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: III: Réextraction de l'argent amalgamé

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: 22.07.2025

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

$|NH_3|_t$ = variable
Volume de la phase mercurique = 0,3 ml
Agitation manuelle

Résultats :

TABLEAU 16

$\|NH_3\|_t$ (Mole/l)	% d'argent extrait après ... sec.							
	10	15	20	30	40	45	60	75
$5 \cdot 10^{-1}$		86,9		93,8		98,2	98,5	100
1		95,0		99,1		100	99,8	
7,2	85,9		95,9	99,4	99,4	99,4		

Remarque :

La vitesse d'extraction de l'argent est d'autant plus grande, que la concentration en NH_3 est grand. Dans les meilleures conditions ($|NH_3|_t \geqslant 1\ M$), l'extraction est quantitative après 30 sec. d'agitation.

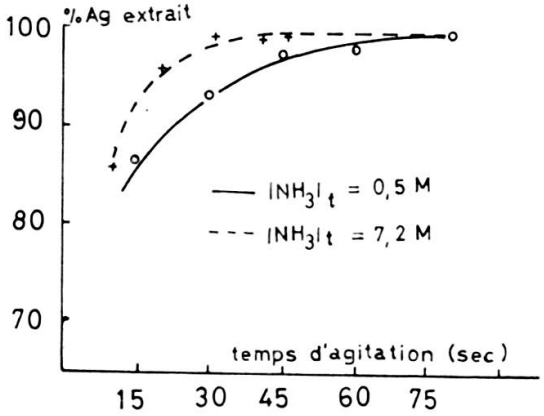

FIG. 20. — Conditions: $|Ag|_t$ = 4,3 μ g/4 ml
(Hg) = 0,3 ml
Agitation manuelle

III. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ

1. INTRODUCTION

Une simple extraction sur le mercure n'est pas toujours suffisante pour séparer un élément des autres. Pour augmenter la sélectivité de la méthode de séparation, il faut faire une réextraction de l'élément amalgamé, ce qui permet en plus son dosage chimique.

Nous étudions les méthodes de réextraction suivantes:

1) Réextraction de l'argent amalgamé par échange isotopique:

$$^{*}Ag_a + Ag^{+} = Ag_a + {}^{*}Ag^{+} \qquad (31.1)$$

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

2) Réextraction de l'argent amalgamé par un métal plus noble que l'argent (par exemple Au^{+3}):

$$m\,Ag_a + M^{+m} = M_a + m\,Ag^{+} \qquad (31.2)$$

Il faut que $E_o^M > E_o^{Ag}$.

3) Réextraction de l'argent amalgamé par un oxydant (0_2 ou Hg^{+2}) en présence d'un complexant fort de l'argent:

$$2\,Ag_a + Hg^{+2} + 2k\,L^p = 2\,Ag\,L_k^{(1+pk)} + Hg \qquad (31.3$$

Il faut que

$$E^{AgL} < E^{Hg}$$

En présence de 0_2 on a:

$$2\,Ag_a + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2k\,L^p = 2\,Ag\,L_k^{(1+pk)} + 2\,OH^-$$

2. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ PAR ÉCHANGE ISOTOPIQUE

Conditions d'expérience:

Amalgame: 0,3 ml de mercure contenant 1 μ g d'argent, traceur Ag^{110m}.
Phase aqueuse: volume variable (3 ou 4 ml)
$AgNO_3$ de concentrations variables
pH environ 7
Agitation mécanique pendant 8 min.

Résultats:

TABLEAU 17

Phase aqueuse		% d'argent réextrait
volume (ml)	Ag^+ introduit (g)	
4	$4{,}32 \cdot 10^{-6}$	0
3	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$	16,8
3	$2{,}16 \cdot 10^{-2}$	7,8

Remarques :

L'échange isotopique ne permet pas une réextraction rapide de l'argent amalgamé. Quand on agite l'amalgame avec une solution contenant plus que 2 mg d'argent, il apparaît à la surface de la goutte de mercure un précipité d'argent métallique qui ne peut plus s'amalgamer, car le mercure est très vite saturé en argent, ce dernier y étant relativement peu soluble (0,04 % en poids). Ce précipité empêche l'échange isotopique de se poursuivre, d'où le faible rendement d'extraction obtenu.

3. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ PAR UN MÉTAL NOBLE

3.1. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ PAR L'OR

La réaction d'échange est la suivante:

$$3\ Ag_a + Au^{+3} = Au_a + 3\ Ag^+$$

Conditions expérimentales:

Amalgame: 0,3 ml de mercure contenant 1 μ g d'argent. Traceur = Ag^{110m}.
Phase aqueuse: volume = 4 ml
pH environ 2
$H\ Au\ Cl_4$ de conc. variables.
Agitation mécanique pendant 10 min.

Résultats:

TABLEAU 18

$Au+3$ introduit (g)	% d'argent réextrait
$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	27,5
$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	23,5

Remarques :

Nous avons effectué ces essais en milieu acide, car le sel d'or n'est pas stable à des pH trop élevès. Dans nos conditions de travail, il y a formation d'un sel mercureux insoluble, qui s'adsorbe à la surface de la goutte de mercure, ce qui rend impossible une réextraction quantitative de l'argent.

3.2. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ PAR LE MERCURE

La réaction d'échange est la suivante:

$$2\ Ag_a + Hg^{+2} = Hg^0 + 2\ Ag^+$$

On a les 2 couples:

$$Ag/Ag^+ \text{ dont } E_0 = 0{,}80 \text{ v} \qquad (10)$$
$$Hg/Hg^{+2} \text{ dont } E_0 = 0.85 \text{ v}$$

Une oxydation (du moins partielle) de l'argent par le mercure (II) est donc théoriquement possible.

Conditions expérimentales:

Amalgame: 0,3 ml de mercure contenant 1 μ g d'argent. (Traceur $= Ag^{110m}$).
Phase aqueuse: volume = 4 ml, pH environ 7
$|Hg^{+2}|$ introduit variable.
Agitation mécanique pendant 5 min.

Résultats:

TABLEAU 19

$Hg+2$ introduit (M)	% d'argent réextrait
$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	36,0
$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	50,0
$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	50.0

La réextraction n'est donc pas quantitative, car les potentiels des 2 couples sont trop proches.

4. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ PAR UN OXYDANT, EN PRÉSENCE D'UN COMPLEXANT DE L'ARGENT

4.1. INTRODUCTION

Pour réextraire l'argent (c'est-à-dire le réoxyder), il faut travailler dans un milieu où ce dernier est moins noble que le mercure. L'introduction d'un complexant

fort de l'argent permet de déplacer le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ vers des valeurs plus basses (fig. 21), ce qui permet d'oxyder l'argent, soit par du mercure ionique préalablement introduit dans la phase aqueuse, soit par O_2 présent dans l'ampoule d'extraction.

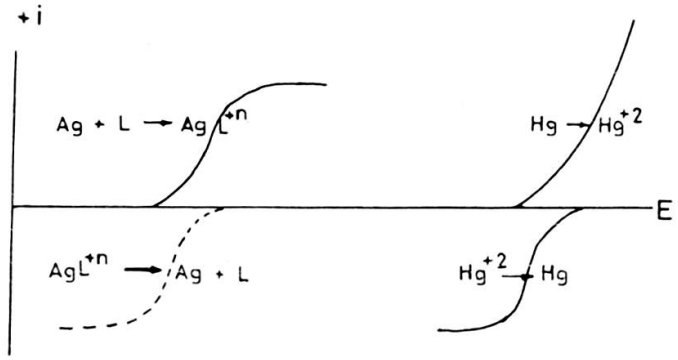

FIG. 21. — Déplacement du potentiel $E_{1/2}$ de l'argent par complexation de Ag^+ au moyen du ligand L.

