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: II: Extraction de l'argent par échange redox

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

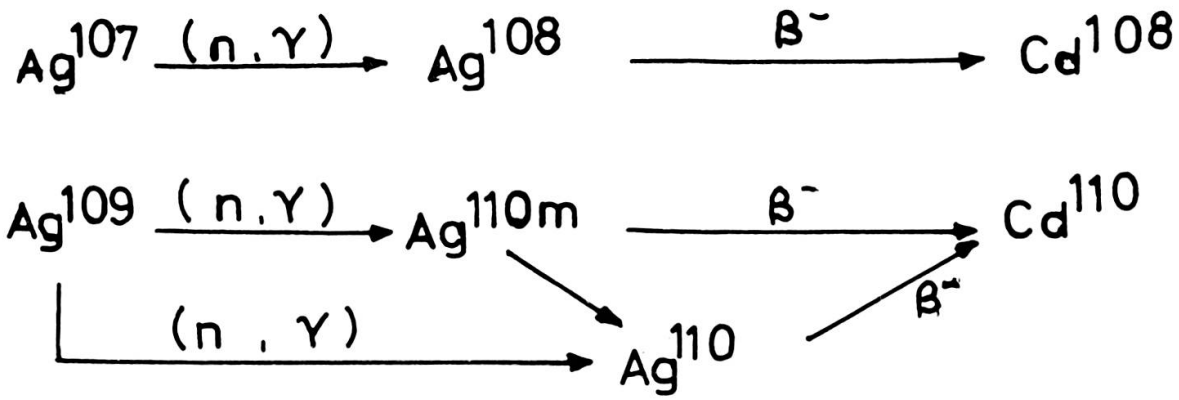
Download PDF: 20.02.2026

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

II. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR ÉCHANGE REDOX

1. INTRODUCTION

L'argent se laisse doser facilement par activation aux neutrons thermiques. Deux radioisotopes peuvent se former: Ag^{108} et Ag^{110}, selon le schéma suivant:



Abondance isotopique: Ag^{107} 51,35%
Ag^{109} 48,65%

Section efficace (Barn):

Ag^{107} (n, γ) Ag^{108}	= 44	Barn
Ag^{109} (n, γ) $Ag^{110\,m}$	= 2,8	»
Ag^{109} (n, γ) Ag^{110}	= 110	»

Les radioisotopes formés sont des émetteurs béta et gamma.

TABLEAU 1

Radioisotope	Periode	Energie des rayons γ émis (Mev)
Ag^{108}	2,3 min.	0,43 et 0,60
Ag^{110}	24,2 sec.	surtout 0,66
Ag^{110m}	253 jours	0,116 — 1,51

On constate qu'il est plus facile de former dans un réacteur l'argent 110 que l'argent 108. La formation de ce dernier peut être évitée en fixant un temps d'activation suffisamment court.

Le dosage effectué sur Ag^{110} présente certains avantages:

— Court temps d'activation de l'échantillon.
— Temps d'analyse rapide.
— Décontamination rapide.
— La quasi-totalité du rayonnement gamma est émis avec une énergie de 0,66 Mev. Il y a donc formation d'un seul pic photoélectrique.

Vu la période courte de Ag^{110} (24,2 sec), l'analyse et, s'il y a lieu la séparation, doivent s'effectuer rapidement. Ceci montre l'intérêt d'une méthode rapide de séparation de l'argent.

Des essais de sensibilité effectués sur des solutions pures d'argent, irradiées pendant 3 min (à saturation) avec un flux de 10^{10} neutrons $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ sec^{-1} ont donné les résultats suivants:

TABLEAU 2

Isotope formé	ppm d'argent dosables pour des temps de décroissance de		
	30 sec	60 sec	90 sec
Ag^{110}	0,4	1,0	1,5

2. BASES THÉORIQUES DE L'ÉCHANGE REDOX ARGENT-MERCURE (EXTRACTION)

2.1. CONDITIONS ÉLECTROCHIMIQUES

L'équilibre chimique d'oxydo-reduction qui est à la base de cet échange est commandé par les potentiels ox/red des couples Ag/Ag^{+}, Hg/Hg^{+2} et éventuellement $2\,Hg/Hg_2^{+2}$. Les potentiels normaux Ox/red de ces couples sont:

TABLEAU 3

Réaction	E_0 (volt)
$Ag \rightleftarrows Ag^{+} + e$	+0,799
$Hg \rightleftarrows Hg^{+2} + 2e$	+0,852
$2\,Hg \rightleftarrows Hg_2^{+2} + 2e$	+0,798

Etant donné la faible différence de potentiel entre ces couples, un échange quantitatif entre des ions d'argent et le mercure n'est pas possible. Des calculs

théoriques ont en effet montré, que pour réduire 1 μ g d'argent, il faut que le potentiel électrochimique du système Ag/Ag^+ soit supérieur de environ 0,1 v à celui du système Hg/Hg ionique [25]. Pour rendre l'échange quantitatif, il faut donc augmenter cette différence de potentiel entre les deux couples qui prennent part à la réaction d'oxydo-réduction. On sait que la complexation d'un cation déplace son potentiel de demi-vague vers des valeurs plus faibles de E (fig. 1):

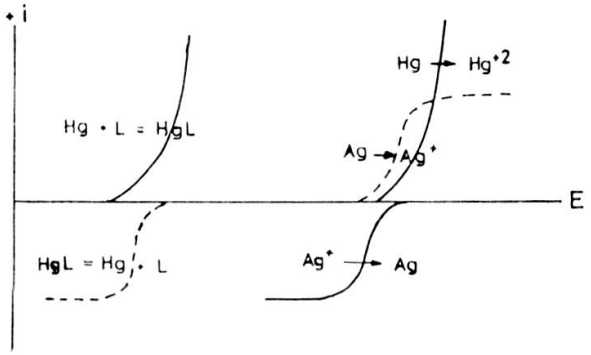


FIG. 1. — Courbes polarisation représentant le déplacement de $E_{1/2}$ du mercurepar complexation de Hg^{+2} au moyen du ligand L.

L'introduction dans la phase aqueuse d'un complexant fort du mercure ionique (le plus souvent de Hg^{+2}) permet de créer la différence de potentiel nécessaire. En appliquant l'équation 12.2. à l'échange Hg-Ag^+, il vient:

$$2\,Ag^+ + Hg + kL^p \rightleftharpoons 2\,Ag_a + Hg\,L_k^{2\,+\,pk} \qquad (221.1)$$

Une étude systématique de l'extraction de l'argent par le mercure en milieu complexant est faite dans le chapitre 3.

2.2. CONDITIONS CHIMIQUES

La solubilité de l'argent dans le mercure est relativement faible, elle n'est que de 0,04 % en poids [26], ce qui correspond à 1,6 mg d'argent dans 0,3 ml de mercure. Des essais ont cependant montré que le rendement d'extraction de l'argent diminue déjà à partir de 0,25 mg pour 0,3 ml de mercure [25], ce qui fait que cette méthode ne permet que la séparation de traces d'argent.

2.3. CINÉTIQUE DE L'ÉCHANGE REDOX ARGENT-MERCURE

La réaction d'échange entre l'ion argent et le mercure est d'ordre 1 [31], comme c'est le cas de la réaction mercure-ions mercure, étudié par Haissinski et coll. [32]. Des études, faites notamment par Okashita [30] montrent, que la vitesse d'extraction de l'argent par le mercure obéit à la loi exponentielle des réactions d'échange hétérogènes.

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1. APPAREILLAGE

Pour nos essais, nous avons repris le dispositif expérimental déjà utilisé par Loepfe.

L'appareillage (fig. 2) consiste en un vibreur « Chémap » du type E1 (4). L'échange se fait dans une ampoule à sceller de 1 à 10 ml, au col élargi (1), permettant l'introduction rapide des réactifs. L'ampoule est fermée par soudure du col (2) et placée dans une manchette en caoutchouc de 3 cm de long (6). La partie inférieure de l'ampoule repose légèrement sur l'aile métallique du bras du vibreur (7) de sorte que les deux phases (aqueuse et mercure) étalées, se prêtent bien aux mouvements verticaux du vibreur. Grâce à la fixation élastique de l'ampoule, le mercure se disperse en de fines gouttelettes. Une vis (8) permet de régler facilement l'intensité de la vibration.

Cette technique présente certains avantages:

— Pas de pertes dans les rodages et les bouchons, grâce à l'emploi des ampoules.
— Possibilité d'immerger le tout dans un bain thermostatisé (fig. C).
— Facilité de travailler en absence d'oxygène si cela est nécessaire.
— Séparation facile des deux phases après l'échange:

L'ampoule est ouverte à l'endroit le plus étroit (3) et reversée. La phase métallique sort par son propre poids, tandis que la quasi-totalité de la phase aqueuse reste dans l'ampoule.

Certains échanges ont été faits par agitation manuelle (notamment des essais de cinétique). Dans ce cas, l'extraction se fait dans des éprouvettes en polystyrène de 6 ml, munis d'un bouchon en plastique. Pour séparer les deux phases, on pipette la phase aqueuse surnageante.

3.2. RÉACTIFS

Tous les réactifs utilisés sont de qualité « puriss.p.a. ». L'eau est bidistillée.

3.3. TRACEURS

Les essais systématiques sur l'extraction de l'argent sont effectués à l'aide de l'argent 110m comme traceur (période = 253 j.).

Pour les essais de sélectivité nous utiliserons soit des traceurs radioactifs préparés par nos propres soins par activation neutronique (Au^{198}, Cu^{64} et Cu^{66} etc.), soit des traceurs de plus longue période tel le Pb^{210}, Zn^{65} etc. achetés chez le producteur.

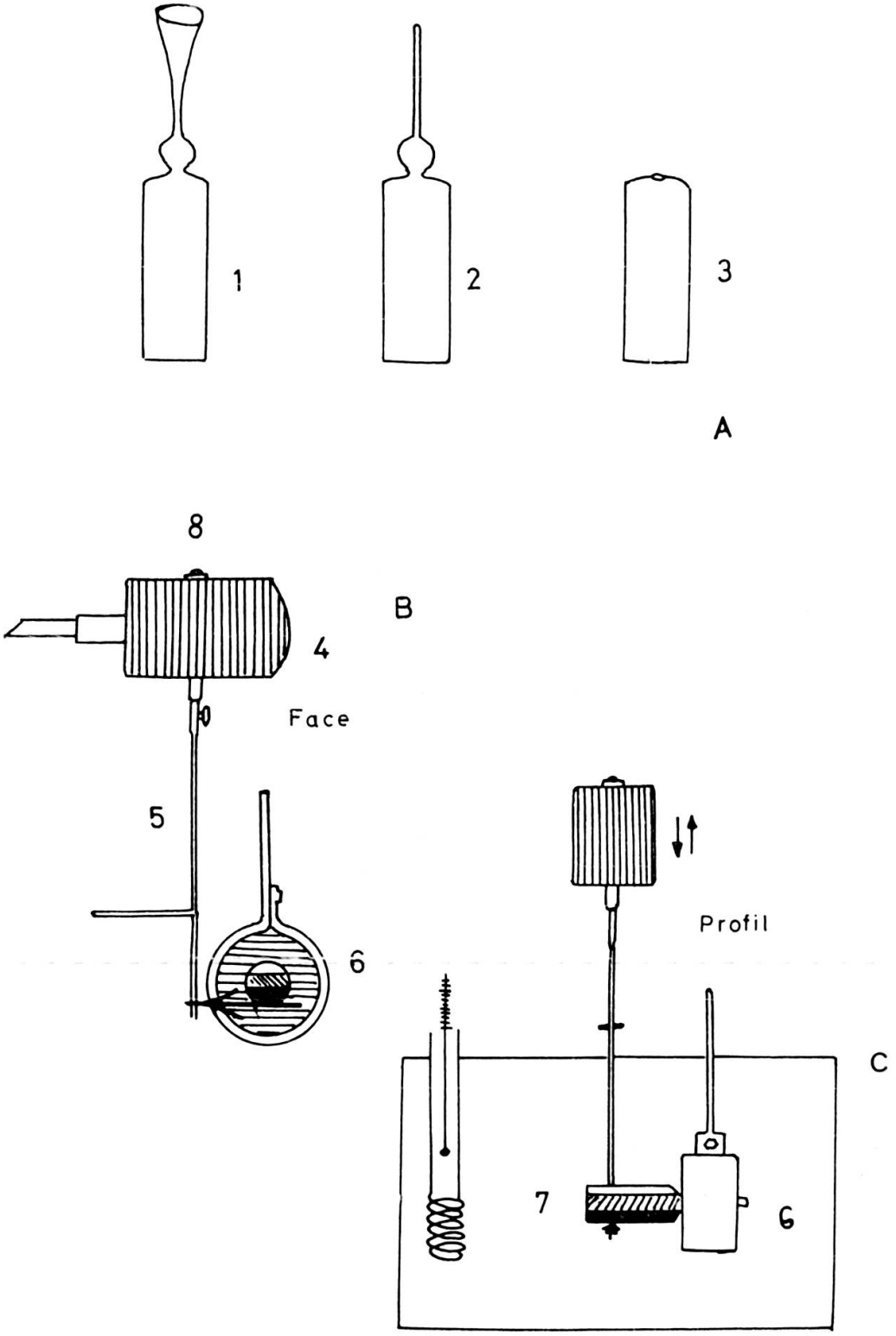


FIG. 2. — Appareillage.

