

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

CONSTANTES DE PROTONATION ET DE COMPLEXATION DE L'ACIDE 1-HYDROXYETHANE-1,1'-DIPHOSPHONIQUE (HEDP) VIS-A-VIS DE CATIONS DIVALENTS: ETUDE DE COMPLEXES PEU SOLUBLES DE HEDP AVEC Pb (II) ET Cd (II)

Véronique Deluchat^a; Bernard Serpaud^a; Claude Caullet^a; Jean-Claude Bollinger^b

^a Laboratoire de Génie Chimique-Traitement des Eaux et des Déchets, Limoges, France ^b Laboratoire de Chimie Génératrice et Analytique, Faculté des Sciences, Limoges, France

To cite this Article Deluchat, Véronique, Serpaud, Bernard, Caullet, Claude and Bollinger, Jean-Claude (1995) 'CONSTANTES DE PROTONATION ET DE COMPLEXATION DE L'ACIDE 1-HYDROXYETHANE-1,1'-DIPHOSPHONIQUE (HEDP) VIS-A-VIS DE CATIONS DIVALENTS: ETUDE DE COMPLEXES PEU SOLUBLES DE HEDP AVEC Pb (II) ET Cd (II)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 104: 1, 81 – 92

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042580

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042580>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

CONSTANTES DE PROTONATION ET DE COMPLEXATION DE L'ACIDE 1-HYDROXYETHANE-1,1'-DIPHOSPHONIQUE (HEDP) VIS-A-VIS DE CATIONS DIVALENTS: ETUDE DE COMPLEXES PEU SOLUBLES DE HEDP AVEC Pb (II) ET Cd (II)

VÉRONIQUE DELUCHAT,* BERNARD SERPAUD et
CLAUDE CAULLET

*Laboratoire de Génie Chimique—Traitement des Eaux et des Déchets,
123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France*

and

JEAN-CLAUDE BOLLINGER

*Laboratoire de Chimie Générale et Analytique, Faculté des Sciences,
123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France*

(Received December 15, 1994; in final form February 14, 1995)

Les constantes de protonation de HEDP et ses constantes de complexation avec Cu(II), Zn(II), Ni(II) et Cd(II) ont été déterminées par titrage acide-base à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ à force ionique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (KNO_3), grâce aux programmes PKAS et BEST de Martell et Motekaitis. Les complexes peuvent être classés par ordre de stabilité comme suit: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ pour des valeurs de pH supérieures à 4. Les complexes peu solubles de HEDP avec le plomb et le cadmium ont été étudiés par potentiométrie et polarographie; les espèces $\text{CH}_3\text{—C(OH)(PO}_3)_2\text{Pb}_2$ et $\text{CH}_3\text{—C(OH)[PO}_2(\text{OH})]_2\text{Cd}$ ont été mises en évidence et leurs produits de solubilité ont été évalués.

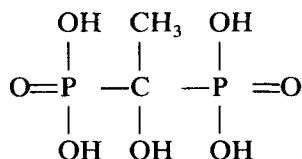
The protonation constants of HEDP and its complexation constants with Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Cd(II) have been determined by acid-base titration at $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ at constant ionic strength ($0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KNO}_3$), thanks to PKAS and BEST programs from Martell and Motekaitis. The stability of the complexes can be classified as follows: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ for pH values above 4. The precipitated HEDP complexes with lead and cadmium have been studied by polarography and potentiometry; the species $\text{CH}_3\text{—C(OH)(PO}_3)_2\text{Pb}_2$ and $\text{CH}_3\text{—C(OH)[PO}_2(\text{OH})]_2\text{Cd}$ have been identified and their solubility products determined.

Key words: HEDP, protonation, complexation, heavy metals, precipitate, solubility products.

INTRODUCTION

L'acide 1-hydroxyéthane-1,1'-diphosphonique (ou acide hydroxyéthane diphosphonique, HEDP) est un composé largement utilisé industriellement pour son caractère complexant vis-à-vis de différents cations (calcium, cuivre, zinc. . .), ainsi que pour son action de dispersion des solides en suspension.

HEDP est un ligand polydentate de formule:



Il comporte cinq ou quatre fonctions acides selon que l'on considère ou non l'acidité de la fonction alcool.

Du fait de son pouvoir dispersant, HEDP est introduit dans des lessives, dentifrices et produits cosmétiques; différents brevets concernant ces applications ont été déposés récemment.¹ Grâce à sa capacité à inhiber la précipitation du carbonate de calcium, il est utilisé dans le traitement des eaux de chaudières ainsi que pour le nettoyage des circuits de refroidissement, mais aussi en médecine pour traiter l'arthrose et les conséquences de la calcification osseuse.^{2,3} Cette dernière caractéristique de HEDP est d'autant plus intéressante qu'elle s'observe pour des concentrations sub-stoechiométriques: l'action de HEDP se faisant suivant un effet de seuil,⁴ les quantités de HEDP à utiliser sont faibles.

La séquestration des cations métalliques par HEDP, qui se fait à des concentrations stoechiométriques, lui permet d'être utilisé dans le traitement des surfaces métalliques en tant qu'inhibiteur de corrosion. Ce même caractère confère à HEDP sa capacité d'extraction des terres rares (erbium, lanthane, yttrium, europium. . .).

