

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I

pour obtenir

le diplôme de DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e cycle) DE PHYSIQUE

PHYSIQUE NUCLEAIRE - OPTION CHIMIE NUCLEAIRE

par

Jean - François COLONAT

* * * * *

Extraction substoechiométrique par solvant
de traces d'or et de palladium

Soutenue le 10 Juillet 1975

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM.	J. Toussot	Président
	M. Porthout	} Examinateurs
	J. May	
	H. Chermette	

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I

pour obtenir

le diplôme de DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e cycle) DE PHYSIQUE

PHYSIQUE NUCLEAIRE - OPTION CHIMIE NUCLEAIRE

par

Jean - François COLONAT

* * * * *

Extraction substoechiométrique par solvant
de traces d'or et de palladium

soutenue le 10 Juillet 1975

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM.	J. Toussret	Président
	M. Porthault	} Examinateurs
	J. May	
	H. Chermette	

Président :	M. le Professeur J. BOBEN
1er Vice-Président :	M. le Professeur R. DOUBAINE
2ème Vice-Président :	M. P. PONCEL, Maître-Assistant
3ème Vice-Président :	M. C. BADOR, Etudiant
Secrétaire Général :	M. J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE

Unités

Directeurs

U. E. R. Médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U. E. R. Médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIRY
U. E. R. Médicale Lyon-Nord	M. le Professeur J. P. GARNI
U. E. R. Médicale Lyon-Sud-Ouest	M. le Professeur J. ROBERT
U. E. R. des Sciences Pharmaceutiques	M. le Professeur L. ODIROUX
U. E. R. des Techniques de Réadaptation	M. A. MORGON, Maître de Conférences
U. E. R. de Biologie Humaine	M. le Professeur J. C. CZYBA
U. E. R. d'Education Physique et Sportive	M. le Professeur A. MILLON
U. E. R. des Sciences Odontologiques	M. le Professeur R. VINCENT
U. E. R. de Mathématiques	M. le Professeur G. MAURY
U. E. R. de Physique	M. le Professeur R. UZAN
U. E. R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U. E. R. de Sciences de la Nature	M. le Professeur J. BRUN
U. E. R. de Sciences Physiologiques	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U. E. R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U. E. R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J. H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

Je remercie Monsieur le Professeur A. SARAZIN, Président de l'U. E. R. de Physique Nucléaire de l'Université Claude Bernard - LYON I, qui m'a permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Monsieur S. MAY me fait l'honneur de participer au jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui adresser mes respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur PORTHAULT a bien voulu examiner ce mémoire et participer à ce jury ; je lui en suis très reconnaissant.

Ma reconnaissance s'adresse plus particulièrement à Monsieur le Professeur J. TOUSSET qui a dirigé et suivi cette étude avec beaucoup d'intérêt, et éclairé de ses conseils, mes premiers pas dans la recherche.

Henry CHERMETTE m'a suivi et aidé pendant la réalisation de ce travail. Il me fait le plaisir de participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes camarades du Service de Chimie Nucléaire qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Que l'équipe du Synchrocyclotron et le Service de Radioprotection que j'ai très souvent sollicités, soient également associés à ces remerciements.

Madame J. CHARNAY, si occupée avec beaucoup de gentillesse de la présentation de cette thèse. Je lui en suis très reconnaissant.

INTRODUCTION

L'importance tant économique que technologique des métaux précieux, a orienté très rapidement les recherches vers des techniques d'analyse très sensibles et très simples à mettre en oeuvre, destinées en particulier à une utilisation sur le terrain. Le développement rapide depuis une dizaine d'années des techniques de dilution isotopique utilisant les indicateurs radioactifs (1, 2), leur sensibilité favorablement comparable à celle des autres méthodes, leur simplicité, ainsi que leur bonne reproductibilité, nous ont amené à proposer cette méthode dans le cadre d'une comparaison inter-laboratoires organisée par la Commission des Communautés Européennes.

La principale limitation de la sensibilité des techniques de dilution isotopique provient, outre de l'activité spécifique du traceur, de la stabilité des complexants aux faibles dilutions si l'on utilise la chélation comme moyen de séparation substoechiométrique. Malgré un nombre important de complexants forts des métaux précieux, bien peu satisfont à cette condition ; la majorité des auteurs ont porté leur attention sur l'activation neutronique associée à l'extraction substoechiométrique, technique qui permet de travailler à des concentrations élevées et donc de s'affranchir des problèmes de stabilité. L'utilisation des complexants dans les méthodes de dilution isotopique substoechiométrique à traceurs exige une bonne connaissance du système de complexation en solutions diluées.

Nous nous sommes proposé au cours de ce travail de définir les possibilités d'un certain nombre de systèmes analytiques, pour l'or et le palladium. Dans un premier temps, nous avons essayé d'éclaircir le mécanisme de complexation du palladium par la dithione. D'autre part, nous avons montré que la diméthylglyoxime, utilisée depuis longtemps dans les étapes de séparation est un bon chélatant en substoechiométrie, très stable et sélectif. Enfin, nous avons discuté les mécanismes de complexation de l'or, et du palladium par l'ion diéthylthiocarbamate et son application à un dosage dans une matrice de cuivre. Différentes constantes de formation de complexes avec l'or ont été déterminées. Dans une deuxième partie, nous avons présenté l'automatisation du dosage de l'or et discuté les paramètres d'une telle automatisation.

CHAPITRE I

METHODES D'ANALYSE SUBSTOICHIOMETRIQUE

I - PRINCIPE

Les méthodes d'analyse utilisant le principe d'une séparation systématique (c'est-à-dire l'extraction de quantités insuffisantes de l'élément à doser) peuvent se classer en deux grandes classes :

- l'activation neutronique associée à l'extraction substochiométrique
- la dilution isotopique substochiométrique utilisant les traceurs radioactifs.

La différence fondamentale de ces deux méthodes réside dans le fait que la première se développe avec des solutions assez concentrées (10^{-3} M) résultant de l'ajout de quantités de porteur relativement importantes, alors que la seconde met en oeuvre des concentrations beaucoup plus faibles (10^{-5} - 10^{-8} M).

1 - La substochiométrie en activation neutronique.

L'échantillon et l'étalon contenant respectivement les quantités y et y_s de l'élément à doser, sont irradiés simultanément. Après ajout de la même quantité de porteur p , on isole une fraction identique de l'élément à doser, par une technique quantitative limitée (c. r. 1/2). On s'affranchit ainsi de la mesure du rendement de la séparation, qui est en général, assez difficile à estimer. Les activités totales de l'échantillon et l'étalon sont données par :

$$A_s = a_s \frac{(p+y_s)}{q} \quad \text{et} \quad A = a \frac{(p+y)}{q}$$

conduisant à :

$$y = \frac{y_s ap}{a_s (p+y_s) - ay_s}$$

Cette relation peut se réduire en :

$$y = y_B \frac{a}{a_3}$$

si la quantité de porteur p est très supérieure à y_B et si l'on néglige ay_B devant $a_3 y_B$. Pour des quantités relativement importantes de y , il est possible de ne pas utiliser d'étalon, en divisant la solution en deux fractions égales et en ajoutant à l'une d'entre elles (notée 1) une masse p de porteur. La teneur y s'écrit alors :

$$y = \frac{2p}{\frac{a_2}{a_1} - 1}$$

en appelant a_1 e. a_2 les activités des fractions identiques isolées de façon substoechiométrique à partir des deux solutions. Il est intéressant de remarquer que l'on s'affranchit de cette manière de toutes les réactions parasites susceptibles de produire à partir de la matrice ou d'impuretés incluses dans celle-ci, le même radioélément que celui à doser, et qui limitent l'exactitude de l'activation classique. Bien au contraire, on se ramène dans ce cas à une D.I.S. avec traceurs, l'activité parasite formée contribuant à renforcer l'activité spécifique du traceur.

2 - La D.I.S. utilisant les traceurs.

Elle est fondée sur la dilution d'un isotope radioactif dans une solution d'un échantillon contenant l'élément à doser. A cette solution on ajoute une masse y_B de traceur. La solution étalon est constituée par le traceur seul. On isole dans chaque solution, à l'aide d'un réactif sélectif et quantitatif introduit en quantité insuffisante pour réagir avec la totalité de l'élément présent, une quantité p , d'activité a_B et a respectivement pour l'étalon et l'échantillon. Si l'on appelle A_0 l'activité totale introduite, on a :

$$p = \alpha (y + y_B) = \alpha_0 y_B$$

$$a_B = \alpha_0 A_0 \quad \text{et} \quad a = \alpha A_0$$

ce qui conduit à la relation :

$$y = y_B \left(\frac{a}{a_B} - 1 \right)$$

Il faut remarquer qu'il n'est pas nécessaire de connaître la quantité de réactif ajoutée. Cette propriété est particulièrement intéressante si l'on travaille avec des composés se dégradant au cours du temps, comme c'est le cas pour la plupart des extractants en solutions diluées.

3 - Séparation des fractions.

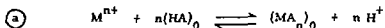
Dans les deux cas d'analyses substoechiométriques, il s'agit d'isoler des quantités égales de l'élément à doser, ici le palladium et l'or, dans l'échantillon et l'étalon. La technique la plus souvent utilisée et la plus facile à mettre en oeuvre est l'extraction de chélatees très stables, dont la théorie a été développée par STARY (1). D'autres méthodes telles que le dépôt spontané sur une cathode de platine (3), l'extraction d'associations d'ions (4), l'électrolyse à potentiel contrôlé (5, 6), la précipitation et la coprecipitation (7), l'échange d'ions (8), la chromatographie sur papier (9), la formation de complexes solubles en phase aqueuse (10) sont aussi utilisées.

II - EXTRACTION PAR SOLVANT DE CHELATES

La théorie de ce type d'extraction substoechiométrique a été développée par RUZICKA et STARY (1).

1 - Conditions de quantitativité.

Si l'on considère la réaction de complexation par un complexant noté HA conduisant à la formation de chélatees de type MA_n :



caractérisé par la constante d'extraction

$$K_{ex} = \frac{|MA_n|_0 |H^+|^n}{|HA|_0^n |M^{n+}|}$$

la condition de quantitativité peut s'écrire :

$$|MA_n|_0 > 0.999 \frac{C_{HA}}{n}$$

C_{HA} étant la concentration initiale en extractant introduite en phase aqueuse ou en phase organique.

La concentration en métal libre est donnée par :

$$|M^{n+}| = \frac{C_0 - \frac{C_{HA}}{n}}{1 + \sum_i \beta_i C^i}$$

en appelant C_0 la concentration initiale en métal. C indique la concentration en agent complexant, autre que l'extractant, formant des complexes non extractibles de constantes

globales de formation β_i , tels les halogénocomplexes de type MX_n^{n-i} ($PdCl^+$, $PdCl_2$, $PdCl_3^-$, $PdCl_4^{2-}$) ou tout autre complexe comme ceux formés avec l'EDTA.

La limite inférieure de pH au-dessus de laquelle cette condition est réalisée est donnée par la relation :

$$(1) \quad pH > \frac{1}{n} \log C_{HA} - \frac{1}{n} \log \left[\frac{C_0 - \frac{C_{HA}}{n}}{1 + \sum_i \beta_i C^i} \right] - \frac{1}{n} \log K - \log 0.001 C_{HA}$$

L'ensemble des deux premiers termes est souvent négligeable si l'on travaille sans complexant en phase aqueuse et à une stoechiométrie de 50%.

La relation se réduit alors à :

$$pH > 3 - \log C_{HA} - \frac{1}{n} \log K$$

La stabilité des solutions demande bien souvent une concentration en chlorure non négligeable afin de prévenir l'hydrolyse des cations. Les constantes globales β_i des métaux précieux étant très élevées, l'influence des chlorures pourra modifier notablement le domaine de pH utilisable.

Nous donnons à titre d'exemple les domaines de pH déduits de la relation 1 pour quelques complexes :

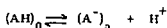
Métal	Extractant	$\frac{1}{n} \log K$	pH	
			Cl = $10^{-3}N$	Cl = 1 N
Pd	H_2Dx	8.6	1.1	5.6
	HDDC	28.2	-18.4	-13.9
Hg	HDDC	16.1	-3.3	0.6
Cu	HDDC	6.75	1.4	3.2

Ce tableau a été calculé par une concentration en extractant de $10^{-6} M$ et à 50% de la stoechiométrie.

Les relations que nous venons d'exprimer sont valables uniquement pour des complexes de type MA_n comme $Pd(HDx)_2$, $Pd(DDC)_2$, $Cu(DDC)_2$. Dans le cas de complexes de type $MA_{n-x}X_x$ comme $Au(DDC)Cl_2$, $Au(DDC)_2Cl$, $Pd(DDC)Cl$ une description par des équations simples n'est pas possible. Nous avons préféré dans ce cas, adopter une méthode itérative que nous décrivons dans le chapitre III.