A. Ampoules d'échange de 5 ml. B. Vue de côté de l'échangeur
C. Vue de face de l'échangeur plongé dans un ultra-thermostat

3.4. MODE OPÉRATOIRE

On introduit dans l'ampoule à sceller les réactifs en solution, ainsi que le mercure métallique. L'ampoule est fermée sur une flamme (éventuellement après avoir chassé au préalable l'air par un courant d'azote). L'ampoule est ensuite placée sur le bras du vibreur comme indiqué plus haut.

Une fois l'agitation terminée, on ouvre l'ampoule avec une lime, la renverse, et reçoit le mercure dans une petite éprouvette en polystyrène de 6 ml. La phase métallique est lavée avec 2 fois 4 ml d'une solution renfermant le même complexant que celui utilisé pour l'extraction de l'argent.

3.5. ANALYSE SPECTROMÉTRIQUE

Les mesures quantitatives d'activité sont effectuées à l'aide de l'équipement électronique suivant:

A) Pour des mesures d'activité sur des solutions pures (radioisotopes d'un seul élément):

Un spectromètre gamma monocanal Landis-Gyr ELB 5, muni d'un timer du type ELD 5 et d'une alimentation THT.

B) Pour des mesures sur des spectres complexes, études de sélectivité et applications (radioisotopes de plusieurs éléments):

Un spectromètre gamma multicanaux SA 40 (à 400 canaux) « Intertechnique », muni d'un cristal plat de NaI 5 · 5 cm, d'une alimentation THT VH 20, d'un chassis de commande BK 21, d'un calculateur intermédiaire RG 23 et d'une machine imprimante IBM (ou « ADDOX-X »).

3.6. CALCULS THÉORIQUES DE POTENTIEL

L'étude expérimentale de l'extraction de l'argent dans les divers milieux complexants est précédée par une étude théorique qui doit permettre de fixer les conditions d'extraction optima. Cette étude comprend:

A) *Une détermination des* $\alpha_{M(L)}$ selon Ringbom [27].

Définition:

$$\alpha_{M(L)} = \frac{|M|\ total}{|M|\ libre} = \frac{|M|_t}{|M|} \qquad (236.1.)$$

Les $\alpha_{M(L)}$ sont une mesure du degré de complexation du cation M^{+n} par un complexant L. Plus $\alpha_{M(L)}$ est grand, plus M est complexé.

B) *Une détermination des potentiels électrochimiques de l'argent et du mercure dans le milieu considéré.*

a) Le potentiel de la solution d'argent après une extraction (réduction et amalgamation) de 99 % d'argent (rendement quantitatif).

D'après une théorie développée et vérifiée expérimentalement par Jangg et H. Kirchmayr [28], le potentiel d'un amalgame d'un métal ne présentant aucune surtension avec le mercure (comme c'est le cas pour l'argent), varie avec la concentration de ce métal dans le mercure entre le potentiel du mercure pur et le potentiel standard E_0 du système M solide/M^{+n} (fig. 3).

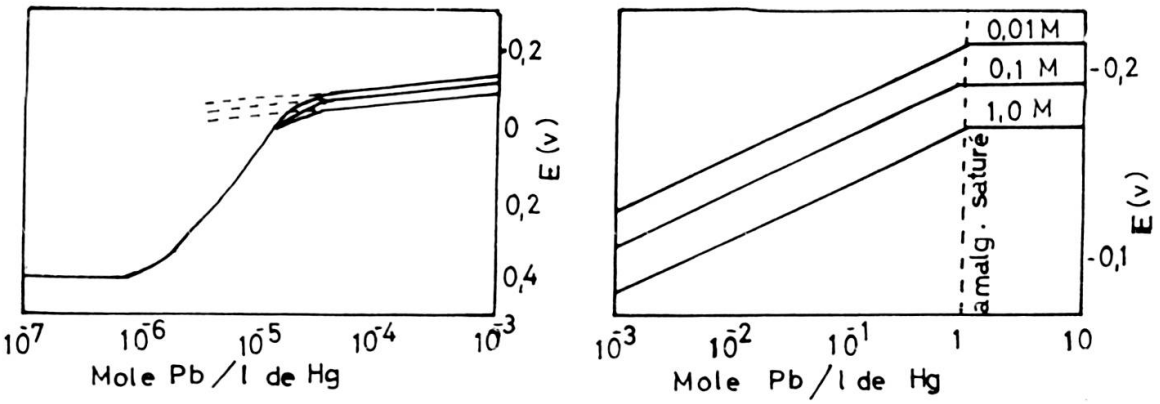


FIG. 3a. — Variation du potentiel de l'amalgame de Pb avec la concentration en Pb de l'amalgame et de la solution.

Nous donnons le diagramme E_a (pot. amalgamme) en fonction de a_M (activité de M^{+n}) pour le système Pb_a/Pb^{+2} (fig. 3), en guise d'exemple. Pour un amalgame très dilué en plomb ($>10^{-6}M$ de Pb_a), le potentiel électrochimique de l'amalgame, sous l'influence de la polarisation, se rapproche rapidement de celui du mercure pur. En augmentant la concentration de Pb_a, le potentiel fait un saut assez brusque, pour varier ensuite conformément à l'équation:

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{M+n} \cdot a_{Mas}}{a_{Ma}} \qquad (236.2.)$$

Enfin, le potentiel d'un amalgame saturé est égal au potentiel du métal pur (dans ce cas, du système Pb/Pb^{+2}).

a_{M+n} = activité du ion métallique en solution
a_{Mas} = activité du métal amalgamé à saturation
a_{Ma} = activité du métal amalgamé
E_0 = potentiel normal du système M/M^{+n}.

Sachant que

$$a_{M+n} = \frac{a_{Mt}}{\alpha_{M(L)}},$$

l'équation ci-dessus devient, pour un échange de 99%: (M_t=quant. totale de M).

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{10^{-2} \cdot a_{Mt} \cdot a_{Mas}}{\alpha_{M(L)} \quad \alpha_{Ma}} \qquad (236.3.)$$

Pour nos calculs de potentiel nous remplaçons les activités par les concentrations. La formule appliquée est donc:

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{| M^{+n} | \cdot | M_{as} |}{| M_a |} \qquad (236.4.)$$

ou

$$E_a = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \log_{10} \frac{10^{-2} | M^{+n} |_t \cdot | M_{as} |}{\alpha_{M(L)} \; | M_a |} \qquad (236.5.)$$

Pour l'argent on a les constantes suivantes:

- $E_0 = 0{,}80$ volt
- $| M_{as} | = 10^{-2,3}$ Mole (ce qui correspond à une solubilité en poids de 0,04% d'argent dans le mercure (26).

2) Calcul du potentiel de la solution de mercure (II) obtenue après une extraction de 99% d'argent:

Le calcul est fait à l'aide de la formule de Nernst:

$$E_{Hg} = E_0 + \frac{RT}{nF} ln | Hg^{+2} | \qquad (236.6.)$$

en introduisant les α selon Ringbom, il vient:

$$E_{Hg} = E_0 + 0{,}030 \log_{10} \frac{|Hg|_t}{\alpha_{Hg(L)}} \qquad (236.7.)$$

$$E_0 (Hg/Hg^{+2}) = 0{,}85 \text{ volt}$$

$| Hg |_t = 1/2 \, | Ag |_t$ car l'extraction est basée sur l'équation:

$$2 Ag^+ + Hg^o = 2 Ag^o + Hg^{+2}$$

Un exemple de calcul détaillé est donné dans le chapitre suivant (3.7.1.).

3.7. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT HYDROXYLE

3.7.1. *Etude analytique*

3.7.1.1. *Complexes possibles*

$$Ag^+ + OH^- = AgOH \qquad \log \beta_1 = 3{,}0 \qquad (1)$$
$$Ag^+ + 2OH^- = Ag(OH)_2^- \qquad \log \beta_2 = 4{,}7$$
$$Hg^{+2} + OH^- = HgOH^+ \qquad \log \beta'_1 = 11{,}5 \qquad (2$$
$$Hg^{+2} + 2OH^- = Hg(OH)_2 \qquad \log \beta'_2 = 22{,}6$$

3.7.1.2. *Calcul des* $\alpha_{M(OH)}$.

$$\alpha_{Ag(OH)} = \frac{|Ag|_t}{|Ag^+|} = \frac{|Ag^+| + |AgOH| + |Ag(OH)_2^-|}{|Ag^+|}$$

mais

$$AgOH = \beta_1 |Ag^+| |OH^-|$$

et

$$Ag(OH)_2^- = \beta_2 |Ag^+| |OH^-|^2$$

d'où:

$$\alpha_{Ag(OH)} = 1 + 10^{3,0} |OH^-| + 10^{4,7} |OH^-|^2$$

Pour le mercure on a:

$$\alpha_{Hg(OH)} = \frac{|Hg|_t}{|Hg^{+2}|} = \frac{|Hg^{+2}| + |HgOH^+| + |Hg(OH)_2|}{|Hg^{+2}|}$$

et, en introduisant les constantes de stabilité des complexes formés, il vient:

$$\alpha_{Hg(OH)} = 1 + 10^{11,5} |OH^-| + 10^{22,6} |OH^-|^2$$

3.7.1.3. *Calculs de potentiel*

Conditions de calcul:

$$|Ag|_t = 10^{-4}\ M \qquad |Hg|_t = 5 \cdot 10^{-5}\ M$$

Volume de la phase mercurique = 0,3 ml

$$E_{0\ Ag/Ag^+} = 0{,}80\,v$$

$$E_{0\ Hg/Hg^{+2}} = 0{,}85\,v$$

Formules appliquées:

a) Pour le calcul du potentiel du système Hg/Hg^{+2}:

$$E_{Hg} = 0{,}85\,v + 0{,}030 \log \frac{5 \cdot 10^{-5}}{\alpha_{Hg(OH)}} \text{ (Nernst)}$$

b) Pour le calcul du potentiel du système Ag/Ag^{+}, après une extraction de 99% d'argent:

$$E_{Ag} = 0{,}80\,v + 0{,}059 \log \frac{|Ag|_t \, |Ag|_{as}}{100 \cdot \alpha_{Ag(OH)} \cdot |Ag|_a}$$

Dans nos conditions, 42,8 μg d'argent ont passé dans 0,3 ml de mercure, ce qui correspond à une concentration $|Ag|_a$ de $10^{-2,9} M$.