Il est également employé en tant que fertilisant pour les sols; Bitiutskii *et al.*⁵ ont constaté l'amélioration du rendement des récoltes sur des terres amendées avec HEDP.

HEDP étant de plus en plus utilisé, beaucoup d'études sont réalisées afin d'établir des protocoles pour son dosage. De nombreux travaux consacrés à la détermination de ses constantes de protonation et de ses constantes de complexation vis-à-vis de

TABLEAU I

Constantes de protonation de HEDP ($I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{KNO}_3)$, $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Soit i le nombre de fonctions acide, on considère $K_i = [\text{H}_i\text{L}]/[\text{H}^+].[\text{H}_{i-1}\text{L}]$.

Références	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$
Kabachnik ⁹	11,13	10,29	7,28	2,47	1,7
Grabenstetter ¹⁶		11,16	7	2,8	non fiable
Wada ¹⁰		10,93	6,99	2,31	
Collins ¹⁷	11,75	11,10	7,25	3,2	2,4
Rizkalla ⁷		10,98	6,87	2,59	
Claessens ⁶		11,23	6,99	2,77	2,47

TABLEAU II

Constantes de complexation de HEDP avec Cu(II), Zn(II), Ni(II)
et Cd(II) ($I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (KNO_3), $25 \pm 5^\circ\text{C}$). On considère
 $\beta_{\text{MH}_x\text{L}} = [\text{MH}_x\text{L}] / \{[\text{M}] \cdot [\text{H}^+]^x \cdot [\text{L}]\}$

	Références	$\log \beta_{\text{M}}.$	$\log \beta_{\text{MH}}.$	$\log \beta_{\text{MH}_2}.$
HEDP / Cu^{2+}	Wada ¹⁰	11,84	18,4	22,72
	Rizkalla ⁷	6,38	21,81	20,69
HEDP / Zn^{2+}	Rizkalla ⁷	7,36	15,49	20,95
HEDP / Ni^{2+}	Rizkalla ⁷	5,64	14,78	20,86
HEDP / Cd^{2+}	Rizkalla ⁷	5,98	15,31	20,89

cations sont également réalisés. La méthode expérimentale la plus courante est le dosage acid-base.⁶⁻⁹ Différentes autres méthodes ont cependant été utilisées, parmi lesquelles le dosage avec une électrode sélective,¹⁰ la spectrophotométrie,¹¹ la complexométrie¹² et la polarographie.¹³

Des résultats très variés sont obtenus car les conditions opératoires et l'exploitation des données sont différentes. Les valeurs trouvées dans la littérature sont rassemblées dans les Tableaux I et II.

RESULTATS ET DISCUSSION

Constantes de Protonation de HEDP

Les conditions de température (25°C) et de force ionique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ imposée par KNO_3) ont été choisies de façon à être assez proches des conditions rencontrées dans le milieu aqueux naturel et n'être influencées que de façon négligeable par les additions de réactifs. Le nitrate de potassium a été choisi comme électrolyte-support car les ions nitrate présentent une affinité avec les cations métalliques qui est quantifiable mais négligeable par rapport à celle de HEDP,¹⁴ il y a donc peu d'interférences. De plus Carroll *et al.*¹⁵ ont montré que HEDP complexe très faiblement les ions potassium. La concentration en HEDP a été choisie la plus forte possible pour avoir des inflexions marquées et obtenir des constantes fiables; toutefois cette concentration doit rester négligeable devant celle de l'électrolyte support pour ne pas modifier la force ionique.

Les résultats de la littérature obtenus dans des conditions de température et de force ionique identiques à nos conditions de travail sont récapitulés dans le Tableau I.

On remarque une importante dispersion des résultats, surtout pour les constantes relatives aux fonctions les plus acides et les plus basiques. Les espèces correspondant à ces fonctions ne sont présentes significativement que pour des pH très acide ou très basique, elles restent très minoritaires dans le domaine d'exploitation des courbes (pH 2,5 à 10,5), il est donc difficile d'évaluer avec précision les constantes correspondantes.

Les écarts entre les résultats relatifs aux constantes intermédiaires peuvent avoir différentes origines. D'une part, les travaux n'ont pas été réalisés avec des produits de même origine: la plupart des auteurs utilisent HEDP qu'ils préparent eux-mêmes mais Rizkalla *et al.*⁷ utilisent HEDP en solution aqueuse à 60%. D'autre part, le produit ionique de l'eau utilisé pour les calculs est rarement indiqué, cette donnée intervenant pourtant significativement dans la détermination des constantes. Enfin, chaque auteur utilise un programme informatique différent pour exploiter ses données.

Le programme PKAS de Martell et Motekaitis¹⁸ que nous avons utilisé pour exploiter les courbes de titrage et déterminer les constantes de protonation de HEDP, nous donne les résultats suivants:

$$\log K_2 = 10,9 \pm 0,2 \quad \log K_3 = 6,9 \pm 0,1$$

$$\log K_4 = 2,7 \pm 0,1 \quad \log K_5 = 1,7 \pm 0,3$$

en considérant le logarithme du produit ionique de l'eau égal à $-13,78$.¹⁹

Les intervalles de confiance choisis correspondent à l'écart type $\sigma(n-1)$ entre les différents résultats concernant l'exploitation d'au moins huit courbes de dosages équivalents.

