

# Conclusions

Objektyp: **Chapter**

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

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

Heft 2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

## **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.

milieu  $SCN^-$  9 M). L'extraction de l'or est cependant plus longue que celle de l'argent, il faut agiter mécaniquement les deux phases pendant environ 10 min. Le dosage de l'or peut ensuite se faire directement sur la solution de réextraction, par activation aux neutrons thermiques.

Nous illustrons ce qui précède dans la figure 31.

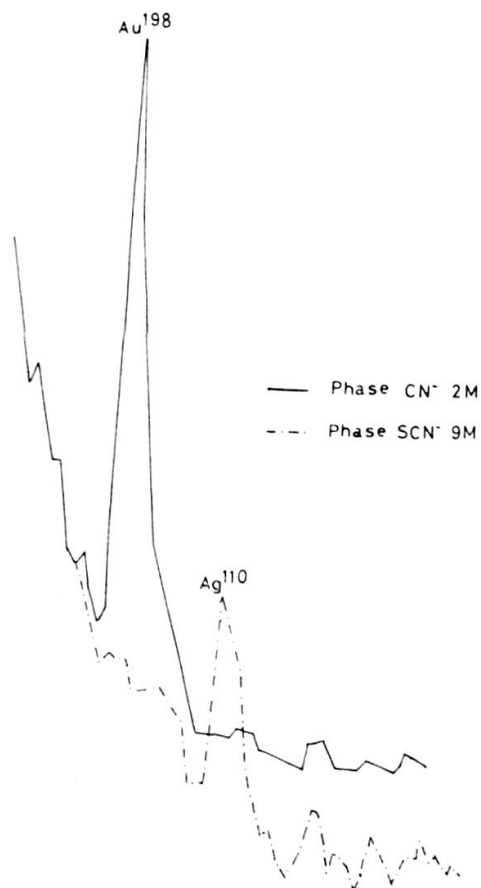


FIG. 31. — Séparation or-argent (Spectres gamma).

*Mode opératoire :* 1. Réduction et amalgamation simultanée de l'or et de l'argent par le mercure en milieu chlorure 1,2 M (pH 4-7)  
 2. Réextraction de l'argent par  $O_2$  en milieu complexant  $SCN^-$  9 M.  
 3. Réextraction de l'or par  $O_2$  en milieu  $CN^-$  2 M

## CONCLUSIONS

### 1. EXTRACTION DE L'ARGENT

L'extraction quantitative de traces d'argent (0,3 à 20  $\mu$  g/ml) par le mercure est possible dans les milieux complexants suivants:  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $SCN^-$ ,  $EDTA$ ,  $EDA$  et  $NH_3$ .

La vitesse d'extraction ne dépend pratiquement pas de la concentration initiale de  $Ag^+$ , mais elle peut augmenter fortement avec la concentration en complexant. Dans les conditions optima, l'argent est extrait quantitativement après 45 à 60 sec. d'agitation manuelle, sauf en milieu  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $SCN^-$ , où il l'est déjà après 15 sec.

D'après une étude bibliographique faite par E. Loepfe sur le mécanisme d'échange redox en milieu complexant [25], il semble qu'on ait les étapes suivantes:

- a) Diffusion d'une particule adsorbable  $Ag L_k^{+n}$ , en équilibre avec d'autres complexes de l'argent, vers la surface du mercure.
- b) Adsorption de la particule à la surface métallique.
- c) Réaction d'échange entre  $Ag^+$  adsorbé sous forme de complexe et le mercure.
- d) Complexation du mercure ionique formé.

On peut alors penser, que les complexes chlorés, bromés ou thiocyanés diffusent rapidement vers la surface du mercure et s'y adsorbent plus facilement que les autres complexes étudiés. Il y a alors une augmentation de la concentration en argent ionique au voisinage de la goutte de mercure, ce qui pourrait expliquer, qu'en milieu bromure, chlorure ou  $SCN^-$  l'argent est réduit quantitativement par le mercure, bien que les conditions électrochimiques ne soient pas remplies (voir II: 3.8.1., 3.9.1., 3.11.1.).

## 2. LA RÉEXTRACTION DE L'ARGENT

La réextraction de l'argent amalgamé est possible en milieu  $CN^-$  ou  $SCN^-$  (6 à 9 M), en présence d'un oxydant (soit  $O_2$ , soit  $Hg^{+2}$ ). Elle est un peu plus lente que l'extraction (environ 60 sec.). Elle permet d'augmenter la sélectivité de la méthode de séparation (voir IV.2.: séparation *Au-Ag*), et de doser chimiquement l'élément réextrait. La double extraction (extraction sur le mercure, suivie d'une réextraction) permet en outre de concentrer un élément, par une réextraction dans un faible volume (III.4.).

## 3. APPLICATIONS

Nous avons appliqué la méthode au dosage de traces d'argent dans une galène (minerai à base de sulfure de plomb). L'extraction de l'argent se fait en milieu complexant « mixte » *EDTA*-éthylènediamine, puis il est réextrait en milieu  $CN^-$  ou  $SCN^-$  et dosé en solution, soit par activation neutronique, soit par absorption atomique. Nous avons également étudié le dosage non destructif de l'argent, par activation neutronique.

Nous avons mis au point une méthode de séparation or-argent-cuivre. L'or et l'argent sont séparés du cuivre par réduction et amalgamation au mercure, puis ils sont séparés l'un de l'autre par réextraction sélective, en divers milieux complexants, en présence d'un oxydant.