La solubilité de l'argent dans le mercure est de 0,04% en poids [7], ce qui correspond à $10^{-2,3} M$ d'argent dans 1 litre de mercure. Donc:

$$E_{Ag} = 0{,}80\,v + 0{,}059 \log \frac{10^{-6} \cdot 10^{-2,3}}{\alpha_{Ag(OH)} \cdot 10^{-2,9}}$$

Tant que le potentiel électrochimique du couple Hg/Hg^{+2} est supérieur à celui du couple Ag/Ag^{+}, l'équilibre de l'équation

$$2\,Ag^{+} + Hg \rightleftarrows Hg^{+2} + 2\,Ag$$

est déplacé vers la gauche. Un rendement d'extraction supérieur à 99% est théoriquement possible à partir du pH 6,7 (fig. 3), car alors

$$E_{Ag/Ag^{+}} > E_{Hg/Hg^{+2}} .$$

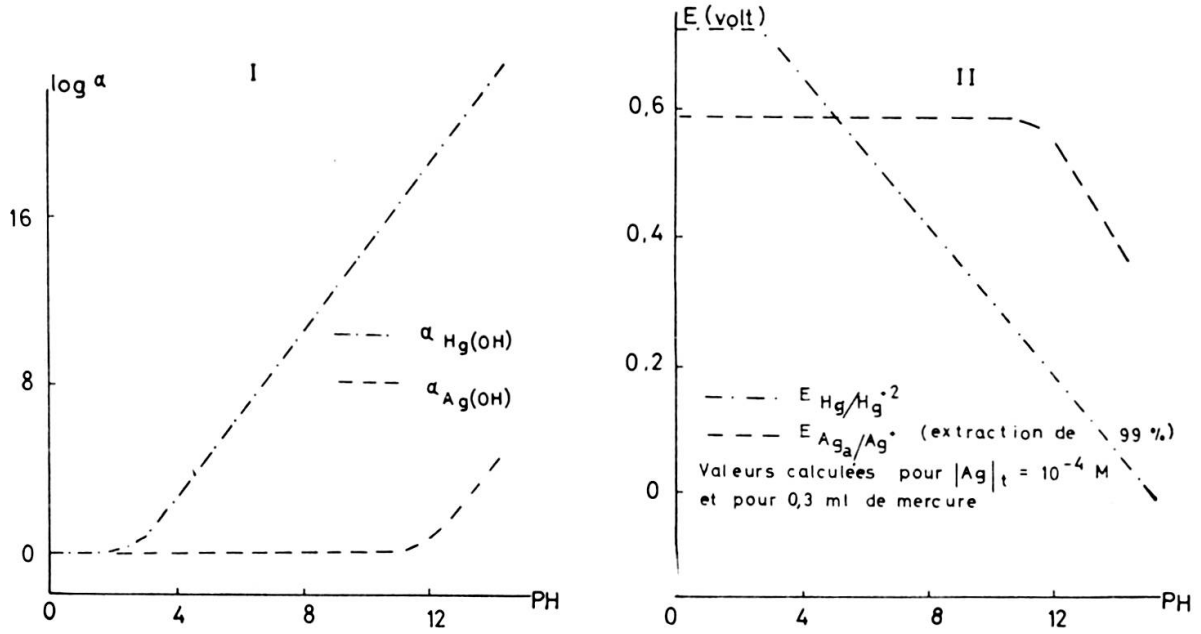


FIG. 3. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant hydroxyle.
I. Courbes des $\alpha_{M(OH)}$ selon Ringbom.
II. Variation des potentiels redox de l'argent et du mercure avec le pH.

3.7.2. *Etude expérimentale*

3.7.2.1. *Influence du* pH *sur l'extraction de l'argent*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t$ variable
pH variable
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 5 min.

Résultats:

TABLEAU 4

$\|Ag\|_t$ (M)	pH	rapport molaire $\frac{\|OH^-\|}{\|Ag\|_t}$	% de Ag extraits
$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	7,0	$4 \cdot 10^{-2}$	81,0
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	7,0	1	81,5
$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	9,8	6	86,3
$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	10,7	$2 \cdot 10^2$	87,5
$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	11,7	$2 \cdot 10^3$	98,7
$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	12,7	$2 \cdot 10^4$	98,0
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	12,7	$5 \cdot 10^2$	97,7
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	13,0	$1 \cdot 10^3$	98,2
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	13,4	$4 \cdot 10^3$	98,8
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	13,7	$5 \cdot 10^3$	98,8

Il faut que le rapport molaire $|OH^-|/|Ag|_t$ soit supérieur à 500 pour que l'extraction de l'argent soit optimum.

3.7.2.2. *Etude de cinétique*

Conditions expérimentales:

$|Ag|_t$ $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ g ou $86{,}4 \cdot 10^{-6}$ g renfermant Ag 110 m (traceur).
$pH = 13{,}0$
Volume de la phase aqueuse: 5 ml
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation manuelle.

Résultats: (fig. 4).

Chaque point résulte de la moyenne de deux essais. On constate, que la vitesse d'extraction de l'argent ne dépend pratiquement pas de la concentration initiale de ce dernier. Le rendement maximum d'extraction est obtenu après une agitation de 1 min.

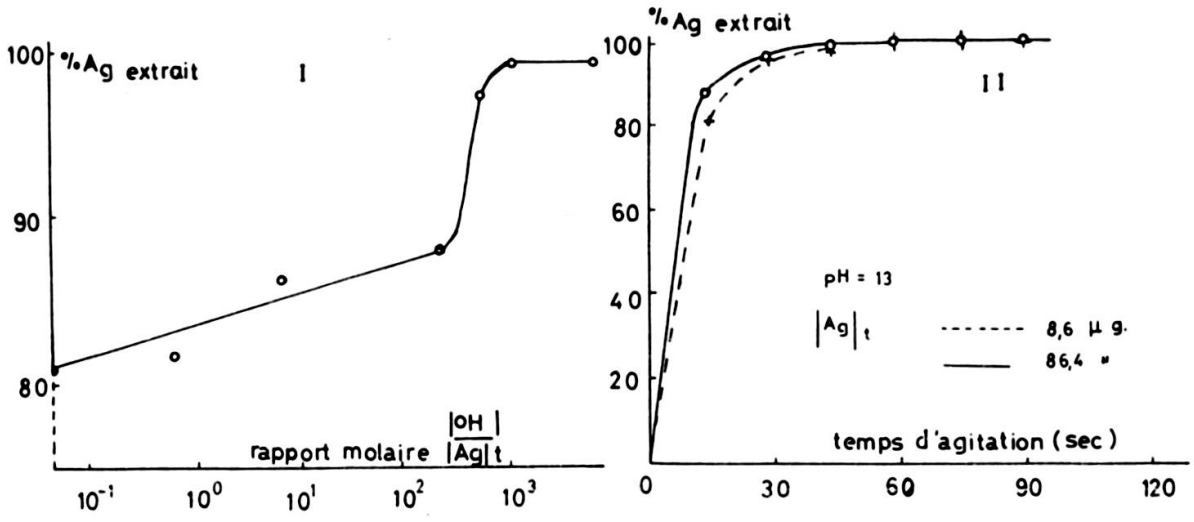


FIG. 4. — Extraction de l'agent en milieu complexant hydroxyle.

I. Influence de la concentration du complexant sur le rendement d'extraction de l'argent. Conditions expérimentales: voir tab. 4.

II. Etude de cinétique.
Conditions d'extraction: Volume de la phase mercure 0,3 ml
Volume de la phase aqueuse 5 ml

3.8. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT BROMURE

3.8.1. *Etude analytique*

3.8.1.1. *Complexes possibles*

Avec Hg^{+2}:

$$Hg^{+2} + Br^- = Hg\,Br^+ \qquad \log \beta'_1 = 9{,}1 \qquad (3)$$
$$Hg^{+2} + 2\,Br^- = Hg\,Br_2 \qquad \log \beta'_2 = 17{,}3$$
$$Hg^{+2} + 3\,Br^- = Hg\,Br_3^- \qquad \log \beta'_3 = 19{,}7$$
$$Hg^{+2} + 4\,Br^- = Hg\,Br_4^{-2} \qquad \log \beta'_4 = 21{,}0$$

Avec Ag^+:

$$Ag^+ + Br^- = Ag\,Br \qquad \log \beta_1 = 4{,}1 \qquad (3b)$$
$$Ag^+ + 2\,Br^- = Ag\,Br_2^- \qquad \log \beta_2 = 7{,}1$$
$$Ag^+ + 3\,Br^- = Ag\,Br_3^{-2} \qquad \log \beta_3 = 8{,}0$$
$$Ag^+ + 4\,Br^- = Ag\,Br_4^{-3} \qquad \log \beta_4 = 8{,}9$$

Suivant les conditions, il faut également tenir compte des complexes hydroxylés:

$$Hg\,OH^+ \qquad \log \beta'_1 = 11{,}5 \qquad (2)$$
$$Hg(OH)_2 \qquad \log \beta'_2 = 22{,}6$$
$$Ag\,OH \qquad \log \beta_1 = 3{,}0 \qquad (1)$$
$$Ag(OH)_2^- \qquad \log \beta_2 = 4{,}7$$

3.8.1.2. *Calcul des* $\alpha_{M(Br,OH)}$

$$\alpha_{Hg(Br,OH)} = 1 + 10^{9,1} \mid Br \mid_t + 10^{17,3} \mid Br \mid_t^2 + 10^{19,7} \mid Br \mid_t^3 + 10^{21,0} \mid Br \mid_t^4 + 10^{11,5} \mid OH \mid + 10^{22,6} \mid OH \mid^2$$

En posant $\alpha_{Br(H)} = 1$, c'est-à-dire en négligeant l'action complexante des protons sur Br^- (pH supérieur à 3).

$$\alpha_{Ag(Br,OH)} = 1 + 10^{4,1} \mid Br \mid_t + 10^{7,1} \mid Br \mid_t^2 + 10^{8,0} \mid Br \mid_t^3 + 10^{8,9} \mid Br \mid_t^4 + 10^{3,0} \mid OH \mid + 10^{4,7} \mid OH \mid^2$$

Remarques :

On constate (fig. 5) que les conditions électrochimiques pour une réduction quantitative de l'argent sont satisfaites, lorsque la concentration en bromure n'excède pas 10^{-2} M.

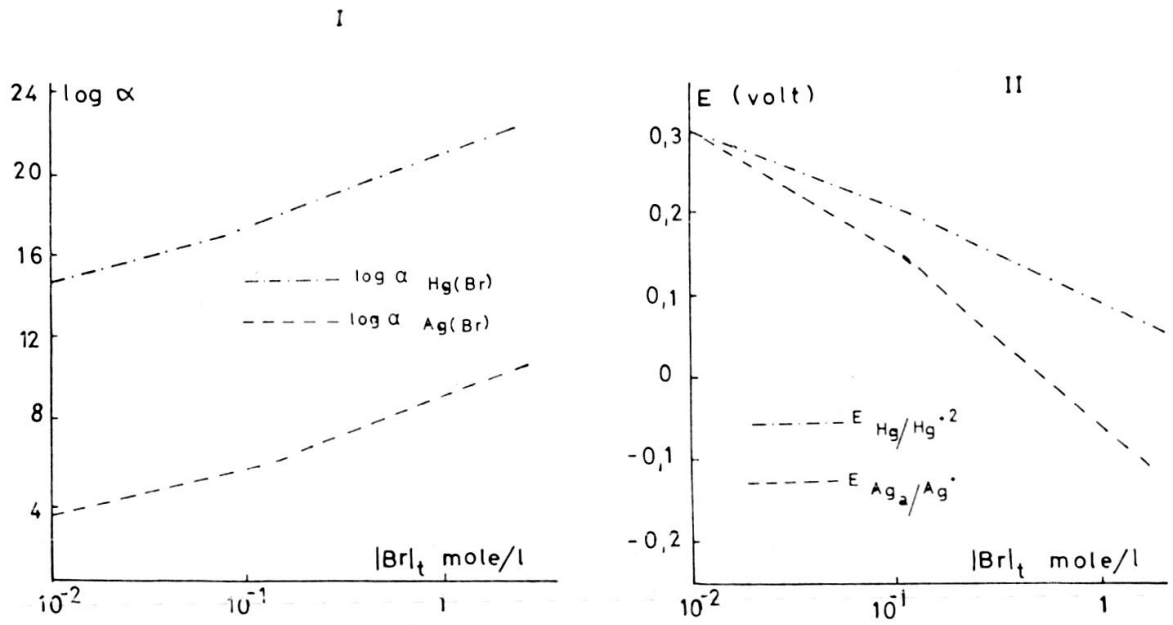


FIG. 5. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant bromure

I. Courbes des $\alpha_{M(Br)}$ selon Ringbom. pH 3 à 9.
II. Courbes des potentiels redox de l'argent et du mercure.
Conditions de calcul: pH 3-9
$|Ag|_t = 10^{-4}$ M
Mercure: 0,3 ml.

3.8.2. *Etude expérimentale*

3.8.2.1. *Influence de la concentration du bromure sur l'extraction de l'argent*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse: 4 ou 5 ml
$|Ag|_t$: $43{,}2 \cdot 10^{-6}$ g renfermant Ag 110m (traceur).
$|Br|_t$: variable.