L'écart entre les pH expérimentaux et calculés est déterminé par le programme pour chaque courbe; il correspond à un écart-type pondéré: $\sigma = (U/N)^{1/2}$.

avec $U = \sum_i w (pH_{i,obs} - pH_{i,calc})^2$

$$w = 1/(pH_{i+1} - pH_{i-1})^2$$

$$N = \sum w$$

Cet écart avec les constantes moyennes est d'environ 2%.

Les constantes calculées sont voisines de celles rencontrées dans la littérature.

Constantes de Complexation de HEDP avec le Cuivre (II), le Zinc (II), le Nickel (II) et le Cadmium (II)

Les travaux d'autres auteurs effectués dans des conditions expérimentales semblables à celles que nous avons utilisées, sont récapitulés dans le Tableau II.

Des concentrations en métal égales à celle en HEDP ont été utilisées de façon à observer des inflexions très marquées pour obtenir des constantes aussi fiables que possible. Le cas du cadmium est particulier car dans ces conditions, il se forme un précipité: la concentration en cadmium choisie est donc la moitié de celle de HEDP.

Les courbes potentiométriques obtenues sont données à la Figure 1.

Chaque dosage a été répété au moins trois fois pour vérifier la reproductibilité de la courbe obtenue. L'observation des courbes donne l'ordre de stabilité des complexes avec HEDP: $Cu > Zn > Ni$. L'observation des dosages réalisés pour tous les cations, dans des conditions de concentration pour lesquelles il n'y a pas précipitation entre HEDP et le cadmium, permet de classer la stabilité des complexes comme suit: $Cu > Zn > Cd > Ni$, pour C_B/C_L inférieur à 4. Au-delà de cette valeur de C_B/C_L , différentes inversions se produisent dans ce classement: $Zn > Cu > Ni > Cd$.

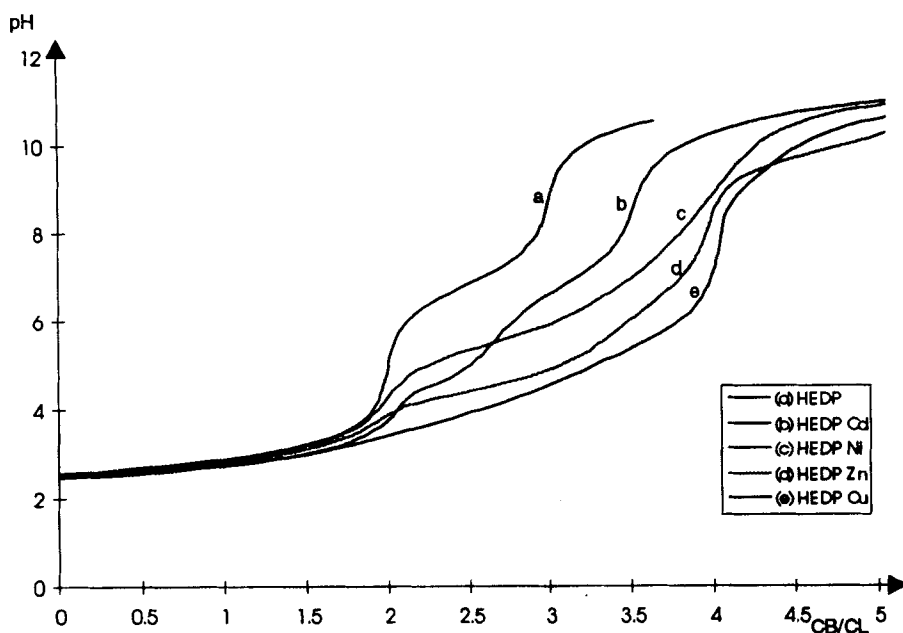


FIGURE 1 Dosage potentiométrique de HEDP (seul ou en présence de cations métalliques). $[\text{HEDP}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. C_B représente la concentration en soude ajoutée et C_L la concentration en ligand totale. Soit C_M la concentration en métal, $C_L/C_M = 1/1$ pour tous les métaux sauf le cadmium pour lequel $C_L/C_{Cd} = 2/1$.

Ces courbes potentiométriques ont été exploitées avec le programme BEST de Martell et Motekaitis.¹⁸

Le problème majeur rencontré dans la détermination de ces constantes est lié au fait que les constantes de formation des complexes cations M^{2+} /ions hydroxydes sont relativement mal connues et interviennent parfois fortement (surtout aux pH élevés). Pour évaluer les espèces prédominantes au cours du dosage, dans un premier temps nous avons établi le diagramme de répartition des espèces, de pH = 2 à pH = 12, pour chaque métal, en utilisant les constantes trouvées dans la littérature (Tables de Smith et Martell²⁰); ces diagrammes ont été établis avec le programme SPE de Martell et Motekaitis.¹⁸ Ils ont mis en évidence les espèces majoritaires; les espèces minoritaires ont été négligées, ce qui facilite le calcul en réduisant le nombre de constantes recherchées.

