Généralités

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **22 (1969)**

Heft 2

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://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

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