PROGRAMME DE  
RÉGRESSION LIÉNAIRE

PROGRAMMÉ POUR IBM 1620

\*LDISKREGR

C

```

DIMENSION X(105),Y(105),
  XY(105),X2(105)
COMMON Y,X,N,A, ,X0,SY,R,
  SYP
SXY=0.
SY2=0.
SY=0.
SX=0.
SX2=0.
SXXYY = 0.
SYY2 = 0.
SXX2 = 0.
DO 10 I=1,N
XY(I)=X(I)*Y(I)
X2(I)=X(I)*X(I)
SXY=SXY+XY(I)
SY=SY+Y(I)
SX=SX+X(I)
10 SX2=SX2+X2(I)
AN = N
D=AN*SX2-SX*SX
A =(AN*SXY-SX*SY)/D
B =(-SX*SXY+SX2*SY)/D
X0 = -/A
SYP = AN*B+A*SX
XMOY = SX/AN
YMOY = SY/AN
DO 20 I=1 N
SXXYY = SXXYY + (X(I)-
  XMOY)*(Y(I)-YMOY)
SXX2 = SXX2 + (X(I)-XMOY)
  *(X(I)-XMOY)
20 SYY2 = SYY2 + (Y(I)-YMOY)
  *(Y(I)-YMOY)
R = SXXYY/S0RT(SXX2*SYY2)

```

CALL LINK (SUITE)

END

\*LDISKSUITE

```

DIMENSION X(105),Y(105)
COMMON Y,X,N,A,B,X0,SY,R,
  SYP
PRINT 903.A, ,X0
903 FORMAT(10X. 12 COEFFI-
  CIENTS, 10X,4HA = ,E10.
  3/31X,4HB = ,E10.3/31X,5
  1 X0 = ,E10.3//)
PRINT 905,SY,R,SYP
905 FORMAT(20X. 6HSY = ,E10.
  3/5X, 15HVERIFICATION ,
  20X,20HCOEFF. DE C
  1ORREL. = ,F7.3/20X,6HSYP = ,
  E10.3//)
CALL LINK (PRINCI)
END

```

\*LDISPRINGI

```

DIMENSION X(105),Y(105)
COMMON Y,X,N,A, ,X0,SY,R,
  SYP
READ 100.N
100 FORMAT(13)
  IF(N) 5000,5000,20
  20 DO 10 I = 1,N
  10 READ 101, X(I),Y(I)
101 FORMAT(2E10.3)
  CALL LINK(REGR)
5000 CALL EXIT
END

```

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## RÉFÉRENCES SE RAPPORTANT AUX CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES.

1. A. O. GUBELI and J. STE. MARIE: *Canadian J. of Chem.* 45, 827 (1967).
2. A. B. GARRET and W. W. HOWELL: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1730 (1939).
3. L. G. SILLÉN: *Acta Chem. Scand.* 3, 539 (1949).
- 3b. E. BERNE und I. LEDEN: *Z. Naturforsch.* 8a, 719 (1953).
4. E. BERNE and I. LEDEN: *Svensk kem. Tidskr.* 65, 88 (1953).
- 4b. L. G. SILLÉN: *Acta Chem. Scand.* 3, 539 (1949).
5. L. G. SILLÉN and A. E. MARTELL: Stability constants of Metal—ion complexes spec. publ. 17 *London Chem. Soc.* 114 (1964).
6. P. MAHAPATRA and coll.: *J. Indian Chem. Soc.* 30, 509 (1953).
- 7.-8. G. CHARLOT: Les méthodes de la chimie analytique: *Anal. quant. minérale* 20 (1961) éd. Masson & Cie.
9. N. TANAKA and coll.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 124 (1962).
- 10a. J. Bjerrum: *Metal—amine formation*, (P. Haase & son, Copenhague 1941).
- 10b. G. SCHWARZENBACH: *Helv. Chim. Acta* 35, 2337 (1952).
- 10c. J. BJERRUM: *Chem. Rev.* 46, 381 (1950).
11. G. SCHWARZENBACH and coll.: *Helv. Chim. Acta* 40, 1773 (1957).
12. J. I. WATTERS and coll.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5782 (1956).
13. G. SCHWARZENBACH and coll.: *Helv. Chim. Acta* 37, 937 (1954).
- 14 à 16. G. CHARLOT: Les méthodes de la chimie analytique: *Anal. quant. min.* 20 (1961) éd. Masson & Cie.
17. G. CHARLOT: *idem.*, p. 18.
18. E. A. BURNS and coll.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3958 (1956).
19. B. D. SARMA and coll.: *J. Ind. Chem. Soc.* 33, 841 (1956).

## AUTRES RÉFÉRENCES

20. D. M. SUNDERMAN and W. W. MEINKE: *Anal. Chem.* 29, 1578 (1957).
21. W. W. MEINKE and coll.: *Talanta* 3, 298 (1959).
22. D. MONNIER and E. LOEPFE: *Anal. Chim. Acta* 37, 339 (1967).
23. E. LOEPFE, D. MONNIER, W. HAERDI: *Zeit Anal. Chem.* 221, 109 (1966).
24. D. F. C. MORRIS and R. A. KILLICK: *Anal. Chim. Acta* 20, 587 (1959).
25. E. LOEPFE: *Dissertation* (en voie de publication).
26. P. PASCAL: *Nouveau traité de chimie minérale XX* (1963).
27. A. RINGBOM: *Complexation in analytical chemistry*, vol. 16 (Interscience).
28. G. JANGG and KIRCHMAYR: *Zè. Chem.* 3 (2), 47 (1963).
29. C. BIGLIOCCA and coll.: EUR 2165 i (1965).
30. H. OKASHITA and coll.: *Radiochimica Acta* 7 (2,3), 85 (1967).
31. E. MADI and coll.: *Acta Phys. Chim. Debrecina* 1, 61 (1964).
32. M. HAISSINSKI and M. CATTIN: *J. Chim. Phys.* 46, 476 (1949).
33. F. ADAMS and coll.: *Talanta* 10, 1243 (1963).