibles par rapport à celles introduites dans la solution et les concentrations du complexant à l'équilibre sont pratiquement égales à celles introduites dans la solution.

Cela simplifie beaucoup les calculs et confère à la méthode une bonne précision.

III. Partie Expérimentale

On a déterminé les coefficients de distribution des ions Zn^{2+} entre le cationit VIONIT-CS2 et une solution aqueuse en présence et en absence des complexants : acide tartrique, acide oxalique et acide lactique. On a utilisé le zinc radioactif dans la forme chimique $^{65}ZnCl_2$ en quantités traceuses. L'isotope ^{65}Zn a été obtenu de l'Institut IFIN - HH de Bucarest – Magurele. Le cationit Vionit – CS2 a été purifié par des lavages alternatifs avec des solutions de HCl, de l'eau distillée et de solutions de NaOH. Finalement le cationit a été obtenu dans la forme Na^+ . Pour diminuer l'adsorption du zinc radioactif sur le verre, toute la vaisselle utilisée dans les expériences a été mentenue au préalable dans une solution inactive de $ZnCl_2$ 0,2M pour deux heures et, en suite, bien lavée avec de l'eau distillée. Les solutions utilisées ont été préparées à une force ionique constante ($\mu = 0,16$) et $pH = 7,0 \div 7,2$. Dans ces conditions on peut considérer la concentration du ligand égale à la concentration de l'acide complexant utilisé.

On a préparé 7 solutions avec la même radioactivité (la même quantité de $^{65}ZnCl_2$) et des quantités différentes d'acide complexant, pour chaque de trois acides utilisés. Dans chaque solution on a ajouté quelques gouttes de NaOH 0,1M pour porter le pH à la valeur de $7,0 \div 7,2$.

La solution 1 a été utilisée pour mesurer l'activité I_0 de chaque solution en absence du cationit. De chaque des solutions numérotées de 2 à 7, on a pris 40 mL qui ont été transférés dans six fioles coniques à 100 mL dans lesquelles on a mis au préalable des quantités exactement pesées (environ 0,15g) de cationit VIONIT-CS2. Pour réaliser l'équilibre d'échange ionique les fioles ont été mises dans un thermostat à 25°C pour six heures et, de temps en temps, environ chaque 10 minutes, on les a bien agitées.

En suite, de chaque fiole on a pris trois essais à 1 mL dont la radioactivité a été mesurée à l'aide d'un gamma-spectromètre monocanal et on a considéré la valeur moyenne de ces trois essais comme l'activité I de la solution respective. Les coefficients de distribution des ions $^{65}Zn^{2+}$ ont été calculés avec la relation :

$$P = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{V}{m}$$

où V est le volume de la solution (40 mL) et m la quantité (g) de cationit en équilibre avec cette solution.

IV. Résultats et Discussion

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 1-3 pour les trois acides complexants utilisés.

Tableau 1. La constante totale de stabilité du complexe des ions Zn^{2+} avec l'acide tartrique

Solution	m (g)	V (mL)	I_0 (imp/min. mL)	I (imp/min. mL)	P_0 (P)	[Tartr.] 10^4 (mol/L)	log [Tartr]	log ($P_0/P-1$)
2	0.1459	40	55167	7451	1754	0	–	–
3	0.1527	40	55167	7832	1583	2.5	-3.6021	-0.9665
4	0.1515	40	55167	10784	1087	12.5	-2.9031	-0.2121
5	0.1594	40	55167	13142	802	25.0	-2.6021	0.0745
6	0.1605	40	55167	27360	253	125.0	-1.9031	0.7733
7	0.1555	40	55167	36411	132	250.0	-1.6021	1.0895

$Y = A + BX$ avec: $Y = \log (P_0/P-1)$; $X = \log [\text{Tartr}]$; $A = \log \beta_n$; $B = n$

$A = 2.72619$; $B = 1.02059$; $r = 0.99981$; $SD = 0.0183$.

Tableau 2. La constante totale de stabilité du complexe des ions Zn^{2+} avec l'acide oxalique

Solution	m (g)	V (mL)	I_0 (imp/min. mL)	I (imp/min. mL)	$P_0(P)$	[Oxal] 10^5 (mol/L)	log [Oxal]	log ($P_0/P-1$)
2	0.1537	40	56284	7283	1754	0	–	–
3	0.1481	40	56284	19687	502	2.5	-4.6021	0.3969
4	0.1521	40	56284	37814	128	12.5	-3.9031	1.1039
5	0.1506	40	56284	44695	69	25.0	-3.6021	1.3878
6	0.1544	40	56284	53536	13	125.0	-2.9031	2.1269
7	0.1493	40	56284	54821	7	250.0	-2.6021	2.3972

$Y = A + BX$ avec: $Y = \log (P_0/P-1)$; $X = \log [\text{Oxal}]$; $A = \log \beta_n$; $B = n$

$A = 5.02889$; $B = 1.00678$; $r = 0.99984$; $SD = 0.01643$.

Tableau 3. La constante totale de stabilité du complexe des ions Zn^{2+} avec l'acide lactique

Solution	m (g)	V (mL)	I_0 (imp/min. mL)	I (imp/min. mL)	$P_0(P)$	[Lact] 10^5 (mol/L)	log [Lact]	log ($P_0/P-1$)
2	0,1533	40	53285	6892	1754	0	–	–
3	0,1518	40	53285	7206	1685	2.5	-4,6021	-1,3873
4	0,1486	40	53285	12761	855	12.5	-3,9031	0,0218
5	0,1522	40	53285	22248	367	25.0	-3,6021	0,5774
6	0,1490	40	53285	49788	19	125.0	-2,9031	1,9605
7	0,1535	40	53285	52465	4	250.0	-2,6021	2,6410

$Y = A + BX$ avec: $Y = \log (P_0/P-1)$; $X = \log [\text{Lact}]$; $A = \log \beta_n$; $B = n$

$A = 7.79939$; $B = 1.99768$; $r = 0.99976$; $SD = 0.0376$.