Volume de la phase mercurique: 0,3 ml

Agitation mécanique pendant 10 min.

Résultats:

TABLEAU 5

$\|Br\|_t$ (M)	Volume phase aqueuse (ml)	% d'argent extraits	Remarques
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	4	100	Pté. de $Hg\ Br_2$
$2{,}4 \cdot 10^{-1}$	5	100	Air chassé par N_2 Pas de pté.
$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	4	99,6	Pté. de $Hg\ Br_2$
1,0	4	99,1	Pas de pté.
1,8	4	86,2	Pas de pté.

Remarques :

Il est possible d'extraire quantitativement l'argent par le mercure en milieu bromure, la concentration de ce dernier ne devant pas dépasser 1 $M/1$. On constate que ceci n'est pas tout à fait en accord avec les prévisions théoriques (fig. 5) à cause probablement de l'inexactitude des constantes de stabilité, et éventuellement des formules utilisées. (v.p.96).

L'oxygène présent dans l'ampoule dans laquelle se fait l'échange oxyde le mercure. Cette oxydation se fait après la réduction de l'argent, elle ne gêne donc pas l'extraction de ce dernier.

Dans des solutions diluées en bromure (moins de 1 M), il y a formation de $Hg\ Br_2$ qui précipite partiellement. En chassant l'oxygène de l'ampoule, on évite une formation excessive de mercure ionique et le précipité qui en résulte. En milieu bromure 1 M et plus, il y a formation de $Hg\ Br_3^-$ et $Hg\ Br_4^{-2}$ solubles, on n'observe donc pas de précipitation, même en présence d'oxygène. A noter aussi que la formation de $Ag\ Br$ insoluble ne gène pas l'échange dans nos conditions.

3.8.2.2. *Etude de la vitesse d'extraction*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse: 5 ml
Quantité totale d'argent (y compris Ag 110m): $43{,}2 \cdot 10^{-6}$ g
$|Br|_t$: variable
pH: 4 à 5
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 1 min.

Résultats:

TABLEAU 6

$\|Br\|_t$ (M)	% d'argent extrait
1,2	100
1,0	100
$4{,}0 \cdot 10^{-1}$	98,8
$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	80,0
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	41,5
$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	34,5

La concentration en complexant a donc une forte influence sur la vitesse d'extraction de l'argent.

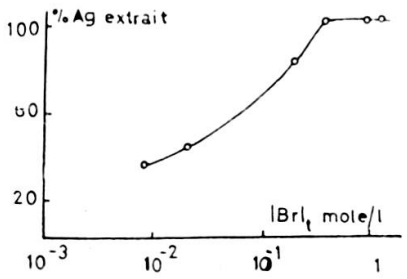


FIG. 6.

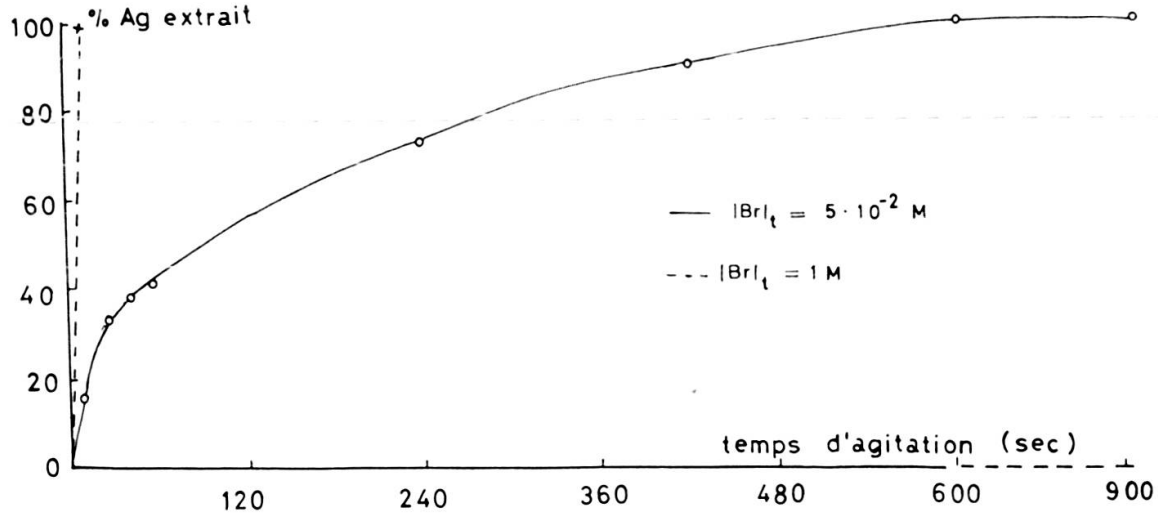


FIG. 7. — Influence de la concentration du bromure sur la vitesse d'extraction de l'argent.
Conditions d'expérience: pH 5
Volume de la phase aqueuse = 5 ml
L'oxygène est chassé de l'ampoule
Ag introduit = 43,2 μg
Mercure = 0,3 ml

3.9. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT CHLORURE

3.9.1. *Etude analytique*

3.9.1.1. *Complexes possibles :*

$Ag\,Cl$	$\log \beta_1 = 2{,}9$		$Hg\,Cl^+$	$\log \beta'_1 = 6{,}7$	
$Ag\,Cl_2^-$	$\log \beta_2 = 4{,}7$		$Hg\,Cl_2$	$\log \beta'_2 = 13{,}2$	
$Ag\,Cl_3^{-2}$	$\log \beta_3 = 5{,}0$		$Hg\,Cl_3^-$	$\log \beta'_3 = 14{,}1$	
$Ag\,Cl_4^{-3}$	$\log \beta_4 = 5{,}9$		$Hg\,Cl_4^{-2}$	$\log \beta'_4 = 15{,}1$	
Ag_2Cl^+	$\log K_{Ag_2Cl} = 6{,}7$	(4)			(4b)
$Ag\,OH$	$\log \beta_1 = 3{,}0$		$Hg\,OH^+$	$\log \beta'_1 = 11{,}5$	
$Ag(OH)_2^-$	$\log \beta_2 = 4{,}7$	(1)	$Hg(OH)_2$	$\log \beta'_2 = 22{,}6$	(2)

Dans nos conditions de travail (pH > 2), les protons n'ont pas d'action complexante sur Cl^-. Comme nous admettons d'autre part que le complexant est en grand excès par rapport à l'argent et au mercure, nous pouvons écrire que $|Cl^-| = |Cl|_t$.

3.9.1.2. *Remarques*

La figure 8 nous donne les $\alpha_{M(Cl)}$ en fonction de la concentration en chlorure, pour des pH supérieurs à 2, ainsi que les potentiels redox calculés de l'argent et du mercure.

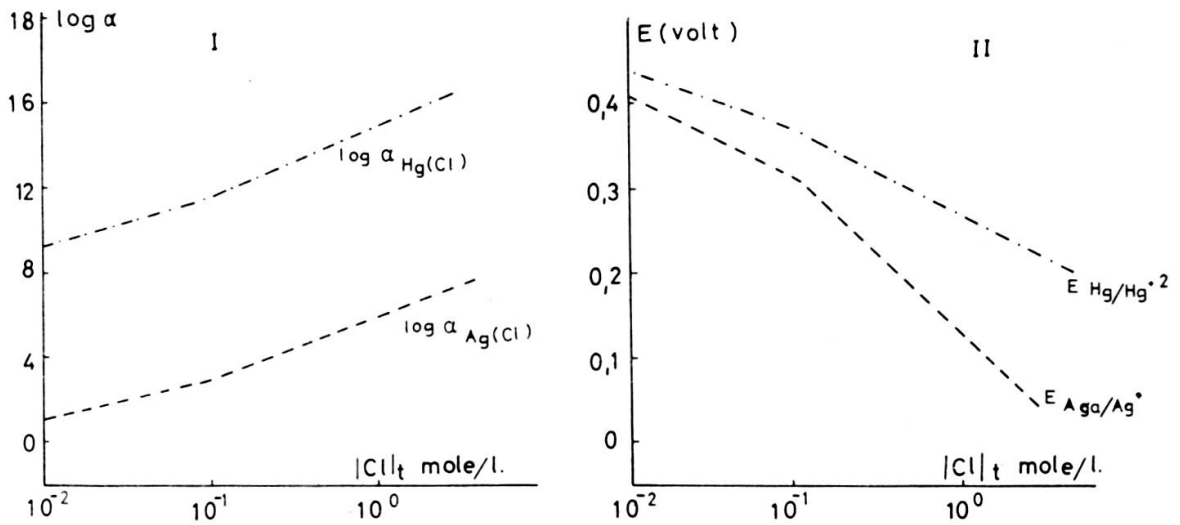


FIG. 8. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant chlorure.

I. Courbes des $\alpha_{(MCl)}$ selon Ringbom. pH > 2.

II. Variation des potentiels redox de l'argent et du mercure en fonction de la concentration en Cl^-.

Conditions: $|Ag|_t = 10^{-4}\,M$ pH > 2
Mercure = 0,3 ml
Volume phase aqueuse = 4 ml
Les potentiels sont calculés pour un rendement d'extraction de 99%.

En milieu chlorure suffisamment dilué ($< 10^{-1}$ M), une extraction partielle de l'argent semble théoriquement possible. Le rendement de l'extraction semble diminuer avec l'augmentation de la concentration en Cl^-.

3.9.2. *Etude expérimentale*

3.9.2.1. *Influence de la concentration du chlorure sur l'extraction*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t$: 10^{-4} M ou $43{,}2 \cdot 10^{-6}$ g
pH environ 4
$|Cl|_t$: variable.
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 10 min.

Résultats:

TABLEAU 7

$\|Cl\|_t$ (M)	% de Ag extrait	Remarques
$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	98,6	Pté de $Hg_2\,Cl_2$
$4{,}0 \cdot 10^{-1}$	99,2	»
$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	99,1	»
1,0	99,3	»
1,2	100	Pas de précipité
2,0	96,7	«
4,0	95,8	»

Remarques :

La formation de chlorure mercureux, qui a lieu en milieu $Cl^- \leqslant 1$ M, n'empêche pas la réduction et l'amalgamation de l'argent. La concentration idéale en Cl^- est de 1,2 M, car le mercure se trouve alors sous forme de $Hg\,Cl_4^{-2}$ soluble.

En milieu plus concentré, le rendement d'extraction diminue, comme le laissait prévoir d'ailleurs l'étude théorique (3.9.1.).

3.9.2.2. *Etude de la vitesse d'extraction*

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Cl|_t$: 1,2 M
$|Ag|_t$: 10^{-4} M ($43{,}2 \cdot 10^{-6}$)
pH environ 4
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation manuelle.

Résultats:

TABLEAU 8

Temps d'agitation (sec)	% d'argent extrait
15	98,7
30	99,1
45	100

Remarque :

L'argent est quantitativement extrait par le mercure en milieu Cl^-, bien que son potentiel E soit légèrement inférieur à celui du mercure (fig. 8). Ceci a également été constaté par Bigliocca [29] et par Okashita [30].

3.10. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT ACÉTATE

3.10.1. *Etude analytique*

3.10.1.1. *Complexes possibles :*

$CH_3COO\,Ag$	$\log \beta_1 = 0{,}4$	(5)	
$(CH_3COO)_2Ag^-$	$\log \beta_2 = 0{,}5$		
$Ag\,OH$	$\log \beta_1 = 3{,}0$		
$Ag(OH)_2^-$	$\log \beta_2 = 4{,}7$	(1)	
$(CH_3COO)_2Hg$	$\log \beta'_2 = 8{,}4$	(6)	(La première cte. n'est pas connue)
$Hg\,OH^+$	$\log \beta'_1 = 11{,}5$	(2)	
$Hg(OH)_2$	$\log \beta'_2 = 22{,}6$		
CH_3COOH	dont la cte. de stabilité est $10^{4,75}$	(5).	

3.10.1.1. *Calcul des* $\alpha_{M(CH_3COO,OH)}$.