4.2. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ EN MILIEU SCN^-

4.2.1. *Etude analytique*

Nous avons déjà étudié analytiquement les systèmes argent-SCN^- et mercure-SCN^- (chapitre II, 3.11.1.). En milieu SCN^- concentré (>1 M), l'argent devient moins noble que le mercure (fig. 12), de sorte qu'une réextraction est théoriquement possible. Nous avons d'ailleurs constaté une diminution du rendement d'extraction en milieu complexant très concentré (tab. 10).

4.2.2. *Etude expérimentale*

4.2.2.1. *Influence de la concentration du complexant sur le rendement de la réextraction*

Conditions: expérimentales:

Amalgame: 0,3 ml de mercure, contenant 1 μ g d'argent (traceur$=Ag^{110m}$).
Phase aqueuse: 4 ml, contenant le complexant (SCN^-) en concentrations variables.
Echangeur: ampoule à sceller de 5 ml.
L'air n'en est pas chassé, l'oxygène devant jouer le rôle d'oxydant.
Agitation mécanique pendant 10 min.

Résultats:

TABLEAU 20

$\|SCN^-\|_t$ (M)	% d'argent réextrait
$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	0
1,0	42,0
2,5	81,0
5,0	94,0
9,0	99,6

Le rendement de réextraction reste le même pour des quantités plus élevées d'argent:

Essai: Comme ci-dessus, mais avec 50 μ g d'argent amalgamé et $|SCN^-|_t = 9\ M$. Rendement de réextraction après 1 min. d'agitation manuelle > 99 %.

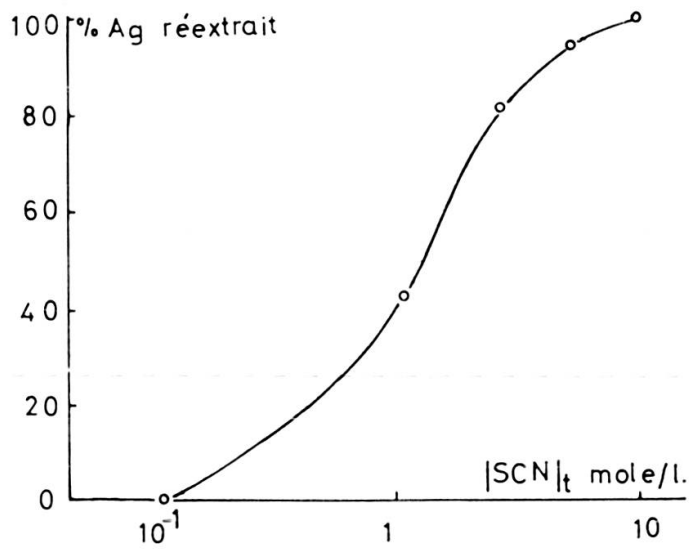

FIG. 22. — Influence de la concentration en SCN^- sur le rendement de la réextraction de l'argent amalgamé.

4.2.2.2. *Etudes de la vitesse de réextraction*

Conditions expérimentales:

Amalgame: 0,3 ml de mercure contenant 1 μ g d'argent (traceur $= Ag^{110m}$).
Phase aqueuse = 4 ml d'une solution de SCN^- 9 M.
Agitation mécanique ou manuelle.
Pas de désoxygénation de l'ampoule.

Résultats:

TABLEAU 21*a*

Type d'agitation	temps d'agitation (sec)	% d'argent réextrait
manuelle	15	90,0
manuelle	30	94,0
manuelle	60	96,2

TABLEAU 21*b*

Type d'agitation	temps d'agitation (sec)	% d'argent réextrait
mécanique	60	96,1
mécanique	180	99,0
mécanique	300	>99
mécanique	600	>99

Remarques

La réextraction de l'argent en milieu SCN^- est un peu plus lente que l'extraction (II: 3.11.2.2.), puisqu'il faut un peu plus de 60 sec. pour qu'elle soit quantitative.