Le programme BEST exploite les couples volume-pH, en considérant le pH au millième d'unité près, ce qui représente une précision illusoire dans nos conditions de travail, en particulier pour des valeurs de pH extrêmes. Pour cette raison, les données de pH supérieur à 10,5 n'ont pas été exploitées.

Un autre problème réside dans le fait que le programme BEST donne des valeurs qui permettent mathématiquement d'obtenir un écart minimal entre les courbes calculées et expérimentales, mais sans tenir compte de la logique chimique des constantes: il arrive par exemple d'obtenir $\log \beta_{MH2L} < \log \beta_{MHL}$.

De plus, pour des courbes potentiométriques tout à fait superposables (pour les dosages qui ont été réitérés), le programme fournit des valeurs de constantes

différentes. En effet, dans un système où l'on recherche simultanément jusqu'à sept constantes, il existe mathématiquement différentes solutions permettant d'obtenir une courbe calculée proche de la courbe expérimentale. Lorsque plusieurs solutions restent logiques chimiquement, il est impossible d'en choisir une en particulier. Nous préférons donc considérer une valeur moyenne pour chaque constante et un intervalle de confiance qui englobe tous les résultats "logiques" que le programme fournit. L'écart entre les constantes obtenues est la plupart du temps peu important mais conduit à considérer un intervalle de confiance pouvant aller jusqu'à deux unités log.

Le Tableau III renferme les constantes de formation des différentes espèces complexes, y compris les constantes de formation des complexes cations/hydroxydes, que nous avons déterminées.

TABLEAU III

Constantes de complexation de HEDP avec Cu(II), Zn(II), Ni(II) et Cd(II) et constantes de formation des complexes cation/hydroxydes ($I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{KNO}_3)$, $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

$$K_{\text{MH}_x\text{L}}^{\text{MH}(\alpha-1)\text{L} \cdot \text{H}} = [\text{MH}_x\text{L}] / \{[\text{MH}_{(\alpha-1)}\text{L}] \times [\text{H}^+]\}$$

$$\beta_{\text{MH}_x\text{L}} = [\text{MH}_x\text{L}] / \{[\text{M}] \times [\text{H}^+]^x \times [\text{L}]\}$$

HEDP (L)	$\log \beta_{\text{ML}}$	$\log \beta_{\text{MHL}}$	$\log \beta_{\text{MH}_2\text{L}}$		$\log \beta_{\text{M(OH)2}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)3}}$	
Cuivre (M)	11,9±0,5	17,4±0,7	20±2		15,1±0,6	16±2	
	$\log K_{\text{ML}}^{\text{ML}}$	$\log K_{\text{MHL}}^{\text{ML.H}}$	$\log K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{MHL.H}}$				
	11,9±0,5	5,5±0,2	3±1				
HEDP (L)	$\log \beta_{\text{ML}}$	$\log \beta_{\text{MHL}}$	$\log \beta_{\text{MH}_2\text{L}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)2}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)3}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)4}}$
Zinc (M)	6,7±0,2	8±1	17±2	6,1±0,1	9,9±0,2	13,8±0,3	11,0±0,2
	$\log K_{\text{ML}}^{\text{ML}}$	$\log K_{\text{MHL}}^{\text{ML.H}}$	$\log K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{MHL.H}}$				
	6,7±0,2	1,4±0,4	9,1±0,4				
HEDP (L)	$\log \beta_{\text{ML}}$	$\log \beta_{\text{MHL}}$	$\log \beta_{\text{MH}_2\text{L}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)2}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)3}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)4}}$
Nickel (M)	8,6±0,2	15,7±0,3	20,7±0,4	3,3±0,2	10,7±0,4	13±2	24,5±0,3
	$\log K_{\text{ML}}^{\text{ML}}$	$\log K_{\text{MHL}}^{\text{ML.H}}$	$\log K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{MHL.H}}$				
	8,6±0,2	7,1±0,1	5,0±0,1				
HEDP (L)	$\log \beta_{\text{ML}}$	$\log \beta_{\text{MHL}}$	$\log \beta_{\text{MH}_2\text{L}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)}}$	$\log \beta_{\text{M(OH)2}}$		
Cadmium (M)	8,7±0,3	16,5±0,5	20,8±0,8	4±1	12±2		
	$\log K_{\text{ML}}^{\text{ML}}$	$\log K_{\text{MHL}}^{\text{ML.H}}$	$\log K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{MHL.H}}$				
	8,7±0,3	7,8±0,2	4,3±0,3				

Les constantes de formation obtenues sont pour la plupart du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature.²⁰ Il faut cependant considérer que les constantes pour lesquelles l'intervalle de confiance est supérieur à 0,5 unité log sont peu fiables. Elles permettent d'obtenir par simulation des courbes de dosage relativement proches des courbes réelles (l'ordre d'affinité de HEDP pour les différents cations n'est pas modifié); cependant, de légères inflexions apparaissent ou disparaissent. Pour obtenir des courbes de dosage calculées proches des courbes expérimentales, il faut considérer les résultats obtenus lors de l'exploitation d'une courbe en particulier, ce qui présente un intérêt restreint.

Complexes Peu Solubles de HEDP avec le Plomb (II) et le Cadmium (II)

Au cours de la détermination des constantes de complexation de HEDP avec le plomb et le cadmium, nous avons observé la formation de précipités que nous avons caractérisés.