Ici on ne peut plus négliger l'action complexante des protons sur le ion acetate. Dans les formules des

$\alpha_{M(CH_3COO,OH)}$ il faut donc introduire $\alpha_{CH_3COO(H)}$.

$$\alpha_{CH_3COO(H)} = \frac{|CH_3COO|_t}{|CH_3COO^-|} = 1 + 10^{4,75}\,|H^+|$$

On trouve:

$$\alpha_{Ag(CH_3COO,OH)} = 1 + 10^{0,4}\frac{|CH_3COO|_t}{\alpha_{CH_3COO(H)}} + 10^{0,5}\frac{|CH_3COO|_t^2}{\alpha^2_{CH_3COO(H)}} + $$
$$+ 10^{3,0}\,|OH| + 10^{4,7}\,|OH|^2$$

Il faut encore préciser, que l'acétate sous forme de complexe avec l'argent ou le mercure est négligeable par rapport à la quantité totale présente.

De même:

$$\alpha_{Hg(CH_3COO,OH)} = 1 + 10^{8,4} \frac{|CH_3COO|_t^2}{\alpha^2_{CH_3COO(H)}} + 10^{11,5}\,|OH| + 10^{22,6}\,|OH|^2$$

3.10.1.3. *Remarques:*

Le calcul des $\alpha_{Hg(CH_3COO,OH)}$ montre, que le mercure se trouve sous forme de $(CH_3COO)_2Hg$ jusqu'au pH 6-7; à partir du pH 7 il se trouve sous forme de $Hg(OH)_2$. (Fig. 9).

L'argent reste dissocié jusqu'au pH 5, puis il est légèrement complexé par CH_3COO^- et, à partir du pH 12, on a exclusivement $Ag\,OH$ et $Ag(OH)_2^-$.

En milieu acétate $5 \cdot 10^{-1}$ M, un rendement d'extraction supérieur à 99% est théoriquement possible à partir du pH 7.

3.10.2. *Etude expérimentale*

3.10.2.1. *Influence de la concentration du complexant sur l'extraction*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t = 10^{-4}$ M (43,2 μ g)
pH: 4,75 (tampon CH_3COO^-/CH_3COOH) ou 7
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 10 min.

Résultats: voir figure 10.

Remarques:

Contrairement aux prévisions théoriques, l'extraction quantitative de l'argent est possible au pH 4,75 déjà.

3.10.2.2. *Etude de la vitesse d'extraction*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t = 10^{-4}$ M (43, 2 μ g)
$|CH_3COO|_t$ = variable -** Avec de la gélatine à $2 \cdot 10^{-2}$%.
pH 7 ou 4,75
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation manuelle.

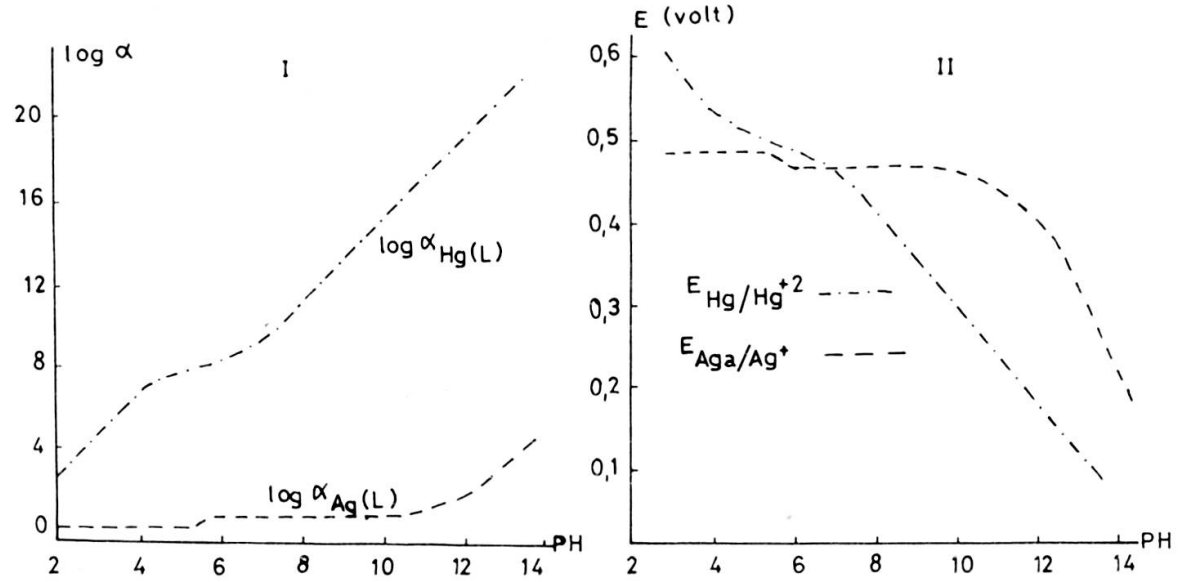


FIG. 9. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant acetate.

I. Variation des $\alpha_{M(CH_3COO,OH)}$ avec le pH, pour $|CH_3COO|_t = 5 . 10^{-1} M$.
II. Variation des potentiels redox avec le pH, pour $|CH_3COO|_t = 5 . 10_{-}^{1} M$.
Conditions: $|Ag|_t = 10^{-4} M$
$|CH_3COO|_t = 5 . 10^{-1} M$
pH variable
Volume phase aqueuse = 4 ml
Volume phase mercure = 0,3 ml

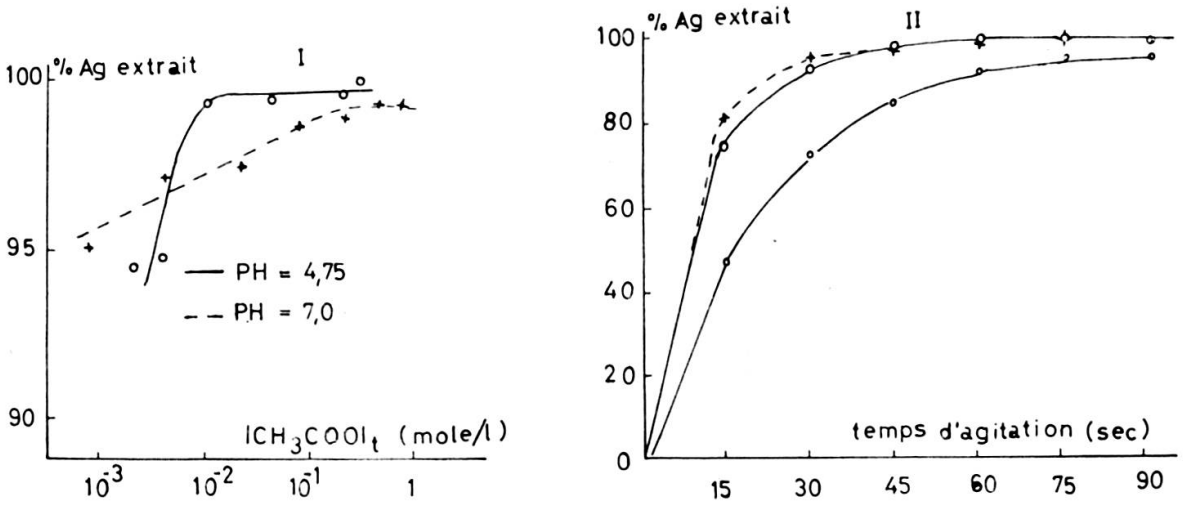


FIG. 10. — Extraction de l'argent en milieu complexant acetate.

I. Influence de la concentration du complexant sur le rendement d'extraction.
Conditions expérimentales, voir 3.10.2.1.
II. Etude de la vitesse d'extraction (tab. 9).

..... $|CH_3COO|_t$ = 0,25 M, pH 7,0
——— » = 0,25 M, pH 4,7
— — — » = 0,5 M, pH 4,7

Résultats:

TABLEAU 9

$\lvert CH_3COO \rvert_t$ (M)	% d'argent extrait après une agitation de: [sec]							
	15	30	45	60	75	90	105	120
$2{,}5 \cdot 10^{-1}$ pH = 7	73,6	92,3	97,8	100	99,6	—	—	—
$6{,}0 \cdot 10^{-1}$ pH = 7	80,8	94,8	97,6	99,6	99,6	—	—	—
$2{,}5 \cdot 10^{-1}$ pH = 4,75	73,7	92,5	98,0	100	99,6	100	—	—
$5{,}0 \cdot 10^{-1}$ pH = 4,75 **	46,6	71,6	85,0	91,8	96,0	95,0	95,0	95,2

Remarques :

La concentration en acétate et le pH (du moins dans le domaine où nous l'avons étudié) n'influencent pratiquement pas la vitesse d'extraction de l'argent.

La présence de gélatine diminue fortement la vitesse d'extraction. La surface de la phase métallique est fortement augmentée, mais le contact entre la phase aqueuse et le mercure est moins bon par suite de la présence de gélatine, ce qui explique la diminution de la vitesse d'extraction.

3.11. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT SCN^-

3.11.1. *Etude analytique*

3.11.1.1. *Complexes possibles*

$HSCN$ dont la constante de stabilité $K = 10^{0,8}$ (7)

$Ag(SCN)_2^-$ $\log \beta_2 = 8{,}2$ (8)

$Ag(SCN)_4^{-3}$ $\log \beta_4 = 9{,}6$

$Hg(SCN)_2$ $\log \beta'_2 = 17{,}2$ (9)

$Hg(SCN)_4^{-2}$ $\log \beta'_4 = 21{,}9$

3.11.1.2. $\alpha_{M(SCN,OH)}$.

L'action complexante des protons sur SCN^- ne se fait sentir qu'aux pH inférieurs à 2. La valeur de

$$\alpha_{SCN(H)} = 1 + 10^{0,8} \mid H^+ \mid = 1$$

dans nos conditions de travail (pH > 3).