L'influence des chlorures est très importante dans le cas du palladium car la constante β_4 est très élevée ($10^{10,4}$). Cette influence ne sera pas gênante pour un dosage dans le cas du diéthylthiocarbamate ou de la dithizone, car les constantes d'extraction des complexes utilisés sont très grandes, en dehors de tous autres phénomènes annexes (cinétiques en particulier) que nous étudierons dans les chapitres suivants. Dans le cas de l'extraction du palladium par la diméthylglyoxime où la constante d'extraction du complexe $Pd(HDX)_2$ est relativement faible, le domaine sera considérablement réduit pour une concentration en chlorure élevée.

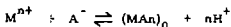
D'après STARY la limite supérieure de l'extraction quantitative est donnée par la dissociation du complexant selon :



qui conduit à définir le pH maximum d'utilisation par :

$$pH < pK_{HA} + \log q_{HA}$$

q_{HA} étant le coefficient de partage de l'extractant. Cette relation n'est valable que si le seul mécanisme de complexation est celui donné en (a) à l'exclusion de tout autre de type :



Si le pH est inférieur au pK_A de l'extractant, celui-ci se trouve sous forme moléculaire alors que si le pH est supérieur au pK_A il est dissocié. La complexation quantitative est encore possible dans ces conditions et ceci jusqu'à ce que la compétition de l'hydroxyde métallique devienne prépondérante.

2 - Sélectivité.

Lors de l'extraction d'un cation M_1^{n+} en présence d'un autre $M_2^{n'+}$, tous deux formant des complexes analogues avec l'extractant, la sélectivité de la séparation peut être estimée par le rapport des concentrations des complexes dans la phase organique :

$$\frac{|M_1An_1|_0}{|M_2An_2|_0} = \frac{K_1 |HA|_0^{n_1-n_2} |M_1|}{K_2 |H|^{n_1-n_2} |M_2|}$$

Cette sélectivité sera considérée comme bonne si le rapport est par exemple supérieur à 100. Dans le cas particulier où les complexes sont de même type et donc quand $n = n'$ on obtient :

$$\frac{|M_1 An_1|_0}{|M_2 An_2|_0} = \frac{K_1}{K_2} \times \frac{|M_1|}{|M_2|}$$

Pour une séparation de type classique, une bonne séparation demande que $\frac{|M_1|}{|M_2|} < 0.01$, et donc que les constantes soient dans un rapport supérieur à 10^4 .

Dans une séparation substoechiométrique le rapport $\frac{|M_1|}{|M_2|}$ ne doit être que de 0.5 puisque l'on extrait en général que la moitié de la quantité totale de M_1 . Pour qu'une extraction substoechiométrique soit sélective, il suffit donc que le rapport des constantes ne soit que de 200. En pratique, ce rapport est souvent très grand et une extraction substoechiométrique sera presque toujours très sélective. La sélectivité peut être améliorée ou au contraire diminuée par la présence d'agents formant des complexes de stabilités différentes avec les deux métaux. Dans le cas particulier des chlorocomplexes on peut écrire :

$$\left| M_1^{n+} \right| = \frac{C_{01} - \frac{C_{HA}}{n}}{1 + \sum_i \beta_{i1} Cl^i} \quad , \quad \left| M_2^{n+} \right| = \frac{C_{02}}{1 + \sum_i \beta_{i2} Cl^i}$$

une sélectivité telle que :

$$\frac{|M_1 An|_0}{|M_2 An|_0} > 100$$

entraîne :

$$\frac{K_1}{K_2} > 100 \cdot \frac{(1 + \sum_i \beta_{i1} Cl^i)}{C_{01} - \frac{C_{HA}}{n}} \quad \frac{C_{02}}{(1 + \sum_i \beta_{i2} Cl^i)}$$

β_{i1} et β_{i2} étant les constantes respectives des chlorocomplexes de M_1 et M_2 .

Nous avons appliqué la relation précédente dans quelques cas que nous rencontrerons par la suite.

Métaux	Extractant	$\log \frac{K_1}{K_2}$	Valeur théorique minimale de $\log K_1/K_2$
Pd/Hg	HDCC	12.1	0.6
Pd/Cu		21.4	14.2
Pd/Cu	H ₂ Dx	17.6	14.2

Ce tableau a été calculé en se fixant un excès de métal interférant de 1000. Dans tous les cas, la sélectivité sera bonne. Ces hypothèses sont confirmées par la méthode itérative. Cependant cette sélectivité a priori excellente, sera affectée par des phénomènes annexes, en particulier, des effets cinétiques, qui limiteront très sensiblement les possibilités de la méthode.

Avant d'aborder l'étude proprement dite des systèmes que nous avons choisis, il est nécessaire de rappeler brièvement les extractants employés actuellement dans les techniques d'extraction substoechiométrique.

3 - Méthodes de dosage par substoechiométrie - Analyse de l'or par activation neutronique.

ALIMARIN (11-12) a déterminé jusqu'à 10^{-11} g d'or dans des matrices de Zn, Cu, Bi, Pb en extrayant l'or (III) sous forme de tétrabromoaurate de tétraphénylarsonium. Le diéthylthiocarbamate de cuivre (10^{-10} g) (13), la triphénylguanidine dans le 1, 2 dicycloroéthane (14), la rhodamine B (0.04 ppm) (15), le diéthylthiocarbamate de zinc (16-17) ont aussi été utilisés.

Par dilution isotopique simple, BEARDLEY et al. (18) déterminent l'or au degré d'oxydation I par le diéthylthiocarbamate de zinc, jusqu'à 10^{-7} M. Cependant, une constante de formation assez faible du complexe Au(I) DDC entraîne une sélectivité médiocre vis à vis des ions interférants, palladium, mercure et cuivre.

Dosage du palladium par activation neutronique.

Le palladium peut être extrait par une quantité substoechiométrique d'acide diéthylthiophosphorique dans le tétrachlorure de carbone (19) d'isonitrosoacétophénone (20-21), de diéthylthiocarbamate de cuivre (10^{-8} g), ou 2 nitroso - 1 - naphthal dans le tétrachlorure de carbone (23).

Dosage du palladium par dilution isotopique.

A notre connaissance, seuls BRISCOE et HUMPHRIES (24) ont proposé une méthode utilisant la dithizone pour des concentrations de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-8} M. La principale limitation provient de l'oxydation très facile de la dithizone en solution diluée. La présence d'or (III), de mercure (I) et (II) interfère dans le dosage.

De l'examen de cette bibliographie rapide, il apparaît très nettement qu'il n'existe que peu de travaux concernant la D.I.S. La mauvaise connaissance des mécanismes de complexation en solution diluée, ainsi que l'instabilité des réactifs sont à notre avis, les principales causes de la rareté des publications. Certains systèmes cependant, sont susceptibles de donner des résultats satisfaisants bien que ne présentant pas toujours des caractéristiques idéales, ainsi que nous allons essayer de le montrer dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II

LA COMPLEXATION DU PALLADIUM

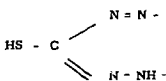
I - EXTRACTION DU PALLADIUM PAR LA DITHIZONE

Introduite par FISCHER en 1925 ⁽²⁵⁾ la dithizone que nous noterons par la suite H_2Dz est un des complexants les plus connus des métaux lourds. Elle réagit en effet avec une vingtaine de cations dont l'ordre de stabilité est le suivant ⁽²⁶⁾ :

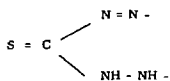
$Pd(II)$, $Au(III)$, $Hg(II)$, $Ag(I)$, $Cu(II)$, $Bi(III)$, $Pt(II)$.

C'est un diacide donnant les anions HDz^- et Dz^{2-} .

Le groupement réactif peut se présenter sous deux formes :



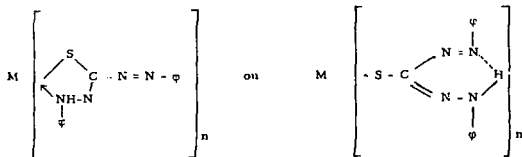
forme énoï



forme céto

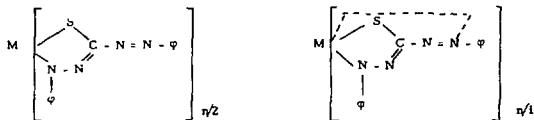
conduisant à la formation de complexes primaires dérivés de la forme céto et de type $M(HDz)_n$, ou secondaires dérivés de la forme énoï et notés $M(Dz)_{n/2}$.

La structure de ces complexes a été étudiée par IRVING ⁽²⁷⁾, IWANTSCHOFF ⁽²⁶⁾ et SANDELL ⁽²⁸⁾. Deux formes sont proposées :



La première structure est la plus généralement admise.

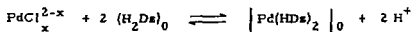
Les dithizonates secondaires peuvent s'écrire :



La dithizone s'oxyde très facilement en donnant des produits de décomposition susceptibles de complexer les métaux. Ceci peut provoquer des erreurs dans la détermination de la stoechiométrie des complexes. Par exemple, dans le cas de l'or, une dizaine de structures de stoechiométrie : Au(III) - Dithizone variant de 2-1 à 1-3 ont été proposées. COX et SERVANT⁽²⁹⁾ ont montré que la plupart des complexes observés sont le résultat d'une complexation de l'or par les produits d'oxydation de la dithizone. De la même manière, BRANT et FREISER⁽³⁰⁾ ont montré par spectroscopie ESCA que le complexe secondaire de cuivre (II) obtenu par extraction de cuivre (II) par un défaut de dithizone n'était en fait qu'un complexe de cuivre (I). Les plus grandes précautions quant à l'interprétation de la stoechiométrie des complexes étudiés doivent donc être prises.

1 - La complexation du palladium.

Un excès de dithizone réagit avec le palladium (II), en milieu acide selon la réaction :



$\text{Pd}(\text{HDz})_2$ est un complexe vert-marron soluble dans la plupart des solvants organiques. Quand $R < 1$, avec $R = \frac{[\text{extractant}]}{[\text{métal}]}$ c'est-à-dire lorsque l'on fait réagir du palladium en excès sur de la dithizone, ou en milieu basique, on observe la formation du complexe secondaire PdDz . Ce complexe de couleur rouge-violet est insoluble dans l'eau et les solvants organiques, et de ce fait, se trouve inutilisable en activation neutronique associée à l'extraction substoichiométrique. BRISCOE et HUMPHRIES⁽²⁴⁾ ont montré que ce complexe ne se forme pas pour des concentrations inférieures à 10^{-6} M, et donc que la D.I.S. utilisant les traceurs est possible à ces teneurs. Ils ont pu de cette manière doser le palladium à des teneurs de l'ordre de 30 ppb dans les échantillons géologiques.

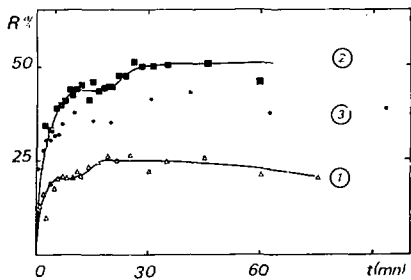
L'application de cette méthode à la détermination de palladium dans une matrice de cuivre à des concentrations de l'ordre de 10 ppm, ne nous a pas donné de résultats satisfaisants. Nous avons constaté en effet une mauvaise reproductibilité dans nos dosages. Dans un grand nombre d'essais, nous avons observé que les activités extraites respectivement dans l'étalon et l'échantillon étaient très souvent dans le rapport 0.7 et de ce fait, entraînaient une diminution de la teneur calculée. Le dosage s'effectuant sur des masses y et $y + y_s$ et donc à des stoechiométries différentes puisque y et y_s sont choisies du même ordre de grandeur, l'hypothèse d'une extraction par des complexes différents, ou par un mélange de deux complexes, nous a amené à entreprendre une étude cinétique afin d'essayer de préciser les zones de formation respectives des complexes primaires et secondaires.

2 - Etude cinétique.

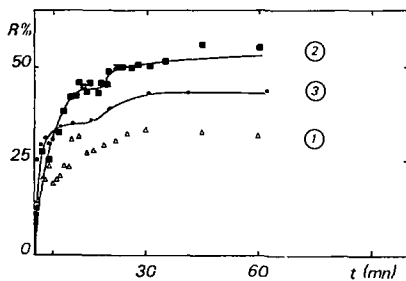
Le complexe PdDz ne se formant pas en solutions diluées, nous avons essayé de mettre en évidence le passage du complexe primaire au complexe secondaire pour diverses concentrations en palladium et dithizone.