Il existe très peu de travaux visant à déterminer les constantes de complexation de HEDP avec le plomb. En milieu aqueux, Zaki *et al.*⁸ ont étudié le système HEDP/plomb par polarographie à pH = 11,8. Dans le même milieu Nozaki *et al.*²² ont déterminé des constantes de complexation de HEDP avec le plomb, le cuivre et le cadmium par polarographie dans un domaine de pH très restreint: pour le plomb l'étude a été menée de pH 11,5 à 12,9.

Un cristal de complexe plomb-HEDP a été étudié par diffraction de rayons X par Silvestre *et al.*,²³ qui montrent que cette espèce a pour formule $[\text{Pb}\{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{HPO}_3)_2\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et qu'il s'agit donc d'un complexe 1/1 monohydraté. Nous avons également relevé deux références bibliographiques relatives à un complexe $\text{HEDP/Pb} = 1/2$.²⁴

A notre connaissance, aucun complexe insoluble HEDP/Cd n'a été décrit dans la littérature.

Mode opératoire: L'existence d'un précipité entre HEDP et les ions Pb^{2+} , observé dès la mise en présence de ces deux composés, est certainement à l'origine du faible nombre d'études du système HEDP/Pb(II) en milieu aqueux.

Les données de la littérature fournissant deux formes de complexe $\text{HEDP/Pb} = 1/1$ et $1/2$, nous avons travaillé avec des solutions contenant HEDP et Pb(II) dans des rapports différents: $\text{HEDP/Pb} = 1/1$, $1/2$ et $2/1$. Les concentrations de HEDP et Pb(II) dans la solution 1/1 sont de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces solutions ont été agitées pendant 24 heures à 25°C.

Contrairement à ce qui se produit entre HEDP et le plomb, la précipitation entre HEDP et le cadmium est très lente. Des solutions contenant HEDP et le cadmium dans des rapports stoechiométriques 1/1, 1/2 et 2/1 ont été conservées pendant deux mois. Le précipité apparaît tout d'abord dans la solution où $\text{HEDP/Cd} = 1/2$, puis dans la solution $\text{HEDP/Cd} = 1/1$ et une très faible quantité de précipité se forme dans la solution $\text{HEDP/Cd} = 2/1$. Pour observer un phénomène marqué, des concentrations cinq fois plus élevées ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) que lors de l'étude de HEDP avec le plomb ont été utilisées.

Mise en évidence de la nature du complexe: *Dosage polarographique du plomb dans une solution avec ajouts de HEDP:* Le dosage par polarographie du plomb

libre Pb^{2+} dans une solution contenant $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de plomb à laquelle sont ajoutées des quantités connues de HEDP, permet d'observer une diminution de la concentration en plomb libre, ce qui est dû aux ajouts de HEDP.

Pour un ajout de HEDP correspondant à un rapport:

- * $\text{HEDP/Pb} = 1/4$, la concentration en plomb libre diminue d'environ 50%
- * $\text{HEDP/Pb} = 1/2$ la diminution constatée est de 78 à 92% suivant que l'on attend ou non la maturation du précipité.

Cette méthode est inadaptée pour l'étude du précipité de HEDP avec le cadmium qui se forme très lentement.

Analyse des précipités: Les solutions sont filtrées sous pression réduite, sur des membranes Whatman en nitrate de cellulose, de diamètre de pores de $0,2 \mu\text{m}$.

**Cas du plomb:* Les solutions contenant $\text{HEDP/Pb} = 1/1$ et $2/1$ renferment sensiblement la même quantité de précipité (280 et 273 mg) alors que la solution $\text{HEDP/Pb} = 1/2$ en contient environ deux fois plus (574 mg).

Par dosage polarographique en présence d'acide nitrique Prolabo Normapur 69%, les quantités totales de plomb obtenues dans les précipités des solutions $\text{HEDP/Pb(II)} = 1/1$, $1/2$ et $2/1$ sont respectivement de $9,08 \cdot 10^{-4}$; $1,86 \cdot 10^{-3}$ et $8,81 \cdot 10^{-4}$ mole de plomb. Par ailleurs, cette quantité peut également être calculée à partir de la masse molaire du complexe et de la masse de précipité: les résultats coïncident dans ces trois cas si l'on considère le complexe de formule $\text{CH}_3\text{—C(OH)(PO}_3)_2\text{Pb}_2$ (masse molaire de 616 g.mol^{-1}). On obtient d'après les masses de précipités des solutions $\text{HEDP/Pb(II)} = 1/1$, $1/2$ et $2/1$ respectivement $9,09 \cdot 10^{-4}$; $1,86 \cdot 10^{-3}$ et $8,86 \cdot 10^{-4}$ mole de plomb.

Les résultats obtenus tendent donc à montrer que le précipité est un complexe $\text{CH}_3\text{—C(OH)(PO}_3)_2\text{Pb}_2$. Deux méthodes ont permis de le vérifier: la conservation de la quantité de plomb (quantité introduite pour préparer le précipité et quantité retrouvée dans les différentes phases) et le calcul de la concentration en ligand libre (quantité de ligand dosé par titrage acide-base et quantité de métal lié au ligand).