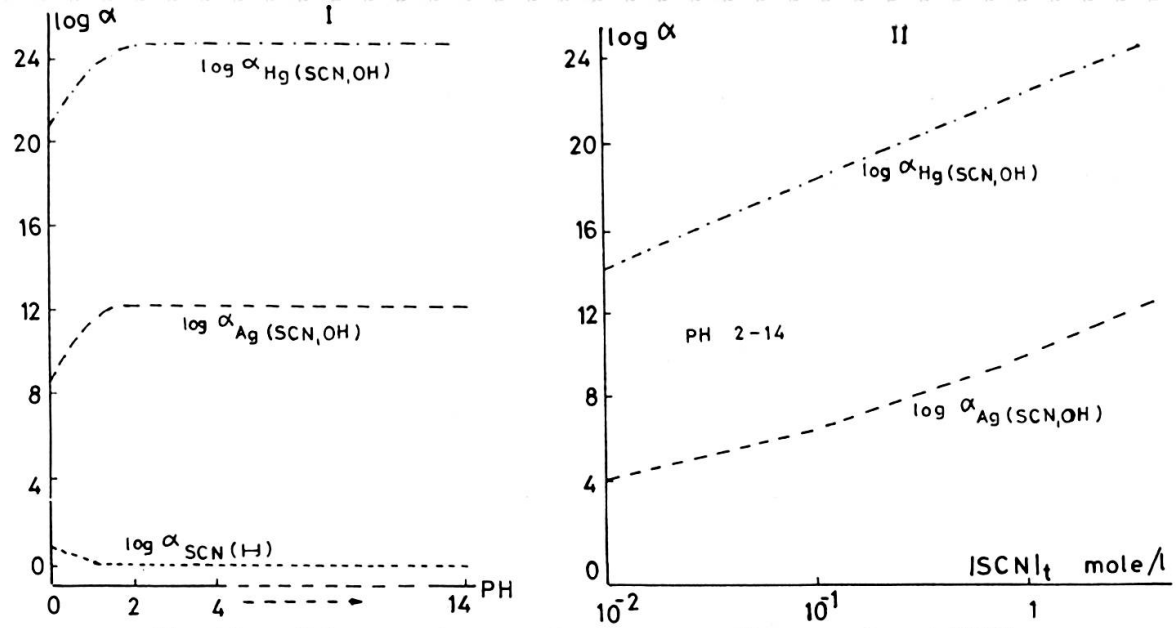


FIG. 11. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant SCN^-

I. Variation des log $\alpha_{M(SCN)}$ avec le pH $|SCN|_t = 5 . 10^{-1} M$.

II. Variation des log $\alpha_{M(SCN,OH)}$ avec la concentration de SCN^-.

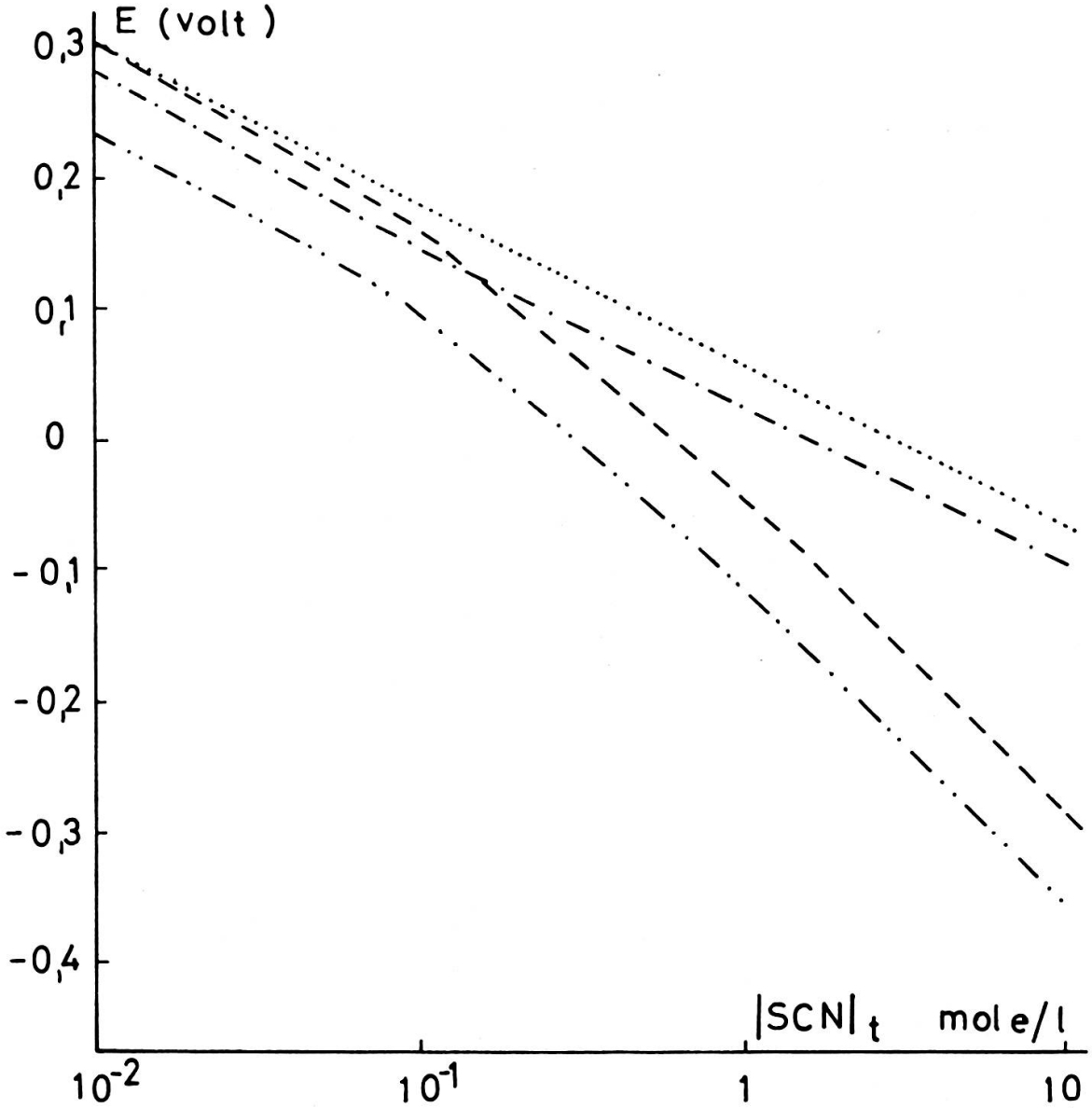


FIG. 12. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant SCN^-.

Variation du potentiel redox de l'argent et du mercure avec la concentration du complexant.

..... $E_{Hg}/_{Hg} + 2$ (99% Ag extrait) — — — $E_{Ag}/_{Ag} +$ (90% Ag extrait)

—.—.— $E_{Hg}/_{Hg} + 2$ (90% Ag extrait) — .. — $E_{Ag}/_{Ag} +$ (99% Ag extrait)

Pour $|Ag|_t = 10^{-4} M$ et 0,3 ml de mercure

On a donc:

$$\alpha_{Ag(SCN,OH)} = 1 + 10^{8,2} \frac{|SCN|_t^2}{\alpha^2_{SCN(H)}} + 10^{9,6} \frac{|SCN|_t^4}{\alpha^4_{SCN(H)}} + 10^{3,0} |OH| + 10^{4,7} |OH|^2$$

Mais

$$\alpha_{SCN(H)} = 1$$

Donc:

$$a_{Ag(SCN,OH)} = 1 + 10^{8,2} |SCN|_t^2 + 10^{9,6} |SCN|_t^4 + 10^{3,0} |OH| + 10^{4,7} |OH|^2$$

$$\alpha_{Hg(SCN,OH)} = 1 + 10^{17,2} |SCN|_t^2 + 10^{21,9} |SCN|_t^4 + \\ + 10^{11,5} |OH| + 10^{22,6} \cdot |OH|^2$$

Remarques :

On constate, qu'une extraction quantitative (>99 %) n'est pas possible théoriquement. Le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en SCN^-, en milieu $SCN^- < 10^{-1}$ M il est supérieur à 90 %.

3.11.2. *Etude expérimentale*

3.11.2.1. *Influence de la concentration du complexant sur l'extraction*

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t$ et $|SCN|_t$ variables
pH 5 à 7
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 3 min.

Résultats:

TABLEAU 10

$\|Ag\|_t$ (M)	$\|SCN\|_t$ (M)	Rapport molaire $\|SCN\|_t/\|Ag\|_t$	% d'argent extrait
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{1}$	88,9
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{1}$	95,9
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{2}$	95,2
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{2}$	100
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{2}$	99,2
$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{3}$	100
$5,0 \cdot 10^{-6}$	2,5	$5,0 \cdot 10^{4}$	20,0

3.11.2.2. *Etude de la vitesse d'extraction*

En milieu SCN^- $1{,}25 \cdot 10^{-1}$ M, l'argent est extrait quantitativement après une agitation manuelle de 15 sec. (fig. 13). La concentration en SCN^- semble avoir une assez grande influence sur la vitesse d'extraction de l'argent.

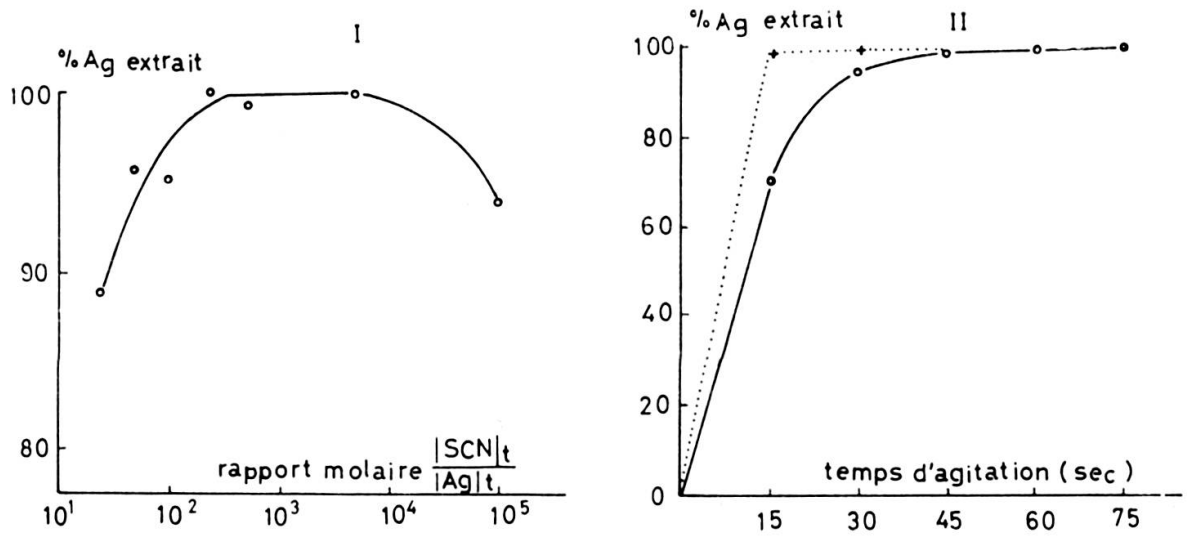


FIG. 13. — Extraction de l'argent en milieu complexant SCN^-.

I. Influence de la concentration du complexant sur le rendement d'extraction de l'argent. (Voir tab. 10).

II. Etude de cinétique.

Conditions d'expérience: Volume de la phase Hg 0,3 ml
Volume de la phase aqueuse 4 ml
$|Ag|_t$ 43,2 microg (10^{-4} M)
$|SCN^-|_t$ .... $1{,}25 \cdot 10^{-1}$ M
—— $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ M
Agitation manuelle

3.12. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT ETHYLÈNEDIAMINE (EDA)

3.12.1. *Etude analytique*

3.12.1.1. *Complexes possibles*

EDA H	dont la constante de stabilité $K_1 = 10^{10,1}$	(10a)
EDA H_2	» » » » » $K_2 = 10^{7,3}$	
EDA Ag	$\log \beta_1 = 4{,}7$	(10b)
EDA_2 *Ag*	$\log \beta_2 = 7{,}7$	
EDA_2 *Hg*	$\log \beta'_2 = 23{,}4$	(10c)
EDA Hg	$\log \beta'_1$ n'est pas donné dans la littérature.	

Pour le calcul des $\alpha_{M(EDA,OH)}$ il faut aussi tenir compte des complexes hydroxylés de l'argent et du mercure.

3.12.1.2. $\alpha_{M(EDA,OH)}$

$$\alpha_{EDA(H)} = 1 + 10^{10,1} \mid H \mid + 10^{17,4} \mid H \mid^2$$

$$\alpha_{Ag(EDA,OH)} = 1 + 10^{4,7} \frac{\mid EDA \mid_t}{\alpha_{EDA(H)}} + 10^{7,7} \frac{\mid EDA \mid_t}{\alpha^2_{EDA(H)}} + 10^{3,0} \mid OH \mid + 10^{4,7} \mid OH \mid^2$$

$$\alpha_{Hg(EDA,OH)} = 1 + 10^{23,4} \frac{\mid EDA \mid_t^2}{\alpha^2_{EDA(H)}} + 10^{11,5} \mid OH \mid + 10^{22,6} \mid OH \mid^2$$

Remarques :

En milieu éthylènediamine 1 M une extraction quantitative d'argent est possible à partir du pH 5 (fig. 14).

L'argent commence à être complexé par EDA à partir du pH 6, et le mercure n'est complexé par les ions hydroxyle qu'à partir du pH 14.

3.12.2. *Etude expérimentale*

3.12.2.1. *Influence de la concentration de l'éthylènediamine sur l'extraction*

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M (ou 10,8 μg)
$|EDA|_t$ variable
pH 7 à 10
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 10 min.

Résultats:

TABLEAU 11

$\|EDA\|_t$ (Mole/l)	% Ag extrait
$5,55 \cdot 10^{-4}$	93,9
$7,4 \cdot 10^{-4}$	94,8
$3,7 \cdot 10^{-3}$	97,8
$1,11 \cdot 10^{-2}$	99,0
$3,7 \cdot 10^{-2}$	99,2
$7,4 \cdot 10^{-2}$	99,4
$2,6 \cdot 10^{-1}$	99,2
$3,7 \cdot 10^{-1}$	100

Dans les mêmes conditions, mais avec $|Ag|_t = 10^{-4}$ M (43,2 μ g/4 ml), on trouve:

Pour $|EDA|_t = 3,7 \cdot 10^{-1}$ M, 100% d'argent extrait.
Pour $|EDA|_t = 3,7$ M, 99,8% d'argent extrait.