En milieu sulfurique N et faiblement chloré (10^{-3} N) une décoloration due à la dithizone intervient dans les 5 premières minutes d'agitation, puis la coloration caractéristique de PdDz apparaît dans la phase organique. Un précipité de même couleur se forme à l'interface si la concentration en extractant est assez importante, supérieure à 5.10^{-6} M. En dessous de cette limite, il n'est plus possible de percevoir à l'oeil les colorations ou le précipité. Sur les figures 1a et 1b, nous avons porté les rendements d'extraction pour différentes concentrations en extractant et en palladium. Ces rendements ont été calculés en phase organique et à partir de la phase aqueuse en faisant le complément à 100 de ce qui n'avait pas été extrait. De cette manière, on peut mettre en évidence la formation de précipité à condition toutefois que celui-ci soit plus insoluble en phase aqueuse qu'en phase organique. La géométrie de comptage variant suivant la phase comptée, puisque l'évaporation nécessaire des phases à cause de l'absorption du rayonnement de faible énergie du palladium 103, conduit à une carbonisation du papier filtre (cf. Annexe 1 : Techniques de comptage), l'examen des courbes ne peut être que qualitatif.

Les courbes 1 et 2 correspondant à une extraction par de la dithizone $1.1.10^{-6}$ et $1.5.10^{-6}$ M laissent apparaître un palier que l'on peut attribuer par calcul de la stoechiométrie théorique, à la formation du complexe primaire. L'augmentation du rendement à partir de 10 et 20 minutes d'agitation indique la transformation du complexe primaire en secondaire. Si, pour ces concentrations il y avait précipitation, et donc saturation des phases organique et aqueuse, le rapport des niveaux des paliers à deux concentrations différentes, devrait varier dans de fortes proportions. Ce rapport se maintient en fait, à peu près constant. Nous avons adopté l'hypothèse que le coefficient de distribution de l'espèce PdDz devait être relativement faible et voisin de 1 puisque le double du palier à 44% de la courbe 2 entraînerait un rendement de 88% si le coefficient de distribution de PdDz était grand, alors que nous n'avons observé que 51%. L'hypothèse d'un mélange des deux complexes à l'équilibre n'est



1.a : Phase organique



1.b : Phase aqueuse

Figure 1 : Extraction du palladium par la dithizone.

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{N} \quad [\text{H}^+] = 1 \text{N}$$

$$\textcircled{1} \quad (\text{Pd}) = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{M} \quad \textcircled{2} \quad (\text{Pd}) = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{M} \quad \textcircled{3} \quad (\text{Pd}) = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$(\text{H}_2\text{D}_2) = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{M} \quad (\text{H}_2\text{D}_2) = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{M} \quad (\text{H}_2\text{D}_2) = 4 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

cependant pas rejetée. Une objection peut venir du fait que le pourcentage de chaque complexe devrait varier en fonction de la stoechiométrie à laquelle a été effectuée l'extraction. L'imprécision des mesures, et la mauvaise connaissance de la concentration initiale en dithizone du fait de sa dégradation ne permettent pas de trancher. Seule une étude spectrophotométrique dans le visible devrait permettre de suivre ces formations ; mais la sensibilité de cette technique risque d'être insuffisante puisque les concentrations limites signalées par BEAMISH⁽³¹⁾ avec les meilleurs complexants, sont de l'ordre de 0.05 à 0.5 ppm. Si l'on se place à une stoechiométrie de 50% pour le complexe $\text{Pd}(\text{HDz})_2$ sa concentration au cours du temps variera de 0 à 0.07 ppm. Il est donc fort probable qu'une telle étude ne soit pas possible. Un travail à des concentrations supérieures (environ $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) outre le fait qu'il entraînerait une formation plus importante de précipité difficile à décantier, n'apporterait aucun renseignement puisque les paliers observés en solutions diluées ne sont plus apparents, ni en phase aqueuse, ni en phase organique (figure 2).

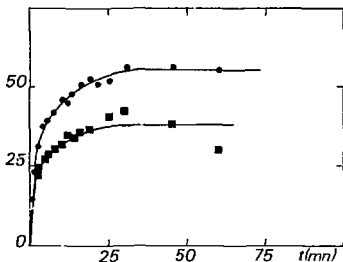


Figure 2 : Extraction du palladium par la dithizone.

$$\begin{aligned}
 (\text{Cl}^-) &= 10^{-3} \text{N} & (\text{H}^+) &= 1 \text{N} \\
 (\text{Pd}) &= 5 \cdot 10^{-5} \text{M} & (\text{H}_2\text{Dz}) &= 4 \cdot 10^{-5} \text{M}
 \end{aligned}$$

● Phase organique ● Phase aqueuse

Le complexe PdDz se forme donc directement et l'étape par $\text{Pd}(\text{HDz})_2$ n'est plus perceptible cinétiquement. D'autre part, il faut noter le renforcement de la coloration de la phase organique montrant que pour les concentrations inférieures, la saturation dans la phase organique n'était pas atteinte. La solubilisation de PdDz doit être très lente, surtout au voisinage de la saturation, ce qui expliquerait en partie, le manque de reproductibilité de nos mesures.

Une conclusion à cette étude s'impose : il faut se montrer très prudent dans les interprétations, car si la reproductibilité des mesures semble s'améliorer lorsqu'on diminue les concentrations, il n'en est pas de même en phase aqueuse où, pour la courbe à $1.1 \cdot 10^{-6}$ M nous n'avons pas pu mettre en évidence le palier.

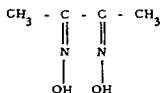
II - EXTRACTION DU PALLADIUM PAR LA DIMETHYLGLYOXIME

Parmi les complexants du palladium, les oximes constituent un groupe intéressant à cause de la grande stabilité des complexes qu'elles forment. La diméthylglyoxime, en particulier, fut utilisée très tôt en gravimétrie (32-33-34), pour la précipitation sélective du palladium. Son emploi s'est très rapidement généralisé à l'extraction par solvant dans les étapes de séparations préliminaires de nombreuses méthodes analytiques (35-36).

Cependant, son comportement en milieu acide et fortement chloré est mal connu. De même, son pouvoir de complexation aux grandes dilutions, ou en substoichiométrie n'a, à notre connaissance, pas encore été étudié.

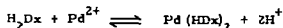
1 - La complexation du palladium.

La diméthylglyoxime est un solide cristallisé blanc, peu soluble dans l'eau et les solvants organiques, de structure :



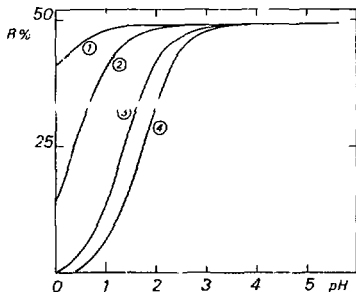
que l'on symbolisera par la suite par H_2Dx .

En milieu acide (pH2) et faiblement chloré ($[\text{Cl}^-] < 1\text{N}$) le palladium réagit avec un excès de diméthylglyoxime suivant la réaction :

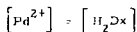


Le complexe formé est un complexe plan, peu soluble dans l'eau ($2.1 \cdot 10^{-6}$ M/l) ou le chloroforme ($4 \cdot 10^{-4}$ M/l) (28).

BURGER et DYRSSEN (37) ont déterminé par extraction par solvant, sa constante de formation en milieu perchlorique M, pour des concentrations connues en chlorure. Il est alors possible de déterminer les concentrations en ions libres à l'équilibre et de tracer les courbes de rendements théoriques en fonction du pH. De tels résultats sont reportés sur la figure 3.



Extraction théorique du palladium par la diméthylglyoxime en substoéchiométrie.



① 10^{-4} ② 10^{-5} ③ 10^{-6} ④ $5 \cdot 10^{-7}$

D'autre part, SHARPE et WAKEFIELD⁽³⁸⁾ à partir de données cristallographiques ont montré l'existence d'un complexe de formule brute $\text{Pd}(\text{H}_2\text{Dx})\text{Cl}_2$ se formant à froid par action d'acide chlorhydrique sur $\text{Pd}(\text{HDx})_2$. Comme on le voit sur la figure 4, l'extraction du palladium en fonction de la concentration en HCl montre qu'il n'est pas possible d'interpréter l'extraction en milieu très acide par la seule formation de $\text{Pd}(\text{HDx})_2$, celle-ci étant très fortement concurrencée par la formation des chlorocomplexes de palladium PdCl_x^{2-x} . Nous avons essayé de tenir compte, dans un programme de calcul, de la formation de $\text{Pd}(\text{H}_2\text{Dx})\text{Cl}_2$.

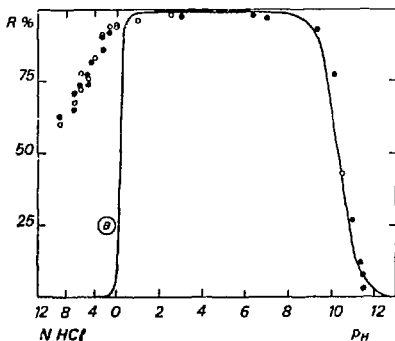


Figure 4

Extraction du palladium par la diméthylglyoxime.

• $5 \cdot 10^{-5}$ M

○ $5 \cdot 10^{-6}$ M

$\text{H}_2\text{Dx} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ M

(a) : courbe théorique pour $\text{Pd}(\text{HDx})_2$ seul.

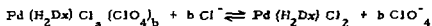
La constante d'extraction du complexe considéré s'écrit :

$$K_x = \frac{[\text{Pd}(\text{H}_2\text{Dx})\text{Cl}_2]_{\text{org}}}{[\text{Pd}^{2+}] [\text{HDx}^-] [\text{Cl}^-]^2 [\text{H}^+]}$$

La valeur de K_x déterminée par ajustement sur les points expérimentaux, est de $10^{25,8}$.

Cependant, si l'on admet la formation de ce complexe, on constate un total désaccord avec les expériences de DYRSSEN. Alors que celui-ci observe une variation du pH de 1/2 extraction vers les forts pH lorsque la concentration en chlorure augmente, le calcul théorique montre une extraction complète dans les mêmes conditions. Les milieux d'extraction n'étant pas les mêmes (1M ClO_4^- pour DYRSSEN, Cl^- pour nous), on peut admettre la formation en milieu ClO_4^- d'un complexe de type $\text{Pd}(\text{H}_2\text{Dx})\text{Cl}_a(\text{ClO}_4)_b$ avec $b = 1$ ou 2 , $a = 2 - b$, complexe non extractible dans le chloroforme mais suffisamment stable.

L'influence simultanée des ions ClO_4^- et Cl^- par variation de leurs concentrations respectives laisse apparaître une diminution du rendement d'extraction du palladium vers les concentrations élevées en perchlorate et faibles en chlorure (figure 5). Nous pouvons donc envisager un équilibre d'échange s'écrivant :



Une augmentation du rapport $\frac{\text{ClO}_4^-}{\text{Cl}^-}$ déplace l'équilibre vers la formation de $\text{Pd}(\text{H}_2\text{Dx})\text{Cl}_a(\text{ClO}_4)_b$. La compétition des chlorures fait varier le pH de 1/2 extraction dans le sens observé par DYRSSEN, puisque le chlore intervient à des puissances variant de 1 à 4 dans les chlorocomplexes.

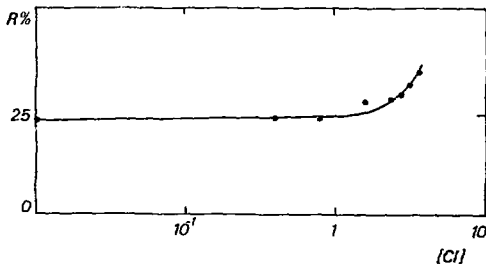


Figure 5 : Influence du chlorure sur l'extraction du palladium par la diméthylglyoxime en milieu perchlorique.

$$[\text{Pd}^{2+}] = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{Dx}] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{ClO}_4^-] = 3,6 - [\text{Cl}^-] \text{ N}$$

$$[\text{H}^+] = 4 \text{ N}$$

2 - Application à la séparation.a) Influence des cations.

La diméthylglyoxime forme un nombre limité de complexes avec les cations, parmi lesquels on remarque surtout le nickel et le cuivre (annexe II).

De la valeur de leurs constantes de formation, il est possible de prévoir le domaine d'existence de ces différents complexes (figure 6). Le nickel, tout comme le cuivre, ne sont pas complexés par la diméthylglyoxime à des pH inférieurs à 3. L'extraction du palladium ne doit donc pas être perturbée par la présence de ces cations, ainsi que nous avons pu le vérifier pour le cuivre (figure 7a et 7b).