**Cas du cadmium:* La solution $\text{HEDP/Cd} = 1/2$ est celle qui renferme la plus grande quantité de précipité (573 mg), la solution $\text{HEDP/Cd} = 1/1$ renferme 381 mg de précipité et la solution $\text{HEDP/Cd} = 2/1$ contient quant à elle, une quantité très faible de précipité (11 mg). Il n'existe aucune corrélation entre les différentes masses de précipité dans les différentes solutions.

Par dosage polarographique, les quantités totales de cadmium obtenues dans les précipités des solutions $\text{HEDP/Cd(II)} = 1/1$ et $1/2$ sont respectivement de $1,08 \cdot 10^{-3}$ et $1,82 \cdot 10^{-3}$ mole de cadmium. Cette quantité de cadmium peut être recalculée à partir de la masse molaire du complexe et de la masse de précipité. Les résultats coïncident dans les deux cas si l'on considère le complexe de formule $\text{CH}_3\text{—C(OH)[PO}_2\text{(OH)]}_2\text{Cd}$ (masse molaire de $318,4 \text{ g.mol}^{-1}$). On obtient d'après les masses de précipités issus des solutions $\text{HEDP/Cd} = 1/1$ et $1/2$ respectivement $1,2 \cdot 10^{-3}$ et $1,81 \cdot 10^{-3}$ mole de cadmium.

Le fait d'obtenir davantage de précipité dans la solution $\text{HEDP/Cd} = 1/2$ que pour un rapport $1/1$ peut être dû à un déplacement de l'équilibre ($\text{L} + \text{Cd} \rightleftharpoons \text{CdL}$) provoqué par l'excès de cadmium.

Cette observation va cependant à l'encontre de la très faible quantité de précipité obtenue dans la solution HEDP/Cd = 2/1. Ce dernier résultat pourrait être expliqué par le caractère inhibiteur de précipitation de HEDP qui se trouve alors en excès.³

Etude par microscopie électronique: Une étude des deux précipités a été menée par microscopie électronique; cependant la faible stabilité des produits dans les conditions de travail (sous vide à 150°C) n'a pas permis d'observation concernant le précipité avec le plomb. Quant au précipité avec le cadmium, il apparaît fibreux et également instable; mais il a été mis en évidence que ce précipité comporte deux fois plus d'atomes de phosphore que d'atomes de cadmium, ce qui confirme la stoechiométrie proposée ci-dessus (une molécule de HEDP pour un atome de cadmium). Cette expérience nous conduit à penser qu'une étude cristallographique des précipités sera difficile.

Calcul de la solubilité des précipités: La solubilité est déterminée en plaçant une masse donnée de précipité sec en présence d'une solution de nitrate de potassium de force ionique 0,1 mol.L⁻¹. Cette solution est agitée pendant une semaine à 25°C, puis filtrée sur membrane de diamètre de pores de 0,2 µm. La concentration en cation métallique libre dans le filtrat permet d'accéder à la solubilité du précipité considéré. Cependant le pH de la solution doit être pris en considération car il intervient de façon significative.

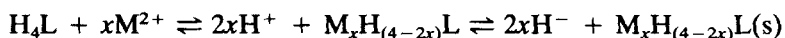
La concentration de plomb libre pour une solution de pH égal à 4,9 est d'environ $1 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹, ce qui correspond à une solubilité de HEDP-Pb₂ de $0,5 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

La concentration de cadmium libre pour une solution de pH égal à 3,3 est d'environ $4,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, ce qui correspond à une solubilité de HEDP-Cd de $4,8 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

L'intervalle de confiance sur les solubilités a été évalué d'après la reproductibilité des manipulations qui ont été répétées au moins trois fois.

La concentration en métal libre obtenue dans ces solutions est égale à la concentration en métal total. Ceci a été vérifié en réalisant le dosage polarographique du cation métallique dans le filtrat seul ou en présence d'acide nitrique concentré.

Calcul du produit de solubilité des précipités: HEDP est un acide quadridentate, notons-le H₄L. On considère la réaction:



et on définit le produit de solubilité: $K_s = [\text{L}^{4-}] \times [\text{M}^{2+}]^x \times [\text{H}^+]^{(4-2x)}$ ainsi que la constante de formation du complexe soluble: $\beta = [\text{M}_x\text{H}_{(4-2x)}\text{L}] / \{[\text{L}^{4-}] \times [\text{M}^{2+}]^x \times [\text{H}^+]^{(4-2x)}\}$.

Dans une solution saturée, la concentration de la forme complexe $\text{M}_x\text{H}_{(4-2x)}\text{L}$ soluble correspond à la solubilité s du précipité, constante à température et force ionique donnée, d'où²⁵:

$$\beta = s/K_s$$

Par ailleurs on peut définir les constantes conditionnelles:

$$K'_s = [\text{M}^{2+}]^x \times c/\alpha \quad \text{et} \quad \beta' = s \times \alpha / ([\text{M}^{2+}]^x \times c)$$

avec c = concentration totale en ligand et $\alpha = c/[H_{(4-2x)}L]$. K'_s et β' sont seulement intéressants si l'espèce peu soluble comporte des protons déplaçables.