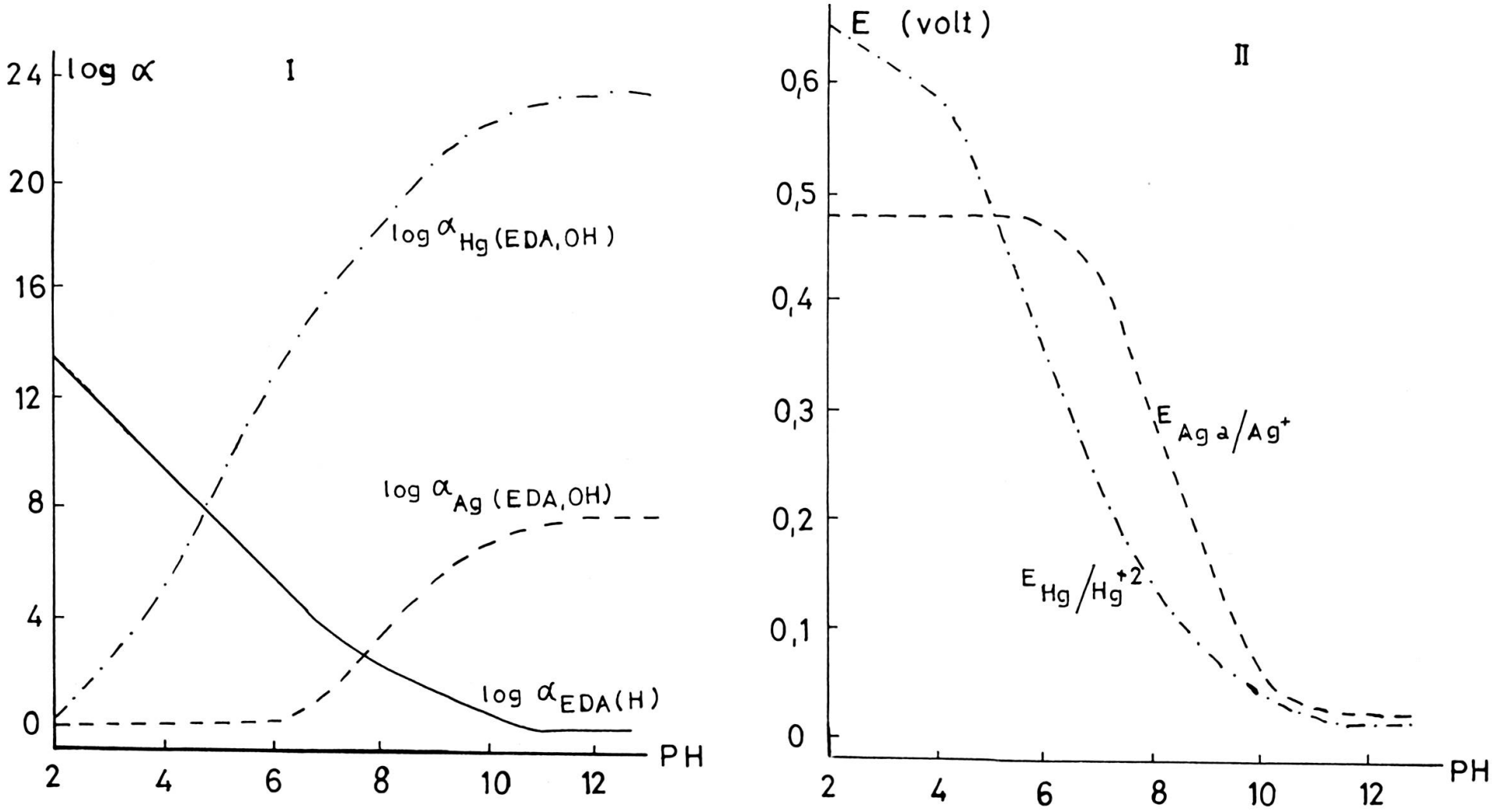


FIG. 14. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant ethylenediamine *(EDA)*

I. Variation des $\alpha_{M(EDA,OH)}$ avec le pH, pour $|EDA|_t = 1\ M$.

II. Variation des potentiels avec le pH, pour $|EDA|_t = 1\ M$.

Conditions: $|Ag|_t = 10^{-4}\ M$
$|EDA|_t = 1\ M$
Volume phase aqueuse = 4 ml
Mercure = 0,3 ml

Pour que l'extraction de l'argent soit quantitative en milieu *EDA*, il faut que le rapport $|EDTA|_t/|Ag|_t$ soit > à environ $6 \cdot 10^2$.

3.12.2.2. *Etude de la vitesse d'extraction*

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t = 10^{-4}\ M$ (43,2 μ g)
$|EDA|_t$ variable Essai ** en présence de gélatine à $2 \cdot 10^{-2}$ %.
pH 7 à 10
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation manuelle

Résultats:

TABLEAU 12

$\|EDA\|_t$ (M)	% d'argent extrait après ... sec:					
	15	30	45	60	75	90
$7{,}4 \cdot 10^{-1}$	86,6	95,0	97,8	98,5	100	—
3,7	88,4	95,6	98,8	100	99,9	100
7,4	88,8	97,2	99,1	99,7	99,7	99,7
7,4 **	73,2	84,9	92,0	97,4	100	99,9

La concentration en *EDA* ne semble pas influencer beaucoup la vitesse d'extraction de l'argent qui est extrait quantitativement après 45 à 60 sec. La vitesse d'extraction est diminuée par la présence de gélatine, ce que nous avons déjà constaté en milieu acétate (3.10.2.2.).

3.13. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT EDTA (ACIDE ÉTHYLENEDIAMINE-TÉTRACÉTIQUE)

3.13.1. *Etude analytique*

3.13.1.1. *Complexes possibles*

	Réaction	Constante de dissociation	
1)	$Y^{-4} + H^+ = HY^{-3}$	$pK_1 = 10{,}3$	
2)	$HY^{-3} + H^+ = H_2Y^{-2}$	$pK_2 = 6{,}2$	
3)	$H_2Y^{-2} + H^+ = H_3Y^-$	$pK_3 = 2{,}7$	
4)	$H_3Y^- + H^+ = H_4Y$	$pK_4 = 2{,}0$	(11)

($H_4Y = EDTA$ = acide éthylènediamine-tetracétique)

5) $Hg^{+2} + H^{+} + Y^{-4} = HgHY^{-}$ $\log \beta' = 14{,}6$ (12)
6) $Hg^{+2} + Y^{-4} = HgY^{-2}$ $\log \beta'' = 21{,}6$
7) $Hg^{+2} + OH^{-} + Y^{-4} = Hg(OH)Y^{-3}$ $\log \beta''' = 26{,}6$
8) $Ag^{+} + Y^{-4} = AgY^{-3}$ $\log \beta' = 7{,}3$ (13)
9) $Ag^{+} + AgY^{-3} = Ag_2Y^{-2}$ $\log \beta_{21} = 4{,}0$

Cette dernière réaction n'a lieu qu'en présence d'un excès d'ions argent.

3.13.1.2. $\alpha_{M(EDTA,OH)}$.

En tenant compte des équations 1 à 4 on trouve:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + 10^{10,3}\,|H^{+}| + 10^{16,5}\,|H^{+}|^{2} + 10^{19,2}\,|H^{+}|^{3} + 10^{21,2}\,|H^{+}|^{4}$$

$$\alpha_{Ag(EDTA,OH)} = 1 = 10^{7,3}\,\frac{|EDTA|_t}{\alpha_{EDTA(H)}} + 10^{3,0}\,|OH| + 10^{4,7}\,|OH|^{2}$$

$$\alpha_{Hg(EDTA,OH)} = 1 + 10^{14,6}\,\frac{|H^{+}|\,|EDTA|_t}{\alpha_{EDTA(H)}} + 10^{21,6}\,|\frac{EDTA|_t}{\alpha_{EDTA(H)}} +$$

$$+ 10^{26,6}\,\frac{|OH|\;|EDTA|_t}{\alpha_{EDTA(H)}} + 10^{11,5}\,|OH| + 10^{22,6}\,|OH|^{2}$$

Remarques :

En milieu *EDTA* $5 \cdot 10^{-2}$ *M*, l'argent n'est complexé qu'à partir du pH 4 par Y^{-4}. Jusqu'au pH 14, les ions hydroxyle ne complexent pas l'ion argent. (fig. 16).

Les complexes dominants du mercure sont:

Jusqu'au pH 9: HgY^{-2}
A partir du pH 9: $Hg(OH)Y^{-3}$.

Le pH optimum pour une extraction quantitative d'argent en milieu *EDTA* $5 \cdot 10^{-2}$ *M* est environ 5 (fig. 15, II).

3.13.2. *Etude expérimentale*

3.13.2.1. *Influence de la concentration du complexant sur l'extraction*

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ *M* (1 μ g/4 ml)
$|EDTA|_t$ variable
pH 4,5
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 10 min.

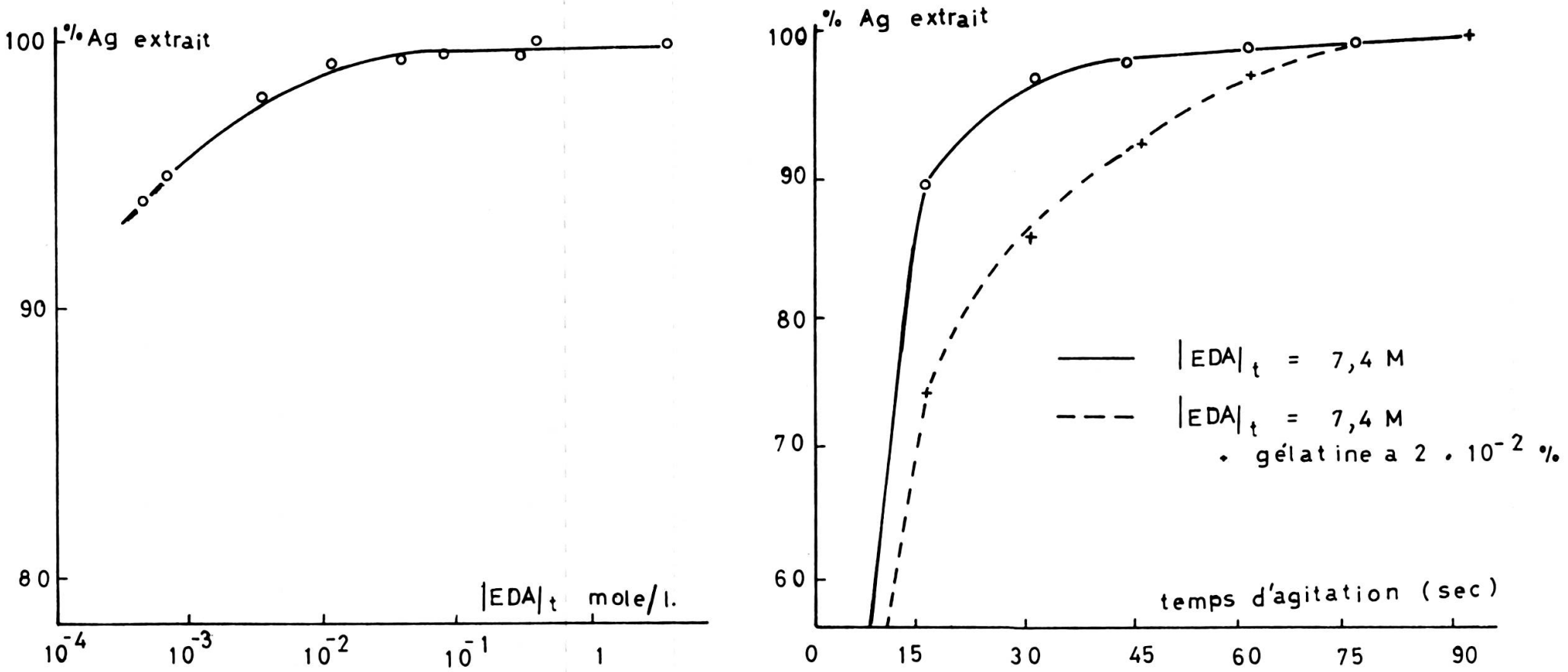


FIG. 15. — Extraction de l'argent par le mercure
en milieu complexant ethylenediamine *(EDA)*.
I. Influence de la concentration de l'*EDA* sur le rendement d'extraction. Voir tab. 11.
II. Etude de la vitesse d'extraction.