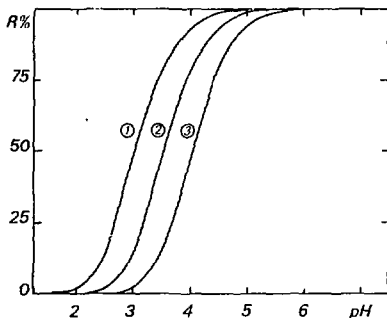
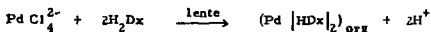


Figure 6 : Extraction du cuivre par la diméthylglyoxime
 $(Cu^{2+}) = 0,8 M$ $(H_2Dx) =$ ① $10^{-4} M$ ② $10^{-5} M$ ③ $10^{-6} M$
 $(Cl^-) = 10^{-2} M$

Rendement de complexation de H_2Dx

b) Influence du chlorure.

La cinétique d'extraction du palladium se trouve considérablement ralentie par la présence de chlorure cuivrique, ce qui limite son emploi en milieu fortement chloré. Ainsi, sur la figure 7, nous avons reporté la cinétique d'extraction en présence d'une part de $CuCl_2$ et d'autre part, de $CuSO_4$. Dans ce dernier cas, la cinétique est très rapide et l'équilibre atteint en moins de 5 mn. Il semble donc que l'étape déterminante de cette cinétique soit :



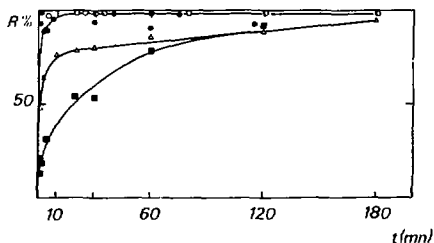


Figure 7 : Influence de la concentration en chlore sur la cinétique d'extraction du palladium par la diméthylglyoxime en présence du cuivre.
 $(\text{Cu}^{2+}) = 0.8 \text{ M}$ $(\text{Pd}^{2+}) = \bullet 10^{-5} \text{ M}$ $(\text{Cl}^-) = 10^{-2}$ $\left. \begin{array}{l} (\text{H}_2\text{Dx}) = 4.10^{-4} \text{ M} \\ (\text{H}_2\text{Dx}) = 4.10^{-4} \text{ M} \end{array} \right\}$
 pH 2.5 $\circ 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $(\text{Cl}^-) = 10^{-2}$
 $\blacksquare 5.10^{-5} \text{ M}$ $(\text{Cl}^-) = 1.6 \text{ N}$
 $\triangle 5.10^{-6} \text{ M}$ $(\text{Cl}^-) = .6 \text{ N}$

Ceci sera confirmé par une étude en substoichiométrie (§ III). IRVING⁽³⁹⁾ a montré en effet que la vitesse pour atteindre l'équilibre d'extraction peut s'exprimer par :

$$R = \text{cte} \times [\text{M}] \times [\text{H}]^n = \text{cte} \cdot [\text{M}] \cdot \left(\frac{K_{\text{HA}} [\text{HA}]_{\text{org}}}{P_{\text{HA}} [\text{H}^+]} \right)^n$$

pour un métal M^{n+} et un complexant HA.

Pour des concentrations en extractant et en H^+ données, la vitesse de formation sera fonction de la concentration en métal libre. La présence d'un agent masquant, ou d'un complexant fort du palladium réduit dans de fortes proportions la concentration en métal libre et donc ralentit l'établissement de l'équilibre d'extraction. Ceci rejoint les constatations de certains auteurs⁽⁴⁰⁾ qui indiquent une cinétique d'autant plus rapide que la constante d'extraction est élevée.

Dans ces études cinétiques, il ressort qu'il est nécessaire d'éliminer les chlorures de la matrice avant d'entreprendre la séparation du palladium. Dans le cas d'une matrice de cuivre attaquée à l'eau régale, la méthode employée utilise le déplacement du chlore et du nitrate par l'acide sulfurique concentré chaud. A la solution d'attaque concentrée (2 ml), sont ajoutés 10 ml d' H_2SO_4 . La solution est menée à sec jusqu'à disparition des fumées blanches. Le résidu repris à l'eau ne contient plus de chlorure en tant que constituant majeur ($[\text{Cl}^-] < 10^{-3} \text{ M}$).

3 - Application à un dosage substoechiométrique.

a) Etude de la complexation.

Le principe de la substoechiométrie exige que plus de 99,9% du réactif soient consommés pour former un complexe extractible, ce qui nécessite une valeur élevée de la constante d'extraction. La constante de formation de $\text{Pd}(\text{HDx})_2$ étant de $10^{34,1}$, avec un coefficient de partage de $10^{1,85}$ pour $\text{Pd}(\text{HDx})_2$, nous pouvons calculer la constante d'extraction par la relation :

$$K_{\text{ex}} = \frac{K \cdot D}{(K_A D_A)^2} = 10^{8,6}$$

K_A et D_A étant respectivement les constantes de dissociation et de distribution de la diméthylglyoxime. L'application de la relation (1) du chapitre I permet de calculer la valeur minimum du pH à partir de laquelle il y a quantitativité. Dès pH 1.1 pour une concentration en extractant de 10^{-6}M et en chlorure 10^{-3}N et une substoechiométrie fixée à 50%, cette relation est satisfaite. Il est donc raisonnable d'espérer de bonnes conditions d'extraction. D'autre part, le réactif ne doit former à l'équilibre qu'un seul complexe et ceci, dans une large gamme de concentrations. Le dosage radiométrique permet d'étudier les variations de stoechiométrie des complexes formés avec l'augmentation de la concentration en extractant pour une concentration donnée en palladium. Sur la figure 8, nous voyons que pour des concentrations en palladium inférieures à $5 \cdot 10^{-5}\text{M/l}$, seule la formation de $\text{Pd}(\text{HDx})_2$ est observée. Pour des concentrations légèrement supérieures, et pour les faibles stoechiométries (figure 9), on observe la formation d'une entité extractible dont la stoechiométrie, donnée par la pente de la droite, est mal définie. La comparaison des courbes de dosage radiométrique à fortes et faibles concentrations permet d'envisager la formation d'un complexe polynucléaire de forme $\text{Pd}_2\text{A}_2\text{Cl}_2$. Ce complexe de stoechiométrie 1-1 ne se formerait qu'en fortes concentrations en palladium ($> 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$) et aux faibles stoechiométries quand l'excès en palladium est grand par rapport à la diméthylglyoxime.

Au voisinage du point d'équivalence, le rendement en présence d'un faible excès de diméthylglyoxime, n'atteint pas la valeur prévue de 98,6%. Ceci peut être attribué à un ralentissement de la cinétique, puisque les concentrations libres en Pd^{2+} et H_2Dx sont très faibles. Pour les rapports $[\text{Pd}]/2[\text{H}_2\text{Dx}]$ généralement utilisés en substoechiométrie (de 0,4 à 0,7, l'équilibre est très rapidement atteint (figure 10). L'allure de la courbe 8c s'explique aisément par la compétition des ions H^+ . En effet, ainsi que le montre la figure 3, pour un pH compris entre 1,5 et 2 la complexation du palladium par la diméthylglyoxime n'est pas quantitative, une fraction de l'extractant se trouvant sous la forme H_2Dx . L'utilisation en solutions très diluées doit donc s'accompagner d'une augmentation du pH. Celui-ci ne doit cependant pas être trop important à cause de la formation du complexe hydroxylé $\text{Pd}(\text{HDx})_2\text{OH}^-$ non extractible, et de l'hydrolyse du palladium.

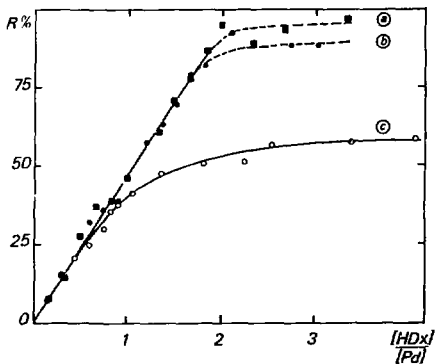


Figure 8 : Dosage radiométrique du palladium par la diméthylglyoxime
 (Pd^{2+}) ■ $1.5 \cdot 10^{-5}M$ ● $1.5 \cdot 10^{-6}M$ ○ $5 \cdot 10^{-7}M$
 $pH = 1.5 - 2$
 $(Cl^-) = 10^{-2} - 10^{-3}N$

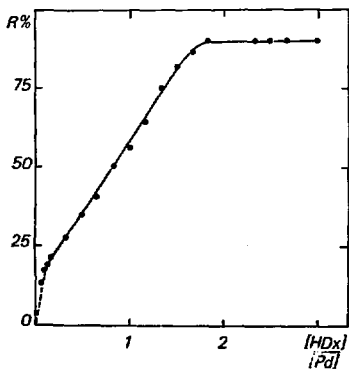


Figure 9 : Dosage radiométrique du palladium par la diméthylglyoxime
 $(Pd^{2+}) = 10^{-4}M$ $pH = 2$
 $(Cl^-) = 10^{-3}N$

b) Cinétique d'extraction.

Ainsi que nous l'avons suggéré dans le paragraphe concernant l'extraction du palladium par un excès de diméthylglyoxime, la concentration en chlorure est un élément déterminant de la cinétique d'établissement de l'équilibre. Une influence analogue à celle observée en présence de chlorure de cuivre se produit au cours de l'extraction substoichiométrique, ainsi qu'il est illustré sur la figure 10.

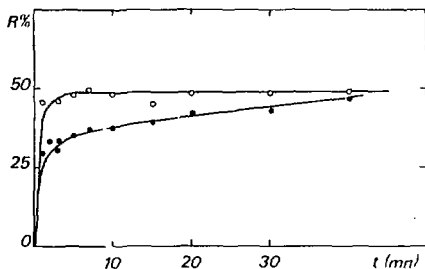


Figure 10 : Cinétique d'extraction du palladium par la diméthylglyoxime
 (Pd) : $8.7 \cdot 10^{-5} M$ (H_2Dx) : $8.7 \cdot 10^{-5} M$ pH = 2
 (Cl) : o $10^{-2} N$ • 1,6N

A la vue de l'ensemble des résultats, une règle générale se dégage quant à l'utilisation de la diméthylglyoxime en D.I.S. ; la concentration en chlorure doit être la plus faible possible. L'élimination du chlorure est, en général, facilement réalisée par un déplacement par l'acide sulfurique, ainsi que nous l'avons décrit au paragraphe 2 b) .

c) Influence des cations.

La diméthylglyoxime forme des complexes avec un nombre limité de cations et, de ce fait, sa sélectivité doit être bonne. Une étude théorique montre que les seuls cations susceptibles d'interférer, ont des constantes suffisamment faibles pour ne pas gêner l'extraction. La présence de grosses quantités de cuivre perturbe légèrement l'extraction du palladium (figure 11). Cette influence doit être attribuée à un effet cinétique.

Le mercure (II) est un des principaux métaux interférant avec les complexants comme la dithizone ou le diéthylthiocarbamate. Avec le diméthylglyoxime, aucune influence n'est observée pour un excès de 100 (figure 12).

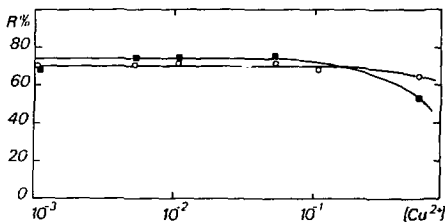


Figure 11 : Influence du cuivre sur l'extraction du palladium par la diméthylglyoxime
 (Pd^{2+}) ○ $1.5 \cdot 10^{-5} M$ ■ $1.5 \cdot 10^{-6} M$
 $(Cl^-) \sim 10^{-2} N$ pH = 2

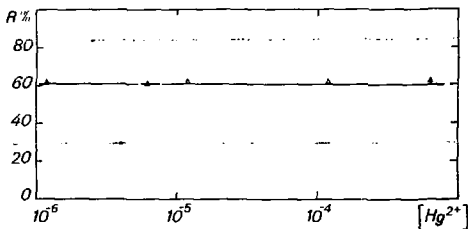


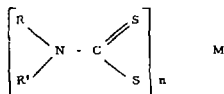
Figure 12 : Influence du mercure sur l'extraction du palladium par la diméthylglyoxime
 $(Pd^{2+}) = 1.5 \cdot 10^{-5} M$ $(H_2Dx) = 8 \cdot 10^{-6} M$
 $(Cl^-) : 10^{-2} N$ pH 2

En conclusion, la diméthylglyoxime, est, à notre avis, l'un des meilleurs agents complexants du palladium en analyse par dilution isotopique substoechiométrique. Bien que la valeur de la constante d'extraction du diméthylglyoximate de palladium soit nettement plus faible que celle des diéthylthiocarbamate ou dithizonate, ce qui limite son utilisation en milieux faiblement acides, sa grande stabilité chimique le place favorablement et doit autoriser le dosage à des concentrations inférieures à $10^{-6} M$. Des études spectrophotométriques en milieux fortement chlorés sont encore nécessaires afin de préciser la nature des complexes chlorés et d'en déduire les répercussions possibles sur l'extraction substoechiométrique.