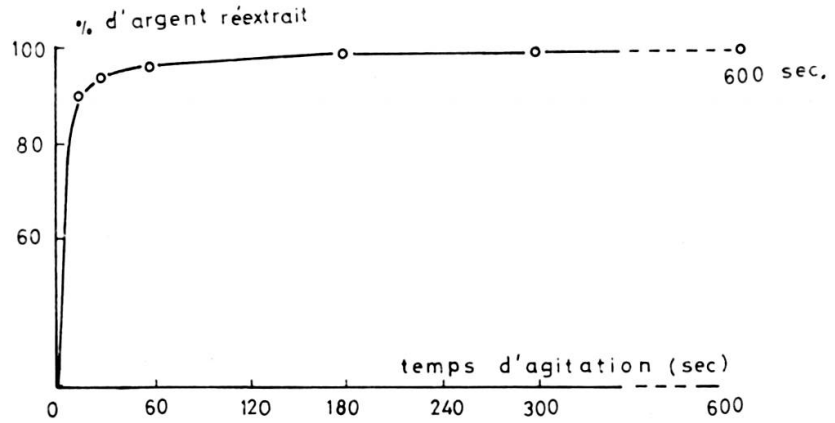

FIG. 23. — Vitesse de réextraction de l'argent amalgamé, en milieu SCN^- 9 *M*.

4.2.2.3. *Réextraction de l'argent en présence de Hg^{+2} et de SCN^-*

Conditions expérimentales:

Amalgame = 0,3 ml de mercure contenant 1 μ g d'argent (traceur = Ag^{110m}).
Phase aqueuse = 4 ml contenant une solution de SCN^- 6 *M* et Hg^{+2} $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ *M*. (pH environ 12)

La phase aqueuse et l'ampoule d'extraction sont désoxygénés par un courant d'azote. Agitation mécanique pendant 5 min.

Résultat:

Rendement de la réextraction = 97 %,

Un essai effectué dans les mêmes conditions, mais en absence de mercure ionique (donc en absence d'oxydant) nous a donné un rendement de réextraction inférieur à 1 %.

4.3. RÉEXTRACTION DE L'ARGENT AMALGAMÉ EN MILIEU CYANURE

4.3.1. *Etude analytique*

4.3.1.1. *Complexes possibles*

HCN	$\log K_{HCN} = 9{,}3$	(17)	$AgOH$	$\log \beta_1 = 3{,}0$	(1)
$Ag(CN)_2^-$	$\log \beta_2 = 20{,}7$	(17)	$Ag(OH)_2^-$	$\log \beta_2 = 4{,}7$	
$Ag(CN)_3^{-2}$	$\log \beta_3 = 21{,}4$		$HgOH^+$	$\log \beta'_1 = 11{,}5$	(2)
$Hg(CN)_2$	$\log \beta'_2 = 34{,}7$	(17)	$Hg(OH)_2$	$\log \beta'_2 = 22{,}6$	
$Hg(CN)_4^{-2}$	$\log \beta'_4 = 41{,}5$				

4.3.1.2. $\alpha_{M(CN,OH)}$.

$$\alpha_{CN(H)} = 1 + 10^{9,3}\,|H^+|$$

$$\alpha_{Ag(CN.OH)} = 1 + 10^{20,7}\frac{|CN|_t^2}{\alpha^2_{CN(H)}} + 10^{21,4}\frac{|CN|_t^3}{\alpha^3_{CN(H)}} + 10^{3,0}\,|OH| + 10^{4,7}\,|OH|^2$$

$$\alpha_{Hg(CN,OH)} = 1 + 10^{34,7}\frac{|CN|_t^2}{\alpha^2_{(CNH)}}\,10^{41,5}\frac{|CN|_t^4}{\alpha^2_{CN(H)}} + 10^{11,5}\,|OH| + 10^{22,6}\,|OH|^2$$