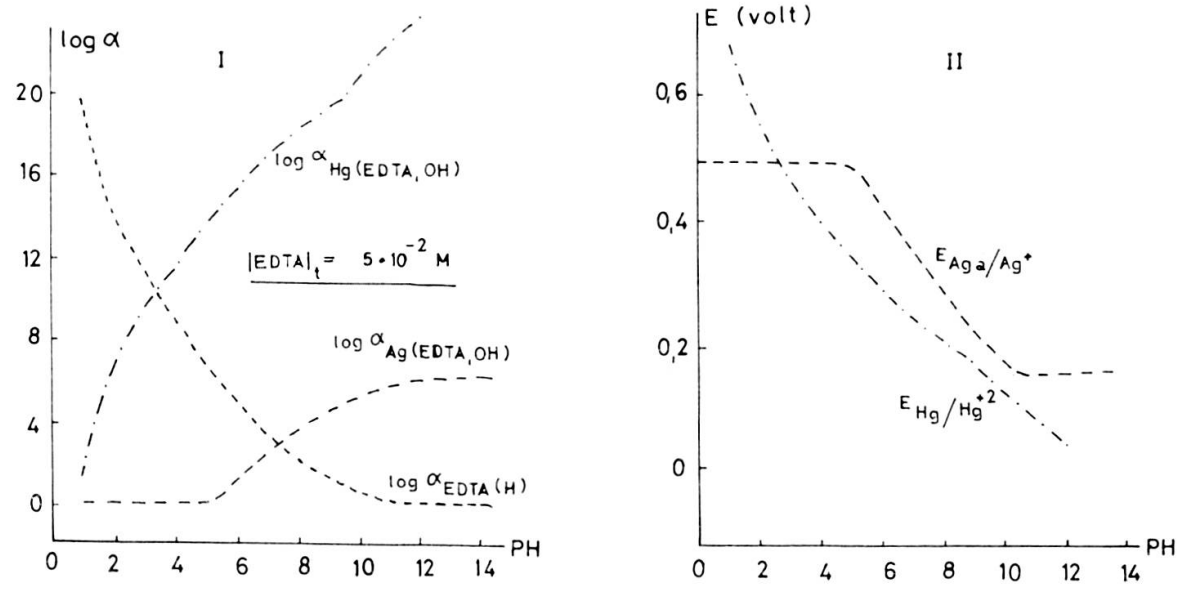


FIG. 16. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant *EDTA*.

I. Courbes des $\alpha_{M(EDTA,OH)}$ selon Ringbom.
II. Variation des potentiels redox de l'argent et du mercure en fonction du pH.
Conditions: $|Ag|_t = 10^{-4}\ M$
$|EDTA|_t = 5 \cdot 10^{-2}\ M$
Mercure = 0,3 ml
Phase aqueuse = 4 ml

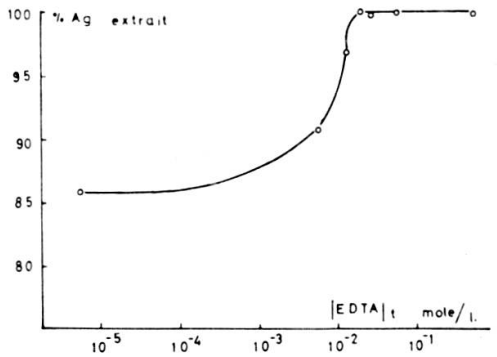


FIG. 17. — Influence de la concentration du complexant (*EDTA*) sur l'extraction de l'argent.

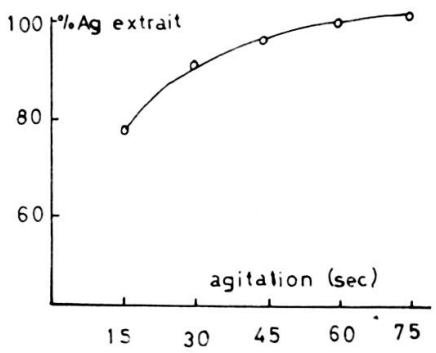


FIG. 18.

TABLEAU 13

$\|EDTA\|_t$ (M)	$\|EDTA\|_t / \|Ag\|_t$ rapport molaire	% *Ag* extrait
$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	2,0	86,5
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{3}$	91,0
$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0 \cdot 10^{3}$	98,5
$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$7{,}2 \cdot 10^{3}$	100
$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{4}$	99,7
$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{4}$	99,8

Remarques :

Les expériences montrent, que le rapport molaire $|EDTA|_t/|Ag|_t$ doit être $\geqslant 5{,}6 \cdot 10^3$ pour que l'extraction de l'argent soit quantitative. Pour extraire de plus grandes quantités d'argent ($\geqslant 1\ \mu$ g/ml de solution), l'emploi de l'*EDTA* comme agent complexant du mercure donne de moins bons résultats, du fait qu'il est relativement difficile de préparer des solutions suffisamment concentrées en EDTA. En formant le complexe $Hg(OH)Y^{-3}$ (pH>9) il est cependant possible de travailler avec des solutions plus concentrées en argent, comme le montre l'expérience ci-dessous:

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse 4 ml
$|Ag|_t$ 10^{-4} M (=43,2 μ g)
$|EDTA|_t$ $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ M
pH 12,6
Volume de la phase mercurique 0,3 ml
Agitation manuelle pendant 1 min.

Résultat: 100% d'argent extrait.

3.13.2.2. *Etude de la vitesse d'extraction*

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse: 4 ml
$|Ag|_t = 10^{-4}$ M (43,2 μ g)
$|EDTA|_t = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ M
pH = 12,6
Volume de la phase mercurique: 0,3 ml
Agitation manuelle

TABLEAU 14

temps d'agitation (sec)	% d'argent extrait
15	77,9
30	90,0
45	95,4
60	100
75	99,9

3.14. EXTRACTION DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU COMPLEXANT NH_3

3.14.1. *Etude analytique*

3.14.1.1. *Complexes possibles*

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+ \qquad pK_{NH_3/NH_4^+} = 9{,}2 \tag{14}$$

$$Hg(NH_3)_4^{+2} \qquad \log \beta'_4 = 19{,}3 \tag{15}$$

$$Ag(NH_3)_2^+ \qquad \log \beta_2 = 7{,}2 \tag{16}$$

Pour le calcul des $\alpha_{M(NH_3,OH)}$ nous devons également tenir compte des complexes hydroxylés de l'argent et du mercure (3.7.1.1.).

3.14.1.2. $\alpha_{M(NH_3,OH)}$.

$$\alpha_{NH_3(H)} = 1 + 10^{9,2}\,|H^+|$$

$$\alpha_{Ag(NH_3,OH)} = 1 + 10^{7,2}\,\frac{|NH_3|_t^2}{\alpha^2_{NH_3(H)}} + 10^{3,0}\,|OH| + 10^{4,7}\,|OH|^2$$

$$\alpha_{Hg(NH,OH)} = 1 + 10^{19,3}\,\frac{|NH_3|_t^4}{\alpha^4_{NH_3(H)}} + 10^{11,5}\,|OH| + 10^{22,6}\,|OH|^2$$

Remarques :

En milieu NH_3 1 M, l'argent n'est complexé qu'à partir du pH 5 par NH_3, en milieu 10^{-1} M à partir du pH 6 (fig. 19). Le complexe ammoniacal du mercure est prédominant entre le pH 6 et 12 pour $NH_3 = 1$ M, et entre les pH 9 et 11 pour $NH_3 = 10^{-1}$ M. En dehors de ces limites, le mercure est complexé par les ions hydroxyle.

3.14.2. *Etude expérimentale*

3.14.2.1. *Influence de la concentration du complexant sur l'extraction*

Conditions d'expérience:

Volume de la phase aqueuse = 4 ml
$|Ag|_t$ = variable (de $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ à $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ M)
$|NH_3|_t$ = variable
pH = environ 9
Volume de la phase mercurique = 0,3 ml
Agitation mécanique pendant 10 min.

Résultats :

TABLEAU 15

$\|Ag\|_t$ (Mole/l)	$\|NH_3\|_t$ (Mole/l)	rapport molaire $\|NH_3\|_t/\|Ag\|_t$	% d'argent extrait
$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	$8{,}9 \cdot 10^{3}$	96,8
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	$1{,}18 \cdot 10^{4}$	99,8
$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	$2{,}0 \cdot 10^{4}$	99,9
$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	1,0	$4{,}0 \cdot 10^{4}$	99,5

Remarque :

On constate, que le rapport molaire $|NH_3|_t/|Ag|_t$ doit être au minimum de 10^4 pour que l'extraction de l'argent par le mercure soit quantitative. Dans nos conditions de travail (pH 9 et $|NH_3|_t$ compris entre 10^{-1} M et 1 M), l'argent et le mercure se trouvent sous forme de complexes ammoniacals (fig. 19).

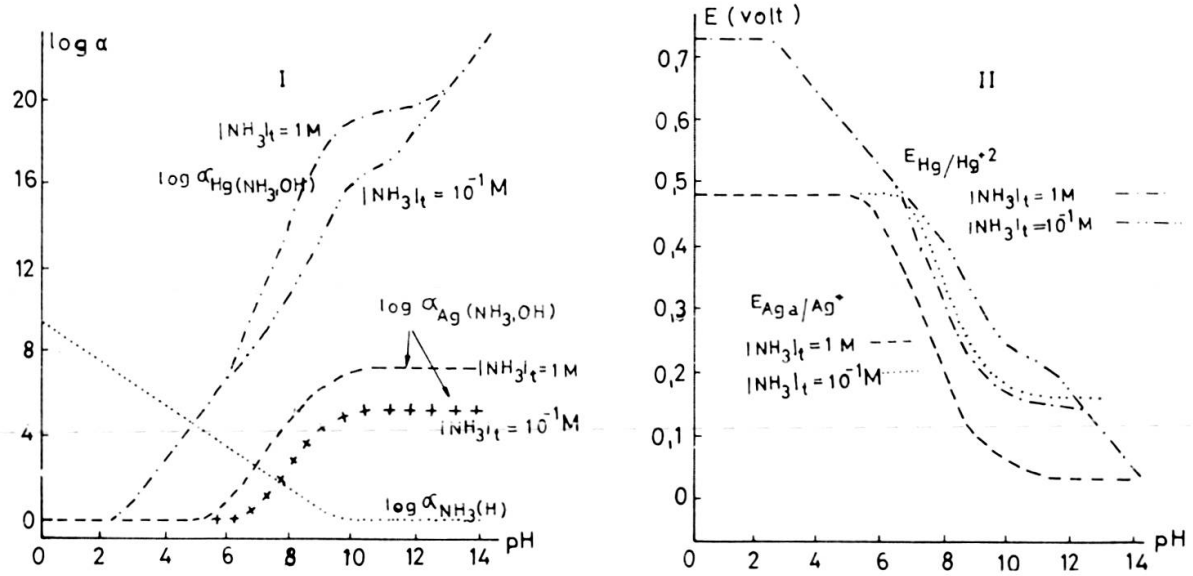


FIG. 19. — Echange redox argent-mercure en milieu complexant ammoniacal.

I. Variation des $\alpha_{M(NH_3,\,OH)}$ avec le pH.

II. Variation des potentiels redox avec le pH.
$|Ag|_t = 10^{-2}\,M$
Mercure = 0,3 ml
Phase aqueuse = 4 ml

3.14.2.2. *Etude de la vitesse d'extraction*

Conditions d'expérience:

volume de la phase aqueuse = 4 ml
$|Ag|_t = 10^{-5}\,M$ (4,3 μ g)

$|NH_3|_t$ = 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.

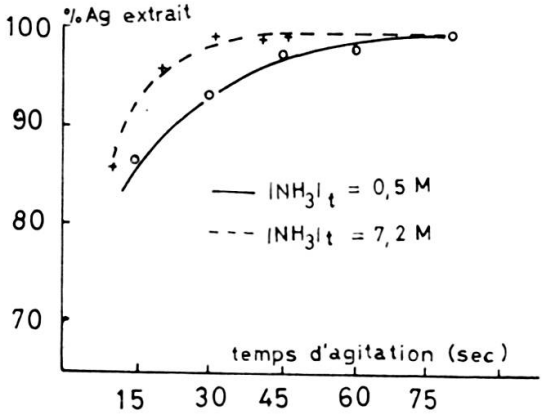


FIG. 20. — Conditions: $|Ag|_t$ = 4,3 μ g/4 ml
(Hg) = 0,3 ml
Agitation manuelle

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.