III - EXTRACTION DU PALLADIUM PAR LE DIETHYLDITHIOCARBAMATE DE CUIVRE.

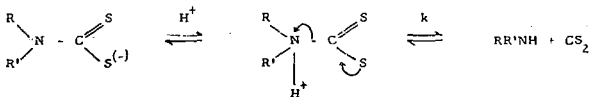
1 - Généralités.

Les propriétés complexantes des dithiocarbamates sont directement liées à la présence de deux atomes de soufre donneurs. De manière générale, les complexes les plus fréquemment rencontrés pour un métal M^{n+} sont du type :



que l'on notera $M(DDC)_n$, DDC⁻ désignant l'anion diéthyl-dithiocarbamate.

Une des propriétés très importantes de l'ion dithiocarbamate est sa protonation en milieu acide conduisant à sa décomposition en sulfure de carbone et amine protonnée correspondante selon le schéma suivant (41) :



Le taux de décomposition pour des $pH < pK_A$ est indépendant du pH de la solution et s'écrit :

$$V = -k \cdot C_{DDC}$$

Le dosage du palladium, et surtout de l'or devant s'effectuer en milieu acide à cause de l'hydrolyse des solutions diluées, il est nécessaire d'utiliser un sel de l'acide diéthyl-dithiocarbamique stable en milieu acide. Nous avons choisi le diéthyl-dithiocarbamate de cuivre qui présente une constante de stabilité élevée, mais suffisamment faible pour permettre un échange rapide avec des complexants plus forts comme l'or et le palladium. Sa dégradation est directement liée à la compétition des ions chlorure par formation des chlorocomplexes de cuivre. Nous avons tracé sur la figure 13 les courbes théoriques de stabilité en fonction de la concentration en chlorure. On peut observer qu'à pH 0 la compétition des chlorures devient importante dès que leur concentration atteint 1 N. La légère diminution de l'extraction se produisant même pour les faibles concentrations en chlorure est attribuable à la compétition des H^+ . Ceci n'est pas gênant pour un dosage à condition toutefois de maintenir une acidité ou une concentration en chlorure constants. Une étude spectrophotométrique à 436 m μ de la stabilité en fonction de la concentration en HCl montre un bon accord avec les prévisions théoriques (figure 14).

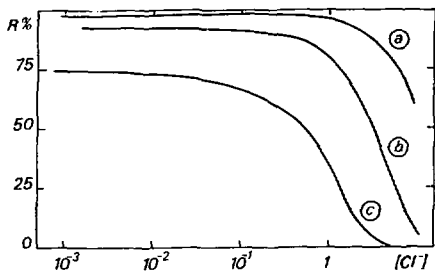


Figure 13 : Stabilité théorique du diéthyl-dithiocarbamate de cuivre en fonction de la concentration en chlorure.

$(\text{Cu}(\text{DDC})_2) =$ (a) 10^{-4}M (b) 10^{-5}M (c) 10^{-6}M
 $(\text{H}^+) = 1\text{N}$

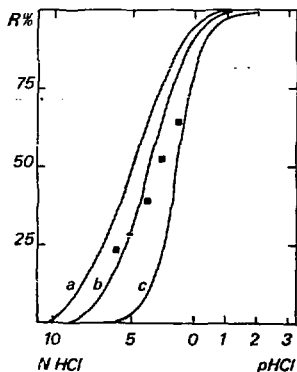


Figure 14 : Stabilité du diéthyl-dithiocarbamate de cuivre en fonction de la concentration en HCl.

$(\text{Cu}(\text{DDC})_2) =$ ■ 5.10^{-5}M expérimental
 (a) 10^{-4}M théorique
 (b) 5.10^{-5}M "
 (c) 10^{-5}M "

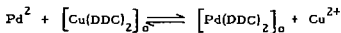
L'acide diéthylthiocarbamique libéré étant instable, on devrait observer une dégradation rapide de l'extractant. L'évolution d'une solution 5.10^{-5} M de $\text{Cu}(\text{DDC})_2$ agitée en milieu $\text{HCl } 10^{-2}$ N a été étudiée spectrophotométriquement en fonction du temps (figure 15). L'extractant ne se dégrade que très lentement autorisant un dosage, sans modification sensible des performances. Cette stabilité anormale s'explique par une stabilisation de HDDC se trouve en quasi-totalité dans la phase organique et la vitesse de décomposition est alors plus ou moins diminuée selon la nature du solvant utilisé et du coefficient de partage de HDDC avec ce solvant.

2 - Le système d'extraction en substoéchiométrie.

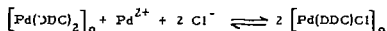
Le palladium réagit avec le diéthylthiocarbamate de cuivre pour donner deux complexes $\text{Pd}(\text{DDC})_2$ et $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$.

La formation cinétique de ces deux complexes pour des concentrations élevées en palladium en fonction du pH et de la concentration en chlorure a déjà été étudiée par BRISCOE (42). Le même auteur signale d'autre part que l'application d'un tel système à la D.I.S. est délicate pour des concentrations inférieures à 10^{-5} M (24), en raison d'un manque de reproductibilité.

En milieu acide nous avons les réactions suivantes :



Le complexe $\text{Pd}(\text{DDC})_2$ se transforme au bout de quelques minutes en $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$:



La cinétique de transformation de $\text{Pd}(\text{DDC})_2$ en $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$ est d'autant plus rapide que la concentration en chlorure est faible, cette vitesse étant proportionnelle à la concentration en Pd^{2+} libre, et donc avec celle en Cl^- puisque le palladium forme des complexes PdCl_x^{2-x} (figure 16). Cependant, on peut remarquer que les hauteurs des plateaux correspondant à la formation des deux complexes, ne sont pas exactement dans le rapport 2 prévu par leur stoechiométrie. Ce résultat apparaît nettement tant sur nos résultats que sur ceux présentés par BRISCOE (42). Nous n'avons trouvé à l'heure actuelle aucune explication valable de cet écart qui est de l'ordre de 15% et qui ne peut être attribué à la présence d'un mélange des deux complexes sur l'un des deux plateaux puisque cet écart n'est pas modifié par une variation de concentration de chlorure qui devrait déplacer un tel équilibre.

Ainsi que le montre la figure 17, la cinétique de transformation est aussi fonction de la concentration en métal. Pour une concentration en chlorure faible, la cinétique de formation de $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$ est fortement ralentie lorsque la concentration en palladium décroît. Ainsi, à 10^{-6} M en palladium, $\text{Pd}(\text{DDC})_2$ se forme seul. La chute de rendement se produisant pour des temps relativement longs, provient de la dégradation de l'extractant. Il est donc possible, moyennant un choix correct de la concentration en chlorure conditionné par la stabilité du

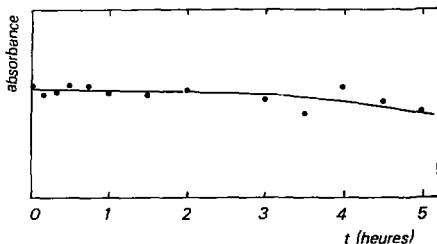


Figure 15 : Cinétique de décomposition du diéthylthiocarbamate de cuivre.
 $(\text{HCl}) = 10^{-2} \text{ N}$ $(\text{Cu}(\text{DDC})_2) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

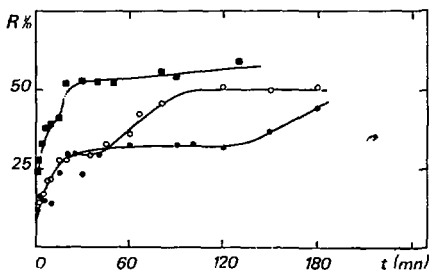


Figure 16 : Cinétique d'extraction du palladium par le diéthylthiocarbamate de cuivre.
 $(\text{Pd}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $(\text{H}^+) = 1 \text{ N}$
 $(\text{Cl}^-) = \blacksquare 10^{-2} \text{ N}$
 $\circ 10^{-1} \text{ N}$
 $\bullet 1 \text{ N}$

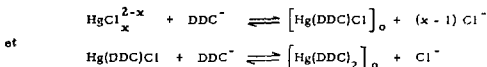
diéthylthiocarbamate de cuivre de doser le palladium à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} M voire moins.

3 Interférence des ions étrangers.

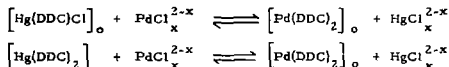
La présence de concentrations importantes d'ions étrangers peut perturber l'extraction suivant plusieurs mécanismes.

- compétition de l'ion interférant par formation de complexes stables avec le métal. C'est le cas des chlorocomplexes.
- compétition par formation avec l'extractant d'un chélate
- échange de l'anion associé dans un mécanisme de formation de paires d'ions, entraînant une diminution de l'extractibilité.

D'après les valeurs des constantes de formation des complexes regroupées en annexe, les seuls métaux susceptibles d'interférer sont l'Au (III), Hg (II) et Cu (II). En fait, une étude théorique montre que seul l'or peut interférer du fait de sa constante supérieure à celle du palladium. Nous avons traité ce cas dans le paragraphe "détermination des constantes". Le cas du mercure (figure 18) est plus délicat à interpréter. La courbe présente en effet un minimum, qui varie avec la concentration en palladium pour une stoechiométrie donnée. Le mercure forme deux complexes successifs ⁽⁴³⁾ selon le schéma suivant :

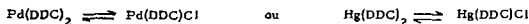


Pour de fortes concentrations en chlorure (≈ 5 M) le complexe $\text{Hg}(\text{DDC})_2$ est favorisé, alors que pour les concentrations plus faibles, les deux sont extraits simultanément, la proportion de chacun variant avec le rapport de stoechiométrie. Les réactions de complexation du mercure avec l'ion diéthylthiocarbamate sont connues pour être très rapides (15 s) et ceci d'autant plus que la concentration en mercure est élevée. Elles sont en particulier plus rapides que celle du palladium pour lequel l'équilibre n'est atteint qu'après 5 à 10 minutes d'agitation. La compétition observée peut s'expliquer par une compétition cinétique. Le mercure étant complexé le premier, on peut supposer que les réactions d'échange :



sont lentes.

D'autre part, la remontée pour un temps d'agitation donné, s'explique par un changement de complexe tel que :



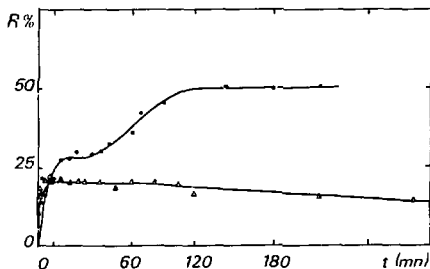


Figure 17 : Cinétique d'extraction du palladium par le diéthylthiocarbamate de cuivre.
 $(H^+) = 1N$ $(Cl^-) = 0.1N$ $(Pd^{2+}) = \bullet 5.10^{-5}M$ $(Cu(DDC)_2) = 1.25.10^{-5}M$
 $\Delta 10^{-6}M$ $(Cu(DDC)_2) = 2.5.10^{-7}M$

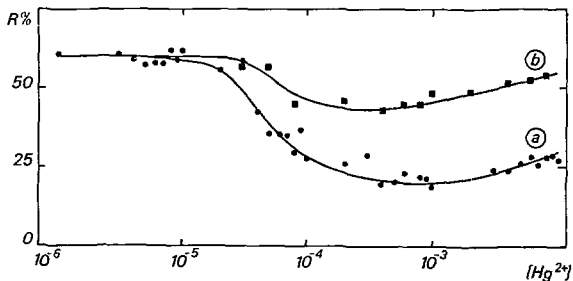


Figure 18 : Influence du mercure sur l'extraction du palladium par le diéthylthiocarbamate de cuivre.
 $(Pd^{2+}) : 5.10^{-5}M$ $(Cu(DDC)_2) : 3.10^{-5}M$
 $(H^+) : 1N$ $(Cl^-) : 1N$
 Temps d'agitation : (a) 15 mn (b) 40 mn

Une confirmation de l'hypothèse de la compétition cinétique est donnée par la figure 18 b qui présente la même courbe d'influence mais pour un temps d'agitation nettement plus long. La dépression est considérablement réduite sans que l'allure générale de la courbe soit modifiée.

Le rhodium enfin ne forme de complexe avec le diéthylthiocarbamate que très lentement, après une journée d'agitation ⁽⁴⁴⁾. Nous avons constaté cependant, une activation très sensible de la cinétique d'extraction du palladium en sa présence (figure 19 et 20).

4 - Applications analytiques.