Les produits de solubilité calculés ci-dessous correspondent à des constantes conditionnelles apparentes pour des conditions de température (25°C), pH, force ionique (0,1 mol.L⁻¹, KNO₃) et temps de contact (une semaine) donnés.

**Cas du plomb:* Soit s la solubilité, nous avons: $K_s = 4s^3$. Dans le paragraphe précédent nous avons obtenu $s \approx 5.10^{-7}$ mol.L⁻¹.

Nous obtenons alors $pK_s = 18,3$. Compte tenu des différents résultats obtenus, il faut considérer un intervalle de confiance de plus ou moins une unité log. On obtient $\beta = 1.10^{12}$.

**Cas du cadmium:* Soit s la solubilité, nous avons: $K_s = s^2 \times [H^+]^2$. Le pH du filtrat vaut 3,3 et s vaut $4,8.10^{-4}$ mol.L⁻¹; on obtient donc $pK_s \approx 13,2$. L'intervalle de confiance est de plus ou moins une unité log.

On obtient $\beta = 8,3.10^9$, $pK'_s = 5,4$ et $\beta' = 1,3.10^2$.

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Origine des Produits Utilisés

La solution de HEDP est préparée à partir du produit solide, (Fluka pour analyses, de pureté supérieure à 97%). La concentration de la solution ainsi préparée a été déterminée par un dosage acide-base.

Les solutions de cations métalliques ont été préparées à partir de nitrates: les sels de cuivre, de zinc et de cadmium sont des produits Merck, pour analyses, de pureté minimale respectivement de 99%, 98,5% et 99%. Les sels de nickel et de plomb sont des produits Prolabo, pour analyses, avec respectivement une pureté minimale de 98% et 99,5%.

Ces solutions ont été étalonnées par dosage par une solution d'EDTA (sous forme de sel disodique, Prolabo, pour analyses, de pureté supérieure à 99%).

Les solutions sont préparées avec de l'eau ultra pure: eau osmosée, puis passée sur résine échangeuse d'ions. Cette dernière étape se fait dans un appareil Milli-Q plus (Millipore), qui produit une eau dont les caractéristiques sont: résistivité 18,2 M Ω .cm et C.O.T. inférieur à 10 μ g.L⁻¹.

La solution de plomb II utilisée lors des dosages polarographiques, est une solution de plomb étalon Metrohm de concentration $0,1 \pm 0,0005$ mol.L⁻¹.

Le nitrate de potassium est un produit Merck, pour analyses, de pureté supérieure à 99,5%.

Dosages Acide-Base

Les dosages ont été réalisés avec un titrateur automatique Metrohm modèle 716 DMS. L'électrode de pH est une électrode de verre combinée à une référence Ag-AgCl, simple jonction KCl 3 mol.L⁻¹, (Metrohm, modèle 6.0233.100) ayant une réponse de pH 0 à 14.

Le titrateur travaille en mode DET (densité de points de 0, ce qui correspond à la prise en compte d'un maximum de points; dérive de 1 mV/mn).

La calibration de l'électrode est réalisée avec trois solutions tampons de pH 4, 7 et 10, elle est vérifiée par le dosage d'une solution de HCl 0,1 mol.L⁻¹ préparée avec une Normadose Prolabo (précision $\pm 0,2\%$).

Les dosages sont réalisés à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, sous courant d'azote, qualité U.

Les solutions sont dosées par de la soude 0,1 mol.L⁻¹, préparée avec des pastilles de soude Prolabo RP Normapur pour analyses, de pureté minimale de 98%, sous atmosphère d'azote, avec de l'eau ultra-pure bouillie. Le taux de CO₂ dans la solution ainsi préparée a été calculé par la méthode de Gran²⁶; il ne dépasse jamais 0,05%.

L'exploitation des courbes de dosages potentiométriques se fait avec le programme PKAS de Martell et Motekaitis¹⁸ pour déterminer les constantes de protonation et avec leur programme BEST pour déterminer les constantes de complexation.

Dosages par Polarographie

Le polarographe est un Polarecord E506 Metrohm, équipé d'un stand 663 VA Metrohm muni d'une électrode de référence Ag-AgCl double jonction Metrohm ($\text{KCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{KNO}_3 \text{ } 1 \text{ mol.L}^{-1}$) (modèles 6.1245.000 et 6.0728.000) et d'une électrode auxiliaire de carbone vitreux.

Suivant les concentrations en cation métallique dans les solutions dosées, deux modes de travail ont été adoptés:

*par polarographie différentielle avec impulsions d'amplitude constante. Le pic relatif au plomb libre Pb^{2+} est généralement obtenu pour un potentiel de -0.4 V par rapport à la référence et celui relatif au cadmium libre Cd^{2+} est de $-0,6 \text{ V}$. Cependant ces potentiels peuvent évoluer en fonction du milieu (acidité, force ionique . . .).

*par redissolution anodique, lorsque la concentration en cation métallique est trop faible pour être dosée de façon fiable par la méthode précédente. La durée de l'électrolyse est de 60 secondes et le temps d'homogénéisation de l'amalgame dans la goutte de 30 secondes.

Etude par Microscopie Electronique

L'étude par microscopie électronique a été réalisée avec un microscope Philips, modèle XL 30 couplé à un analyseur EDAX version 9100/60. Les rayons X émis par l'échantillon sont détectés par une diode Silicium/Lithium.