Pour obtenir une meilleure précision, la valeur de P_0 a été considérée la moyenne des valeurs obtenues dans les trois séries d'expériences.

En utilisant un programme de régression linéaire on a déterminé les paramètres A et B de l'équation $Y = A + BX$ dans laquelle $Y = \log(P_0/P-1)$ et $X = \log [\text{Lact}]$. Ces valeurs sont présentées au-dessous de chaque des trois tableaux contenant les données expérimentales.

Les paramètres A ont permis d'obtenir la constante totale de stabilité β_n de chaque complexe formé par les ions Zn^{2+} avec les acides utilisés comme agent complexant, et les paramètres B représentent le rapport molaire de combinaison de l'ion Zn^{2+} avec l'acide complexant respectif. Ces valeurs sont portées dans le tableau 4.

Tableau 4. Les constantes de stabilité β et les rapports molaires de combinaison pour les complexes formés par les ions Zn^{2+} avec les acides tartrique, oxalique et lactique

Acide complexant	Rapport molaire de combinaison	Constante totale de stabilité obtenue β_n	$p\beta_n$	$p\beta_n$ déterminé par d'autre méthode
Acide tartrique	1	$(5,32 \pm 0,37) \cdot 10^2$	2,73	2,68
Acide oxalique	1	$(1,07 \pm 0,09) \cdot 10^5$	5,03	5,00
Acide lactique	2	$(6,30 \pm 1,24) \cdot 10^7$	7,80	–

Les valeurs des constantes de stabilité obtenues par la méthode utilisée sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature et mesurées par d'autres méthodes pour la même force ionique [9]. Les coefficients de corrélation r sont supérieurs à 0,999 dans tous les trois séries d'expériences. Cela signifie que dans tous les cas étudiés se forment pratiquement seulement les complexes correspondants aux rapports molaires de combinaison portés dans le tableau 4. Des autres complexes qui, en principe, peuvent se former avec le complexant respectif, résultent dans des quantités négligeables.

Les constantes de stabilité donnent la possibilité d'estimer les fractions α des ions Zn^{2+} qui sont complexés en fonction de la concentration du complexant [L] et la concentration du complexant nécessaire pour avoir une certaine fraction α des ions Zn^{2+} complexés dans la solution contenant le complexant respectif.

Tenant compte de l'équation (2), dans le cas où $n=1$ c'est à dire résulte un seul complexe avec la constante totale de stabilité β_1 on obtient:

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 [\text{L}]}{1 + \beta_1 [\text{L}]} \text{ ou } [\text{L}] = \frac{\alpha_1}{\beta_1 (1 - \alpha_1)}$$

Dans le cas où $n=2$ (avec le complexant acide lactique) on obtient:

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2 [\text{L}]^2}{1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2} \approx \frac{\beta_2 [\text{L}]^2}{1 + \beta_2 [\text{L}]^2} \text{ parce que } \beta_1 \approx 0,$$

$$\text{d'où: } [\text{L}] = \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2 (1 - \alpha_2)} \right)^{1/2}.$$

Dans le tableau 5 on a porté quelques valeurs de [L] nécessaires pour obtenir une certaine fraction α_1 (%) de la concentration totale des ions Zn^{2+} complexé dans la solution.

Tableau 5. Les fractions α (%) des ions Zn^{2+} complexés a des concentrations différentes du complexant dans la solution.

[L] \ α (%)	[Tartr] · 10 ⁴ (mol / L)	[Oxal] · 10 ⁴ (mol / L)	[Lact] · 10 ⁴ (mol / L)
10	2.1	0.01	0.42
25	6.3	0.03	0.72
50	18.8	0.09	1.26
75	56.4	0.28	2.18
90	208.9	0.84	3.78
95	357.1	1.78	5.49
99	1861	9.25	12.50

Ces données montrent que plus est stable le complexe (la valeur de β est plus élevée) plus la concentration du complexant a une influence plus faible sur la fraction des ions Zn^{2+} complexés dans la solution. Dans le cas du complexant acide tartrique ($\beta=5,32 \cdot 10^2$) pour augmenter la valeur de α de 10% a 99% il faut augmenter mille fois la concentration du complexant, tandis que dans le cas de l'acide lactique il suffit une augmentation de la concentration du complexant de 30 fois seulement pour avoir la même variation de α , de 10% à 99%.

BIBLIOGRAPHIE

1. Nesmeyanov An. N. (1974) **Radiochemistry**, Mir Publishers, Moscow, 586 – 629.
2. Podină C. (1997) **Radiochimie**, Ed. Universității din București, 189 – 227.
3. Tamura, H., Katayama, M. & Furuichi, R. (1996) *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1198 – 1204.
4. Podină C. & Chiosa V. (1997) *Analele Univ. București*, **VI**, 113 – 116.
5. Buesseler, K.O. (1991) *Nature* **353**, 420 – 423.
6. Wei. C. L. & Murray, J. W. (1992) *Limnol. Oceanogr.* **37**, 296 – 314.
7. Nesmeyanov An. N. (1984) **A Guide to Practical Radiochemistry**, vol. II, Mir Publishers Moscow, 371 - 384.
8. Cecal, A. et Hatnean, L. (1983) *Rev. Chimie*, **34**, 916 – 919.
9. Lurie, I. I., **Spavocinik po Analiticeskoi Khimii** (1982), Goskhimizdat, Moscva, 189 – 197.