Nous avons appliqué cette technique de dosage à la détermination de 100 ppm de palladium dans une matrice de cuivre, dans le cadre d'une action communautaire entreprise par le Bureau Eurisotop.

Mode opératoire : la matrice préalablement pesée est attaquée à l'eau régale. La masse M_0 de traceur est ajoutée pendant l'attaque. De cette manière, la perte de matière au cours du dosage sera sans effet sur le résultat final. Après élimination des nitrates par mise à sec, la matrice est reprise à l'acide chlorhydrique N. Le dosage proprement dit est réalisé directement sur cette solution. Une solution $5 \cdot 10^{-5} M$ de diéthylthiocarbamate extrait environ 50% du palladium contenu dans l'étalon et 25% dans l'échantillon.

Les résultats comparatifs obtenus par diverses techniques sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Méthode	Teneur (ppm)
Dilution isotopique substoechiométrique	97 ± 4
Activation neutronique	98 ± 2 , 96 ± 4 , 99 ± 4 , 94 ± 9
Absorption atomique	$97,4 \pm 0,4$, 97 ± 1 , 102 ± 3
Spectroscopie d'émission	92 ± 3 , 102 ± 4
Activation γ	106 ± 4 , 95 ± 2
Fluorescence X	98 ± 5
Fluorescence X induite par protons	95 ± 17
Dilution isotopique stable	92 ± 5
Gravimétrie	$99,7 \pm 0,5$

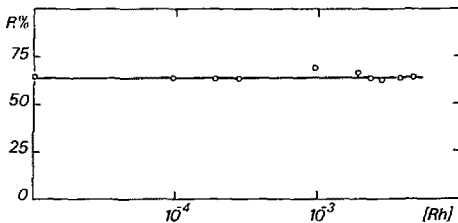


Figure 19 : Influence du Rhodium sur l'extraction du palladium par le diéthylthiocarbamate de cuivre.
 $(Pd^{2+}) : 5.10^{-5} M$ $(Cu(DDC)_2) = 2.5.10^{-5} M$ $(H^+) = 1 N$ $(Cl^-) = 1 N$

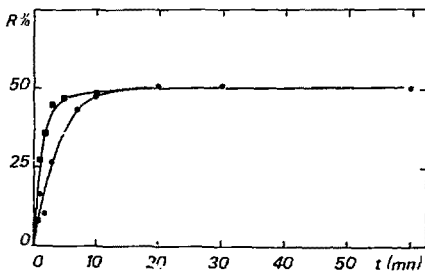


Figure 20 : Cinétique d'extraction du palladium par le diéthylthiocarbamate de cuivre.
 $(Pd^{2+}) = 5.10^{-5} M$ $(Cu(DDC)_2) = 2.5.10^{-5} M$ \blacksquare $(RhCl_3) : 4.7.10^{-3} M$
 $(H^+) : 1 N$ $(Cl^-) : 1 N$ \bullet sans Rhodium

CHAPITRE III

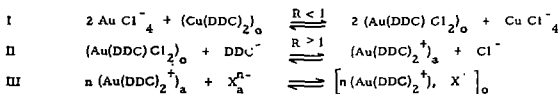
LE SYSTEME OR (III) - DIETHYL-DITHIOCARBAMATE

BODE et NEUMANN (45) ont indiqué les premiers que l'or (III) forme avec un excès d'ion diéthylthiocarbamate, un précipité jaune, insoluble dans l'eau, et dont le faible coefficient de partage avec différents solvants tels que le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, le rend inutilisable en colorimétrie. BEARDLEY et BRISCOE (46) l'ont utilisé pour la détermination substoechiométrique d'or par activation neutronique en présence de porteur 10^{-3} M. KUKULA et al. (47) ont étudié le mécanisme de complexation à des teneurs de l'ordre de 10^{-3} M. Ils ont en particulier mis en évidence la formation de deux complexes : le premier, qui ne se forme qu'en substoechiométrie, a pour formule $Au(DDC)Cl_2$; le second, s'écrit $Au(DDC)_2^+ X^-$, X^- représentant un anion associé, Cl^- , ClO_4^- ou SO_4^{2-} . Le complexe $Au(DDC)Cl_2$ que nous noterons complexe 1 par la suite, s'extrait bien dans la plupart des solvants organiques, tandis que $Au(DDC)_2^+ X^-$ noté complexe 2, voit son coefficient de partage varier dans de fortes proportions suivant l'ion associé et le solvant utilisé.

L'utilisation de ce complexant à des fins analytiques rend nécessaire la détermination des constantes de formation des complexes 1 et 2, afin de pouvoir déterminer les conditions optimales pour un dosage sélectif ; de plus, l'obtention de ces constantes devrait permettre d'expliquer le comportement du système aux grandes dilutions.

I - LE SYSTEME DE COMPLEXATION

Le diéthylthiocarbamate de cuivre réagit en milieu acide chloré avec l'or (III) selon les réactions suivantes :



A ces équilibres hétérogènes sont associées les constantes $K_{Au 1}$, $K_{Au 2}$ et $K_{Au x}$ respectivement définies par :

$$K_{Au 1} = \frac{|Au(DDC)Cl_2|_o}{|Au^{3+}| |DDC^-| |Cl^-|^2}$$

$$K_{Au 2} = \frac{|Au(DDC)_2^+|}{|Au^{3+}| |DDC^-|^2}$$

$$K_{Au x} = \frac{|Au(DDC)_2^n X^-|_o}{|Au(DDC)_2^+| |X^-|}$$

II - CINETIQUES DE FORMATION

1 - Complexe 1.

La cinétique de formation de $Au(DDC)Cl_2$ est toujours très rapide, environ 5 mn (figure 21) dans nos conditions d'agitation.

MONTES (48) a pu mettre en évidence une variation de la cinétique de filiation $Au(DDC)Cl_2 \longrightarrow Au(DDC)_2^+ Cl^-$ en fonction de la concentration en chlorure pour des concentrations en or de $2,5 \cdot 10^{-6}$ M/l. Pour des concentrations très légèrement supérieures ($4,7 \cdot 10^{-6}$ M) seule la formation de $Au(DDC)Cl_2$ est observée même pour des concentrations en chlorure très faibles. Il semble donc que cette variation cinétique ne se produise qu'en dessous d'une certaine concentration limite et que cette variation soit très sensible à la concentration en or.

De la même manière, la courbe d'influence des chlorures ne nous a pas permis de mettre en évidence cette filiation. On remarque seulement une dégradation imputable à la compétition des chlorures sur l'extractant (figure 22).

2 - Complexe 2.

Comme le montre la figure 23, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'extraction est assez long, généralement de l'ordre de 25 mn. Le complexe 1 dont la cinétique est rapide, se forme en premier et se transforme au bout de quelques minutes en complexe 2. La comparaison des cinétiques dans des solvants de polarités variées, et différents milieux ne laisse pas apparaître de variations significatives.

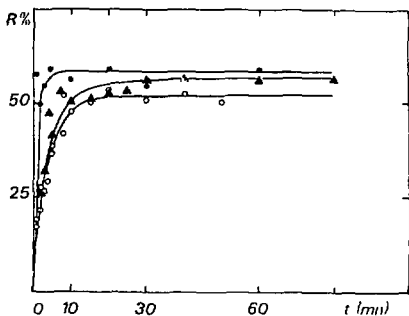


Figure 21 : Cinétique d'extraction de l'or par le diéthylthiocarbamate de cuivre $R < 1$
 $(Au) : 4.75 \cdot 10^{-6} M$ $(Cu(DDC)_2) : 1.25 \cdot 10^{-6} M$ $\left\{ \begin{array}{l} (Au) = 2.5 \cdot 10^{-5} M \\ (Cl^-) = 0.75 N \end{array} \right.$
 $(Cl^-) \circ 2.5 \cdot 10^{-2} N$
 $\blacktriangle 5 \cdot 10^{-4} N$

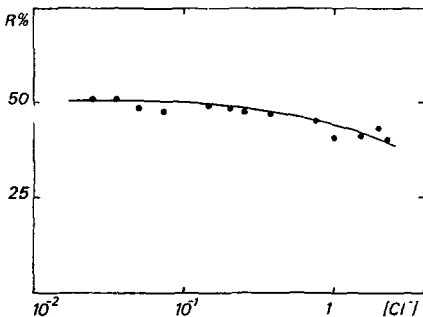


Figure 22 : Influence des chlorures sur l'extraction de l'or par le diéthylthiocarbamate de cuivre.
 $(Au) = 4.75 \cdot 10^{-6} M$ $(H^+) = 1N$ $(Cu(DDC)_2) = 1.25 \cdot 10^{-6} M$

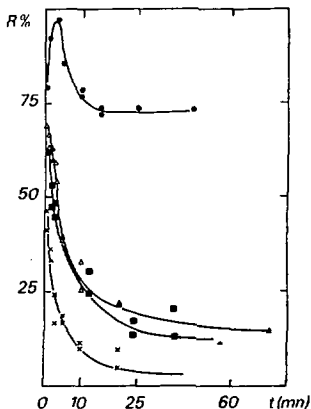


Figure 23 : Cinétique d'extraction de l'or.

$(Au) = 2.5.10^{-5}M$

$R = 2.5$

● HCl 1N $CHCl_3$

■ H_2SO_4 1N $CHCl_3$ ($Cl^- = e$)

△ H_2SO_4 1N benzène ($Cl^- = e$)

× H_2SO_4 1N toluène

III - INFLUENCE DES IONS ETRANGERS SUR L'EQUILIBRE

1 - Influence de la concentration en chlorure sur l'extraction de $Au(DDC)_2^+ Cl^-$.

Quand $R > 2$ il se forme le complexe $Au(DDC)_2^+$ s'extrayant par un mécanisme de formation de paires d'ions.

Le coefficient de partage de cette espèce, est fonction du solvant et de l'anion associé. L'ordre d'extractibilité $ClO_4^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ est donné par l'ordre de densité de charge (47).

Lorsque l'on travaille en milieu mixte, c'est-à-dire contenant un mélange différent d'anions, le coefficient de distribution seul en fait accessible à la radiochimie, est intermédiaire entre ceux des complexes purs, puisque l'on extrait simultanément un mélange de $(Au(DDC)_2)_2 SO_4$ et $Au(DDC)_2 Cl$.

La figure 24 montre l'influence de la concentration en chlorure sur l'extractibilité de l'espèce $Au(LDC)_2^+$ en milieu sulfurique N.

En l'absence de chlorure, le rendement d'extraction est faible. Le complexe $(\text{Au}(\text{DDC})_2^+)_2 \text{SO}_4^{2-}$ est seul formé. Avec l'accroissement de la concentration en chlorure, le rendement augmente traduisant le remplacement de SO_4^{2-} par Cl^- selon la réaction d'échange :



Lorsque les concentrations anioniques sont égales à 1 N, $\text{Au}(\text{DDC})_2^+ \text{Cl}^-$ est préférentiellement formé indiquant que la constante d'association est supérieure dans le cas des chlorures.

2 - Le palladium.

a) Sur le complexe 1, R < 1.

L'étude des courbes d'influence du palladium sur l'extraction substoechiométrique de l'or (III) (figure 25), montre que les constantes apparentes sont voisines. Il est donc possible de procéder à une détermination de $K_{\text{Au I}}$. Les conditions expérimentales nécessaires pour cette détermination sont les suivantes :

- Extraction substoechiométrique (R < 1) afin que seul le complexe 1 soit formé.
 - Concentration en chlorure faible (0,9 N) afin que l'équilibre soit atteint.
- On sait en effet, que la cinétique de formation de $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$ est lente (cf. chapitre II). Nous avons montré d'autre part, que pour une stoechiométrie donnée et pour une concentration en chlorure faible, la cinétique de formation de $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$ est d'autant plus rapide que la concentration en palladium est plus élevée. Enfin, l'équilibre sur $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$ est plus rapidement atteint lorsque la stoechiométrie est faible, ce qui est le cas lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de palladium. Le traitement mathématique du système fait l'objet du paragraphe IV. L'ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales en fonction de $K_{\text{Au I}}$ a été réalisé pour deux concentrations en Au (III), 10^{-5} et 10^{-6} M. Les valeurs de $\log K_{\text{Au I}}$ respectivement obtenues, 68,08 et 68,28 sont en bon accord. Il est bien évident qu'une telle détermination est liée à l'exactitude des constantes des autres complexes, en particulier celle de $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$.

b) Sur le complexe 2, R > 2.

L'influence du palladium sur l'extraction de l'or (III) par $\text{Cu}(\text{DDC})_2$ avec un rapport $\text{Au} / \text{DDC} = 8$ (figure 26) laisse apparaître un accroissement rapide en rendement attribuable à l'échange entre les complexes 1 et 2. En effet, plus la concentration en palladium est importante, plus l'équilibre II est déplacé vers la gauche, puisque le palladium commence à complexer le DDC^- de $\text{Au}(\text{DDC})_2^+(X, Y)$.

