Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 22 (1969)
Heft: 2

Artikel: Contribution à l'étude de séparations rapides : basées sur la formation d'amalgames application à l'argent

Autor: Baumgartner, Aldo Reto

Kapitel: I: Généralités

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739155

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

I. GÉNÉRALITÉS

1. INTRODUCTION

En chimie minérale, le dosage de traces et d'ultra-traces doit dans la plupart des cas être précédé d'une séparation relativement sélective de l'élément à analyser. Les méthodes classiques de séparation, telles l'extraction, la précipation, la chromatographie, la distillation, l'échange d'ions, etc. sont souvent longues et ne peuvent pas être utilisées lors d'un dosage par activation aux neutrons thermiques avec formation d'isotopes à courte période de vie.

W. W. Meinke et coll. [20] ont introduit en 1955 une nouvelle technique de séparation rapide: *L'échange isotopique hétérogène.* Il s'agit d'un échange quantitatif d'une espèce d'ions radioactifs en solution contre un nombre égal de particules inactives de la même espèce renfermées dans une deuxième phase non miscible (précipité ou amalgame). Les applications de l'échange isotopique solution — précipité sont restées limitées aux halogénures d'argent surtout, alors que l'échange solution — amalgame a fait l'objet de nombreuses recherches. La technique de cet échange, ou *échange amalgamique isotopique* a été décrite par W. W. Meinke et coll. [21]. Elle est basée sur l'équilibre suivant:

$$\underset{\text{sol.aqueuse}}{{}^{*}M^{+n}} + \underset{\text{amalgame}}{M_a} \rightleftharpoons \underset{\text{amalgame}}{{}^{*}M_a} + \underset{\text{sol.aqueuse}}{M^{+n}} \qquad (11.1)$$

${}^{*}M^{+n}$ est le cation métallique (radioisotope) à échanger, M_a son amalgame liquide L'équilibre de cette réaction se déplace fortement vers la droite, si le nombre des ions M_a est beaucoup plus élevé que celui des ions ${}^{*}M^{+n}$. Les ions métalliques des éléments dont le potentiel redox est inférieur à celui de M restent en solution, alors que les ions des éléments plus nobles sont réduits et passent dans la phase mercurique, dans la mesure de leur solubilité dans le mercure. Ce dernier exemple d'échange est appelé *échange amalgamique redox.*

Partant des travaux de Meinke, E. Loepfe et coll. ont étudié l'extraction de quelques métaux nobles (or, platine, argent) par le mercure métallique [22, 23]. Des essais de sélectivité ont montré, que seul ces 3 éléments sont extraits [23], ainsi que le mercure éventuellement présent dans la solution qui est extrait par échange isotopique.

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE D'EXTRACTION

L'ion de l'élément à séparer est réduit à l'état métallique par le mercure, puis extrait de la phase aqueuse par amalgamation au mercure:

$$2\,M^{+n} + n\,Hg \rightleftharpoons 2\,M_a + n\,Hg^{+2} \quad (ou\ n/2\,Hg_2{}^{+2}) \tag{12.1}$$

Cette réaction est possible si $E_o^M > E_o^{Hg}$. La méthode d'extraction mise au point par E. Loepfe et coll. est basée sur cette réaction.

Les ions des métaux dont le potentiel normal d'oxydo-réduction est proche ou légèrement inférieur à celui du mercure, peuvent être réduits et extraits par le mercure en présence d'un complexant fort de ce dernier:

$$2\,M^{+n} + n\,Hg + n\,k\,L^p \rightleftharpoons 2\,M_a + n\,Hg\,L_k^{(2\,+\,pk)} \tag{12.2}$$

Il faut que

$$E^{HgL_k} < E^M\,.$$

La réduction et l'extraction peuvent se faire par échange amalgamique isotopique (Meinke):

$$*M^{+n} + M_a \rightleftharpoons M^{+n} + *M_a \tag{11.1}$$

Ce genre de dosage ne s'applique qu'à un dosage radiochimique, $*M$ étant un radio-isotope de M.

Les ions des métaux moins nobles que le mercure peuvent être réduits par un couple réducteur introduit dans la phase aqueuse:

$$(m-p)\,M^{+n} + n\,X^{+p} \rightleftharpoons (m-p)\,M_a + n\,X^{+m} \tag{12.3}$$

$$X^{+m}/X^{+p} = \text{couple réducteur}$$

Il faut que

$$E^X < E^M\,.$$

L'extraction quantitative par ces méthodes n'est possible que si le métal en question est suffisamment soluble dans le mercure. E. Loepfe a classé les métaux suivant leur solubilité dans le mercure [22], et il a en outre constaté que cette dernière doit être au minimum de 10^{-4}% en poids pour une extraction de $2 \cdot 10^{-6}$ g de M^{+n} avec 0,3 ml de mercure.

3. LA RÉEXTRACTION

Une simple extraction sur le mercure n'est pas toujours suffisante. Si plusieurs métaux ont été amalgamés en même temps, il est possible de les séparer par une réextraction sélective (réoxydation). Elle peut se faite de la manière suivante:

a) Par Hg^{+2}:

$$2\,M_a + n\,Hg^{+2} \rightleftharpoons n\,Hg + 2\,M^{+n} \tag{13.1}$$

Cette réaction est possible si $E_o^M < E_o^{Hg}$.

b) Par Hg^{+2}, en présence d'un complexant fort du cation de l'élément à extraire:

$$2\,M_a + n\,Hg^{+2} + 2\,k\,L^p \rightleftharpoons n\,Hg + 2\,M\,L_k^{(n+pk)} \tag{13.2}$$

Il faut que

$$E^{ML} < E^{Hg}\,.$$

c) Par échange isotopique:

$$n{*}M_a + M^{+n} \rightleftharpoons n\,M_a + {*}M^{+n} \tag{13.3}$$

Cette méthode ne peut être appliquée qu'à un dosage radiochimique.

d) Par un cation d'un métal plus noble

$$m\,M_a + n'\,M^{+m} \rightleftharpoons n'\,M_a + m\,M^{+n} \tag{13.4}$$

On doit avoir:

$$E_o'^M > E_o^M$$

e) Par un couple oxydant: (X^p/X^m)

$$(m-p)\,M_a + nX^m \rightleftharpoons (m-p)\,M^{+n} + nX^p \tag{13.5}$$

Il faut que

$$E^X > E^M\,.$$