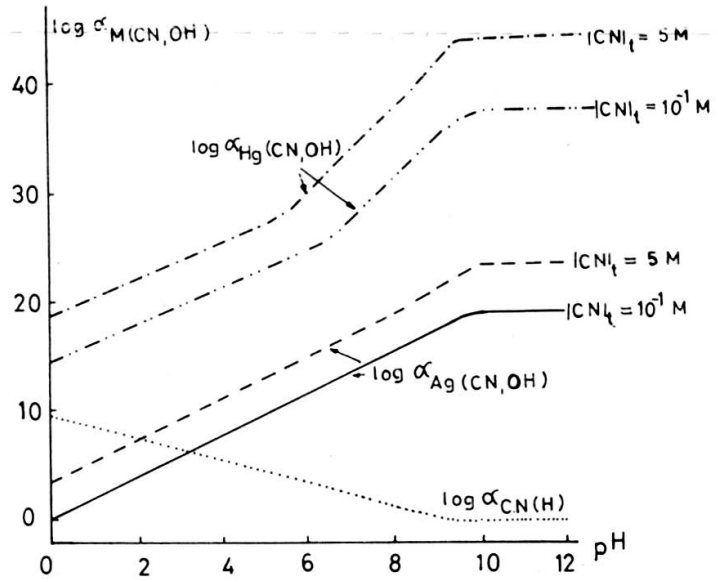

FIG. 24. — Courbes des $\alpha_{M(CN,OH)}$ en fonction du pH, pour $|CN|_t = 10^{-1}\,M$ et $5\,M$.

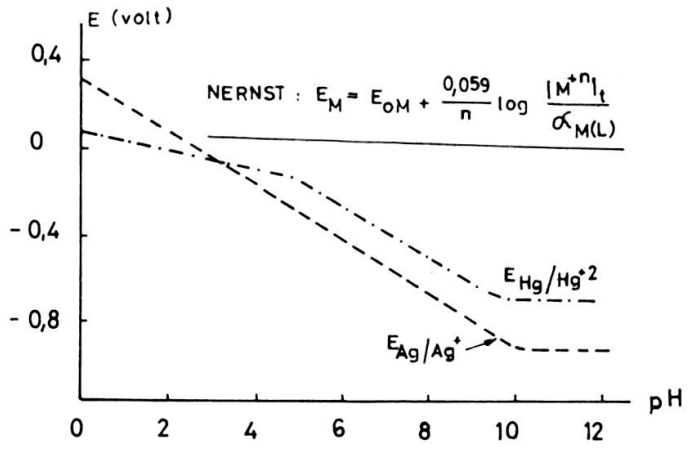

FIG. 25. — Courbes des potentiels redox des systèmes Ag/Ag^+ et Hg/Hg^{+2} calculées par les formules de Nernst.
Conditions de calcul: $|CN|_t$ 5 M
$|Ag|_t = 10^{-5,6}$ M
$|Hg|_t = 10^{-7,9}$ M

Remarques :

Une réextraction quantitative de l'argent est théoriquement possible à partir du pH 4.

4.3.2. *Etude expérimentale*

4.3.2.1. *Influence de la concentration en cyanure sur la réextraction de l'argent*

Conditions expérimentales:

0,3 ml de mercure contenant 1 μ g d'argent amalgamé (traceur $= Ag^{110m}$).
4 ml d'une solution de cyanure de conc. variables (pH 8 à 9).
Echange fait dans ampoule de 5 ml, non désoxygénée.
Agitation mécanique pdt. 1 min. (équilibre pas atteint).

Résultats:

TABLEAU 22

$\|CN\|_t$ (M)	% d'argent réextrait
$5,0 \cdot 10^{-2}$	74
$5,0 \cdot 10^{-1}$	94,3
$6,25 \cdot 10^{-1}$	96,4
2,5	98,4
5,0	>99

Vitesse de réextraction en milieu cyanure 5 M.

Conditions d'expérience:

comme ci-dessus, mais avec $|CN|_t = 5\ M$.
Agitation mécanique.

Résultats:

TABLEAU 23

temps d'agitation (sec)	% d'argent réextrait
15	85
30	95
45	98
60	>99
75	>99

Vitesse de réextraction en milieu cyanure $5 \cdot 10^{-2}\ M$.

Les conditions d'expérience sont les mêmes que ci-dessus, mais $|CN|_t = 5 \cdot 10^{-2}\ M$.