Nous avons essayé d'appliquer la même méthode à la détermination de la constante de formation du complexe $\text{Au}(\text{DDC})_2^+ \text{Cl}^-$. Nous avons vu que le coefficient de parta-

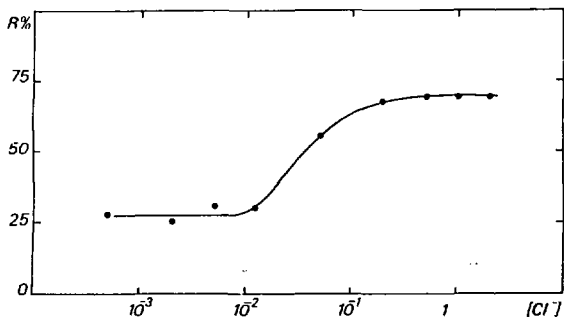


Figure 24 : Influence de la concentration en chlorure sur l'extraction de l'or $R > 2$
 (Au) : $4.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ $\text{Cu}(\text{DDC})_2$: $6.25 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (H^+) : 1N

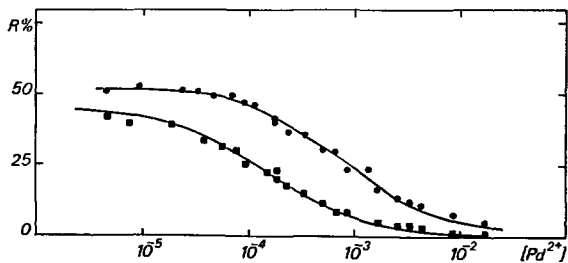


Figure 25 : Influence de la concentration en palladium sur l'extraction de l'or $R > 1$
 (HCl) = 0.9 N
 ● (Au) = $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $(\text{Cu}(\text{DDC})_2)$ = $1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 ■ (Au) = $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $(\text{Cu}(\text{DDC})_2)$ = $1.15 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

ge de cette espèce varie avec la nature de l'anion associé. Dans le cas de l'anion Cl^- nous l'avons estimé à 2,3 par mesure de la distribution du complexe marqué en présence d'un excès de $\text{Cu}(\text{DDC})_2$. Pour des mélanges d'anions (Cl^- ou SO_4^{2-}) nous avons introduit un coefficient de partage intermédiaire entre celui de $\text{Au}(\text{DDC})_2^+ \text{Cl}^-$ ou SO_4^{2-} déterminé à partir des courbes expérimentales.

Estimation du coefficient de partage de $\text{Au}(\text{DDC})_2$.

Le coefficient de partage q de l'espèce $\text{Au}(\text{DDC})_2 \text{Cl}_2$ ne peut nous être donné par les courbes de dosage radiométrique car au voisinage du point équivalent, nous avons la compétition de $\text{Au}(\text{DDC})_2^+$. Afin de pouvoir interpréter la figure, nous avons admis que sur le palier, nous n'avions que le complexe 1), ainsi que le prévoient les courbes théoriques. Nous avons donc adopté une valeur de q de 9 correspondant au rendement expérimental de 90%. Cette valeur n'est certainement qu'une valeur minimum.

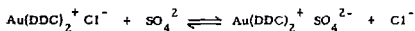
Deux remarques préliminaires sont nécessaires :

1/ Le coefficient de partage apparent de l'espèce $\text{Au}(\text{DDC})_2^+ (X, Y)$ varie non seulement en fonction des proportions de X ou de Y présents dans la solution, mais aussi de la concentration de ce complexe en solution (figure 26).

2/ Si l'on appelle

$$K_{\text{Au Cl}} = \frac{[\text{Au}(\text{DDC})_2^+ \text{Cl}^-]_0}{[\text{Au}^{3+}] [\text{DDC}^-]^2 [\text{Cl}^-]}$$

la constante du complexe étudié, il est évident que l'on commettra une légère erreur dans sa détermination si l'on ne tient pas compte de la constante de l'échange.



La constante déterminée sera donc une valeur intermédiaire entre celle de $\text{Au}(\text{DDC})_2^+ \text{Cl}^-$ et $(\text{Au}(\text{DDC})_2^+)_2 \text{SO}_4^{2-}$.

Si l'on porte le rendement théorique en fonction de la concentration en palladium pour diverses valeurs de $K_{\text{Au X}}$, on obtient le faisceau représenté figure 27. L'accord observé est correct. On peut donc fixer un ordre de grandeur pour cette constante de l'ordre de $\text{Log } K_{\text{Au X}} = 80,9 \pm 2$; pour des concentrations plus fortes en or, aucune influence n'est constatée, ce qui est conforme à ce que l'on peut attendre avec la valeur calculée. La légère remontée observée sur la figure semble confirmer ce résultat sans que cela soit significatif par suite du manque de points expérimentaux.

IV - DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITÉ A PARTIR DES COURBES D'INFLUENCE.

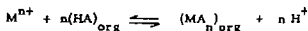
Afin de déterminer les conditions optimales de séparation de différents métaux et de leur dosage substoechiométrique, il est nécessaire de connaître leurs constantes d'extraction avec les agents chélatants proposés. L'extraction par solvant s'est révélée être une technique très intéressante pour ces déterminations surtout lorsque les complexes formés sont très insolubles dans l'eau.

Les métaux dits précieux, en particulier l'or et le palladium, forment des complexes très stables avec certains chélatants tels que les thiocarbamates, thiocarbazonés ou les oximes et très insolubles.

La stabilité de quelques complexes est telle, qu'il n'est plus possible de déterminer leurs constantes de stabilité par des méthodes classiques. D'autre part, de nombreux complexes nous intéressant, ne se forment qu'en condition de substoechiométrique, ou en solution très diluée.

La méthode choisie consiste à étudier la distribution du métal entre deux phases en présence d'un autre métal pouvant former des complexes avec l'extractant HA.

Nous avons les réactions :



On définit :

$$K_{ex} = \frac{(MA)_n^{org} |H^+|^n}{|M^n| |HA|_{org}}$$

Cette constante est liée à la constante K de formation du complexe en phase aqueuse par :

$$K_{ex} = \frac{K D}{(K_A D_A)^n}$$

K_A et D_A sont définis par :

$$K_A = \frac{|HA|_a}{|H|_a |A|_a} \quad \text{et} \quad D_A = \frac{|HA|_{org}}{|HA|_{aq}}$$

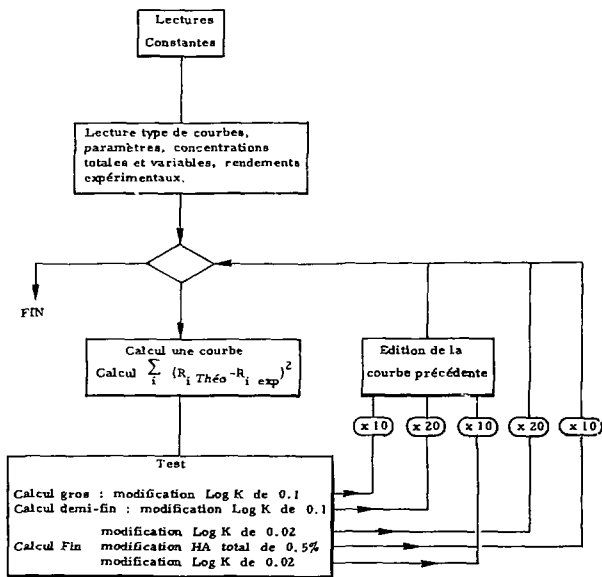
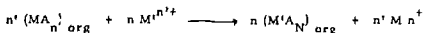


Figure 28 : Organigramme de principe de détermination des constantes d'extraction à partir des courbes d'influence.

Si d'autre part, un autre métal $M^{n'+}$ peut réagir avec HA, on a :



$$K_{ex} = \frac{|MA_n|_{org}}{|M^{n'+}|} \left(\frac{|M'n^{+}|}{|M'A_n|_{org}} \right)^{n/n'} = q_0 \left(\frac{K'}{q'_0} \right)^{n/n'}$$

où q et q'_0 sont les coefficients de distribution de M et M' .

Cette équation n'est valable qu'en l'absence de tout autre complexant de M et M' et si les coefficients de partage de MA_n et $M'A_n$ sont grands.

Mais si plusieurs complexes de type $MA_{n-1}X$, $MA_{n-2}X_2$ etc... sont susceptibles d'exister, en particulier lorsqu'on travaille en substoichiométrie, il n'est plus possible d'obtenir une relation simple donnant K_{ex} . On doit donc résoudre le système d'équations implicites liant les diverses concentrations à l'équilibre.

Si l'on se limite aux complexes du type $MA_{n-1}X$, $MA_{n-2}X_2$ (les plus fréquents) pour un cation de type M^{n+} on obtient le système suivant en appliquant les relations de conservation des espèces.

$$\begin{aligned} |M_i| &= |M_i|_T / (1 + (K_{i1} |A| |X|^{n-1} (1 + D_{i1}) + K_{i2} |A|^2 |X|^{n-2} (1 + D_{i2}) + \sum_K \beta_{iK} C_L^K)) \\ |A^-| &= |A_T| / (1 + \sum_i (K_{i1} |M_i| |X|^{n-1} (1 + D_{i1}) + K_{i2} |M_i| |A| |X|^{n-2}) + K_A H (1 + D_A)) \\ |X| &= |X_T| / (1 + \sum_i (n-1) K_{i1} |A| |X|^{n-2} |M_i| (1 + D_{i1}) + n-2 (K_{i2} |A|^2 \cdot (1 + D_{i2}) |M_i| |X|^{n-3} + \sum_K K \beta_{iK} C_L^K)) \end{aligned}$$

Le rendement d'extraction qui est la grandeur accessible à l'expérience s'écrit

$$R = \frac{D_{i1} K_{i1} |A| |X|^{n-1} |M_i| + D_{i2} K_{i2} |A|^2 |M_i| |X|^{n-2}}{M_{iT}}$$

La résolution de ce système d'équations est effectuée par itérations successives

(cf. figure 28).

Il est préférable de résoudre un système de la sorte en n'ayant qu'un seul paramètre inconnu. Il est évidemment nécessaire d'initialiser la valeur de la constante cherchée. On peut donc pour une valeur de K arbitraire reconstituer les courbes de rendement en fonction de la concentration en métal interférant et par ajustement au sens des moindres carrés, obtenir la valeur vraie. Afin d'obtenir une valeur sûre, il est nécessaire de faire plusieurs déterminations sur des faisceaux de courbes variant par leurs concentrations totales. La concordance des résultats confirme la bonne description du système. Les valeurs présentées au paragraphe III.2 (p. 37) ont fait l'objet d'un tel calcul.

Un tel programme permet en outre, de prévoir si les constantes de formation des complexes étudiés sont connues, les influences de cations ou d'anions, ainsi que les domaines d'existence en fonction du pH. On peut l'appliquer ainsi aux tracés de courbes de dosage radiométrique afin de vérifier la validité d'un système lorsque les complexes successifs peuvent se former.

CHAPITRE IV

AUTOMATISATION DE L'EXTRACTION SUBSTOECHIMETRIQUE

Afin d'améliorer la reproductibilité des dosages et diminuer les interventions humaines, nous avons étudié les possibilités d'automatisation de l'extraction par solvant en radiochimie et ses applications à la D.I.S.

L'automatisation de l'extraction par solvant à des fins analytiques pose de nombreux problèmes du fait de la variété des opérations à faire subir à l'échantillon : prélèvement, dilution, extraction, décantation, comptage. Divers types d'appareillages ont été réalisés (49), mais le mieux adapté semble être celui proposé par BRISCOE et LAMB (50-53) avec un auto-analyseur. Notre appareillage en est directement dérivé.

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le schéma de fonctionnement est représenté sur la figure 29. L'ensemble du matériel assurant la partie chimique du traitement de l'échantillon excepté le système de détection est constitué par un Auto-Analyseur Technicon. L'appareillage de base est constitué d'une pompe péristaltique à 28 canaux, d'un échantillonneur à cadence variable comprenant 2 x 40 godets, et d'un circuit analytique assurant dilution, extraction et décantation. Un système de détection en continu complète l'ensemble et assure l'acquisition des résultats sur un détecteur 400 canaux.

1 - Principe de fonctionnement.

Les échantillons préalablement marqués, sont pompés durant un temps et à un débit choisis. L'air et l'agent extractant en solution dans la phase organique, sont ensuite injectés dans les bobines par deux connecteurs. Le nombre de bobines est variable suivant la cinétique de la réaction. La décantation est assurée par une trappe ; la phase organique (ou aqueuse) ainsi séparée, est pompée dans une bobine spirale posée sur le détecteur.