CONCLUSION

L'écart entre les constantes obtenues et celles trouvées dans la littérature peut avoir différentes origines.

La pureté de HEDP est un élément fondamental pour déterminer les constantes.

La valeur du produit ionique de l'eau est essentielle pour la détermination des différentes constantes, cependant elle est rarement précisée dans la littérature. De plus, la précision du pH lu est également primordiale, cependant elle est difficile à obtenir et à corriger de façon précise.

Une certaine diversité des résultats concernant les constantes de formation des complexes, a été observée au cours de ce travail. De ce fait notre objectif n'a donc pas été de déterminer les constantes de formation des complexes avec une précision d'environ 0,01 unité log, comme on le rencontre dans la plupart des travaux: nous avons préféré déterminer un intervalle dans lequel la valeur de la constante doit se situer.

L'étude menée sur le précipité entre HEDP et Pb(II) , dans ces conditions opératoires, révèle l'existence du composé $(\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)_2\text{Pb}_2$. La faible solubilité de ce précipité laisse envisager des applications industrielles de récupération du plomb avec HEDP.

La nature du précipité observé entre HEDP et le cadmium (II) semble être $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})[\text{PO}_2(\text{OH})]_2\text{Cd}$.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur P. Lortholary du Service de Microscopie Electronique de l'Université de Limoges pour sa contribution à l'analyse des précipités.

BIBLIOGRAPHIE

1. T. Kanetsuna, T. Kanetani, S. Masuda et K. Sato, JP 04,185,769, Toray Industries, Inc.; Ipposha Oil Industries Co. Ltd., (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 193571c (1992); R. Lahteenmaki, FI 84,020,

- Cutrin Oy, (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 66901q (1992).
2. B. G. Clubey et J. Rideout, EP 544,345, FMC Corporation (UK) Ltd, (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 167433f (1993).
 3. M. M. Reddy et G. H. Nancollas, *Desalination*, **12**, 61 (1973).
 4. Bulletin technique—Les séries de phosphonates—Monsanto Europe S.A (1988).
 5. N. P. Bitiutskii, A. S. Kashchenko et V. P. Kosev, *Agrokimiya*, 99 (1991).
 6. R. A. M. J. Claessens et J. G. M. Van der Linden, *J. Inorg. Biochem.*, **21**, 73 (1984).
 7. E. N. Rizkalla et T. M. Zaki, *Talanta*, **27**, 715 (1980).
 8. T. Mioduski, *Talanta*, **27**, 299 (1980).
 9. M. I. Kabachnik, R. P. Lastovskii, T. Y. Medved', V. V. Medyntsev, I. D. Kolpakova et N. M. Dyatlova, *Proc. Acad. Sci. USSR*, **177**, 1060 (1967).
 10. H. Wada et Q. Fernando, *Anal. Chem.*, **43**, 751 (1971).
 11. T. A. Chernova et K. V. Astakhov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **45**, 624 (1971).
 12. R. J. Grabenstetter et W. A. Cilley, *J. Phys. Chem.*, **75**, 676 (1971).
 13. B. D. Mulkina, S. I. Zhdanov et E. A. Mambetkasiev, *J. Gen. Chem. USSR*, **48**, 22 (1978).
 14. M. Stulikova, *Talanta*, **38**, 805 (1991).
 15. R. L. Carroll et R. R. Irani, *Inorg. Chem.*, **6**, 994 (1967).
 16. R. J. Grabenstetter, O. T. Quimby et T. J. Flautt, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4194 (1967).
 17. A. J. Collins et P. G. Perkins, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **27**, 651 (1977).
 18. A. E. Martell et R. J. Motekaitis, "Determination and Use of Stability Constants," 2nd edition, VCH Publishers Inc., New York, 1992.
 19. M. Maeda, O. Hisada, Y. Kinjo et K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3233 (1977).
 20. M. R. Smith et A. E. Martell, "Critical Stability Constants," Plenum Press, New York and London, Vol. 4—Inorganic ligands (1976), Vol. 5—First supplement (1982), Vol. 6—Second supplement (1989); L. D. Pettit et H. K. J. Powell, "IUPAC Stability Constants Database," version 1.13, Academic Software, Otley, U.K., 1994.
 21. M. T. Zaki, M. I. Ismail et E. N. Rizkalla, *Microchem. J.*, **30**, 6 (1984).
 22. T. Nozaki et Y. Oka, *Nippon Kagaku Kaishi*, 697 (1989).
 23. J. P. Silvestre, N. El Messbahi, R. Rochdaoui et Quy Dao Nguyen, *Acta. Cryst. C*, **46**, 986 (1989).
 24. S. Kojima, *Ochanomizu Igaky Zasshi*, **29**, 1 (1981); *Chem. Abstr.*, **97**, 67339p (1982); E. G. Budnick, US 4,440,646 (Plains. Chemical Development Co.) (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 74787n (1984).
 25. J. C. Bollinger, B. Bourg, J. Y. Gal et P. Rouyer, *Talanta*, **39**, 959 (1992).
 26. G. Gran, *Analyst (London)*, **77**, 661 (1952).