Résultats:

TABLEAU 24

temps d'agitation (min)	% d'argent réextrait
1	74
5	81
10	82

Remarques :

La vitesse de réextraction en milieu CN^- varie fortement avec la concentration du complexant (tab. 22 à 24, fig. 26). Dans les meilleures conditions ($|CN|_t = 5\ M$), la réextraction est quantitative après une agitation de 45 à 60 sec.

La concentration en argent amalgamé n'influence pratiquement pas la vitesse de réextraction, cette dernière étant quantitative après 1 min. d'agitation pour les amalgames suivants:

0,3 ml de mercure contenant 1 μ g d'argent,
0,3 ml » » » 10 μ g »
0,4 ml » » » 43 μ g »

4.3.2.2. *Concentration de l'argent par double extraction*

On peut augmenter la sensibilité du dosage de l'argent en le concentrant par double extraction sur le mercure. Pour ce faire, on procède comme suit:

a) On extrait l'argent de la phase aqueuse en milieu complexant fort du mercure, par une des méthodes que nous avons décrites dans le chapitre II.

b) On réextrait ensuite l'argent amalgamé dans un très faible volume de CN^- ou de SCN^-, en présence de Hg^{+2} ou de O_2.

Il est possible de concentrer par cette méthode l'argent d'un facteur de 10 à 20. Une application pratique sera décrite dans le chapitre IV.

Essai:

0,3 ml de mercure contenant 21 μ g d'argent amalgamé.
0,5 ml d'une solution de cyanure 2 *M*.
Echange effectué dans une ampoule à sceller de 2 ml.
Agitation mécanique de 5 min.
Rendement de la réextraction: > 98 %.

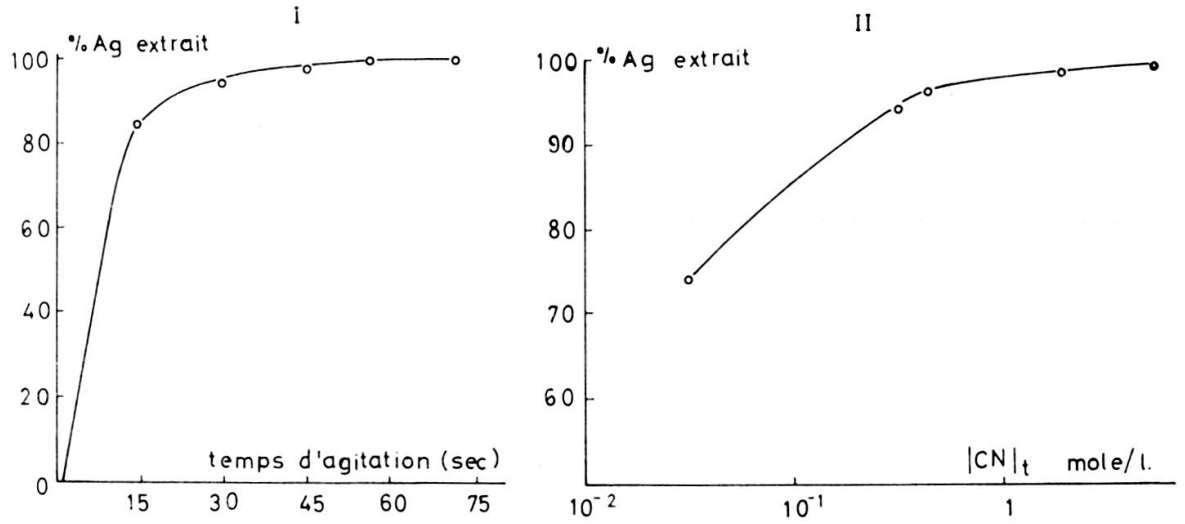

FIG. 26. — Réextraction de l'argent amalgame par l'oxygene en milieu complexant CN^-.

I. Cinetique d'extraction en milieu CN^- 5 *M*.
II. Influence de la concentration du complexant sur le rendement d'extraction de l'argent.
Conditions expérimentales: 0,3 ml d'amalgame contenant 1 microg. d'argent.
Phase aqueuse = 4 ml
Agitation mécanique pdt. 1 min
Ampoule de 5 ml, dont l'air n'a pas été chassée.