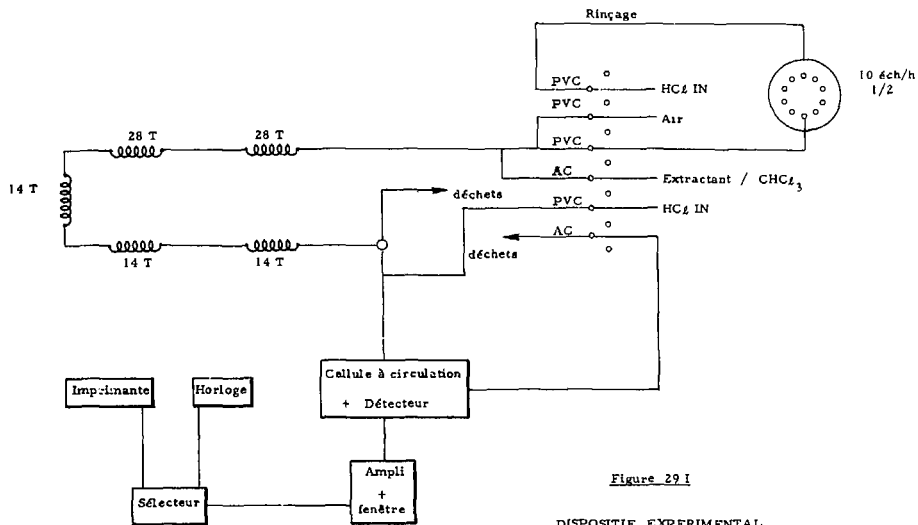


Figure 29 I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

comptage en flux continu

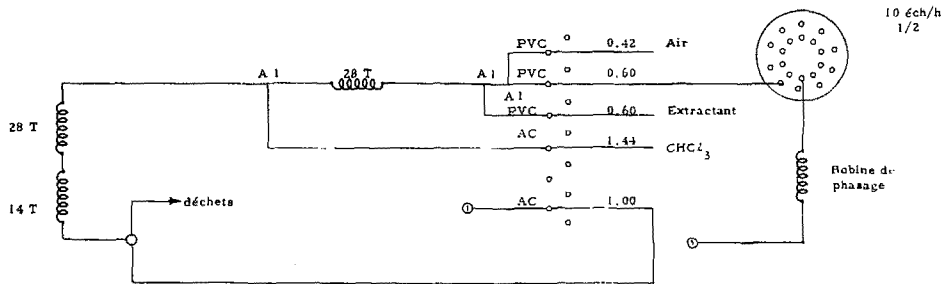


Figure 29 II

DISPOSITIF AVEC RECUPERATION DE LA FRACTION EXTRAITE

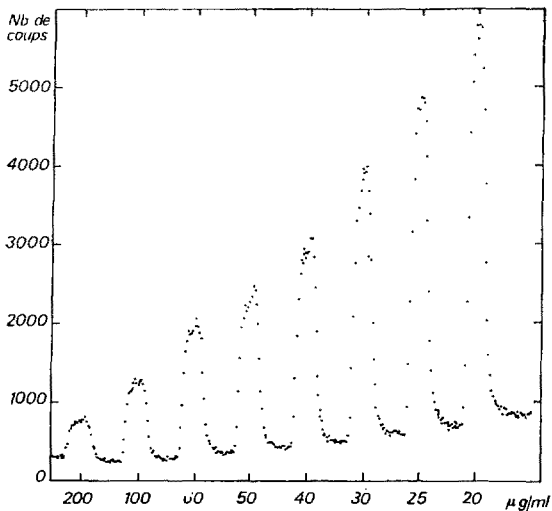


Figure 30 : Résultats expérimentaux, dosage radiométrique d'or (III) par le diéthyl-dithiocarbamate de cuivre. Contamination de la cellule élevée.

2 - Paramètres de l'analyse.

a) Choix du système analytique.

Il est très important et directement lié à la cinétique d'extraction du système que l'on désire automatiser. Ainsi que nous en discuterons plus loin, le point faible de l'appareillage est l'efficacité réduite de l'agitation. D'où un choix limité à des systèmes présentant une cinétique très rapide. C'est ainsi qu'il nous a été possible d'automatiser le système Au-DDC. Le système Pd-H₂O₂ quant à lui, ne peut être retenu, car l'équilibre n'est atteint qu'après 50 minutes d'une agitation vigoureuse. Une cinétique longue exige en effet, un nombre élevé de bobines entraînant des pertes de charge et des modifications dans les débits de pompage nuisibles à l'efficacité de l'ensemble. Une autre limitation peut venir des caractéristiques de l'extractant, en particulier sa solubilité, ou du traceur utilisé. C'est le cas du système Pd-DMG qui nécessite une dilution préalable de l'échantillon et une récupération de la phase organique pour un comptage manuel ultérieur.

b) Diamètre des canalisations.

Il est fonction du type de liquides pompés et des débits. En général, pour les phases aqueuses légèrement acides, le P.V.C. est utilisé. Pour les phases organiques (CHCl_3 , CCl_4) les tuyaux acidifiés sont les mieux adaptés. Cependant, l'usage d'une bouteille à déplacement est recommandé. BOSSET et al.⁽⁵⁴⁾ ont montré les grands écarts de résistance aux solvants dits agressifs. Il est donc nécessaire de choisir correctement son mode de pompage afin d'éviter des détériorations ou des variations de débit en cours de dosage. De plus, afin de s'affranchir des phénomènes d'adsorption du traceur le maximum de liaisons doit être en verre.

c) La cadence d'analyse.

La cadence d'analyse, c'est-à-dire le nombre de mesures pendant un temps déterminé, est limité d'une part, par la durée minimale de prélèvement et d'autre part, par le temps nécessaire pour revenir sensiblement au bruit de fond. Le retour au bruit de fond est impératif, afin d'éliminer au maximum la contamination du système de détection, bien qu'on puisse par un traitement ultérieur des résultats, en réduire l'importance. La cadence a été choisie de 10 échantillons par heure avec un rapport temps de prélèvement / temps de rinçage de 1/4.

3 - Le système de détection et d'acquisition.

a) Détection.

Elle est assurée par un cristal NaI (Tl) 2 x 2 in. pour les γ et par un NaI (Tl) à fenêtre mince de béryllium (0.2 mm) pour les X. Afin d'éviter l'interférence de deux échantillons successifs, le cristal ainsi que les tuyaux ont été blindés avec du plomb. Le volume de la cellule a été choisi de manière à contenir approximativement le tiers de la phase organique prélevée. Le verre, surtout grâce à la possibilité de alianisation qui réduit considérablement les absorptions, s'est avéré être le meilleur matériau de cellule. Inutilisable pour la détection des rayons X de faible énergie, nous lui avons dans ce cas préféré le P.T.F.E.

b) Acquisition des données.

La plupart des auteurs (50-53) utilisent un icromètre itinéraire associé à un traceur de courbes. Afin de pouvoir procéder à un dépouillement automatique, nous avons préféré utiliser un sélecteur en multiéchelle associé à une horloge extérieure. L'intégration par fraction de 10 secondes, conduit à un stockage de 11 échantillons par 400 canaux, chaque pic étant défini par une quarantaine de points.

II - TRAITEMENT DES RESULTATS.

La figure 30 présente un ensemble de résultats obtenus sur un sélecteur, pour une série de 9 échantillons de concentrations différentes avec l'appareillage en configuration I. La méthode adoptée pour le traitement numérique est la suivante : l'ensemble des résultats

est d'abord lissé par la méthode de SAVITZKY et GOLAY (55) afin de réduire l'importance des fluctuations statistiques ; on procède ensuite à une soustraction du bruit de fond, puis à une détermination d'intégrale ou de hauteur pour chaque pic. Si la contamination est importante, ce qui est le cas de la figure 30, nous avons défini la forme du fond par :

$$F(I) = KI(I)$$

exprimant que le bruit de fond à un canal donné, est proportionnel à l'intégrale sous le pic. Dans la plupart des cas, cette contamination est négligeable et il suffit de déduire un bruit de fond rectiligne.

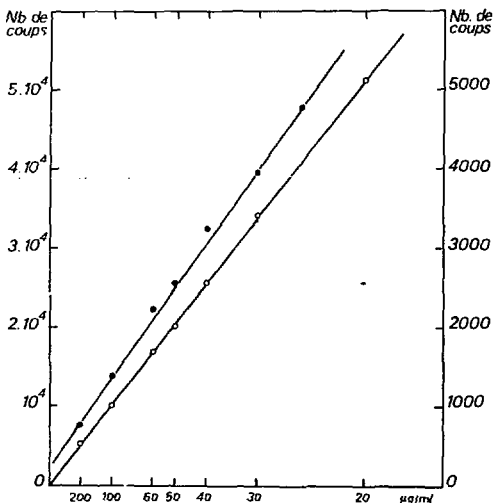


Figure 31 : Dosage radiométrique automatique d'or (III) par le diéthylthiocarbamate de cuivre.

- Dépouillement par intégration
- Dépouillement par mesure des hauteurs de pic.

III - ANALYSE DES RESULTATS

Nous avons porté sur la figure 31 le dépouillement des résultats du dosage radiométrique d'or par le diéthylthiocarbamate de cuivre. Ce dépouillement peut être effectué de deux manières :

- par intégration des pics
- par mesure de leurs hauteurs.

Les valeurs numériques sont reportées dans le tableau suivant :

Concentration	Intégrale sous le pic	Hauteur du pic
200	7417	520
100	13741	1009
60	22329	1683
50	25577	2012
40	32456	2576
30	39488	3412
20	54110	5108
20	59706	5167

Les meilleurs résultats sont obtenus par la mesure des hauteurs, alors que l'on constate une divergence sensible pour l'intégration. Ceci s'explique par des phénomènes de diffusion des phases entre elles entraînant une stoechiométrie différente au milieu et aux extrémités des prises d'essai. Dans une extraction manuelle réagissent des quantités de métal et d'extractant invariables. Dans le système d'extraction automatique, l'extractant est pompé de manière continue, chaque fraction échantillon-air-extractant se comportant comme équilibre isolé des autres. Ceci est vrai pour les fractions centrales, alors que pour les fractions extrêmes, l'extractant qui s'équilibre avec les solutions de rinçage, peut venir complexer les premières fractions de l'échantillon. Nous avons représenté sur la figure 32 l'évolution de l'activité en fonction du temps. Après un régime transitoire, correspondant au temps d'établissement de l'équilibre, succède le palier d'équilibre substoechiométrique. Un tel résultat pourrait être obtenu avec une cellule de comptage dont la capacité serait limitée à une fraction ou un ensemble de fractions relativement faible. En pratique, de telles conditions exigeraient des activités spécifiques très élevées pour avoir des résultats exploitables. Il est donc préférable d'utiliser une cellule contenant le tiers environ du volume total de la phase extraite. D'où la forme de pic légèrement aplati que nous avons observée.

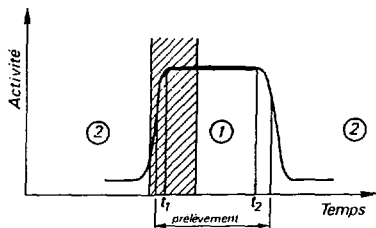


Figure 32 : Evolution de l'activité en fonction du temps.

zone 1 : $t_1 < t < t_2$: équilibre substoichiométrique

zone 2 : $t < t_1$ et $t > t_2$: régime transitoire de substoichiométrie variable

zone hachurée : volume de la cellule.

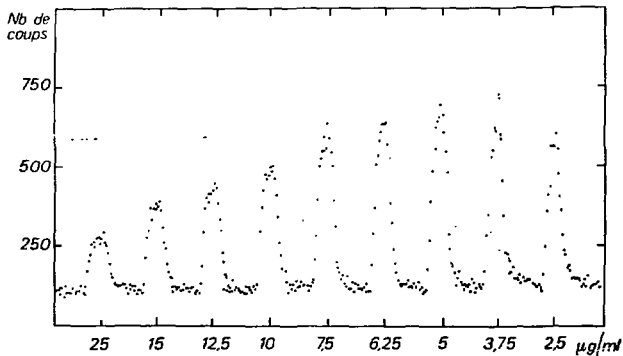


Figure 33 : Dosage radiométrique d'or (III) par le Cu(DDC)_2 au voisinage du point d'équivalence. Contamination faible de la cellule.

Sur les figures 33 et 34 nous avons représenté le dosage radiométrique de l'or dans la gamme de 50 à 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$. L'arrondissement de la courbe aux fortes stoechiométries traduit le passage du complexe $\text{Au}(\text{DDC})\text{Cl}_2$ en $\text{Au}(\text{DDC})_2\text{Cl}$, ainsi que nous avons pu l'observer lors d'un dosage manuel. Nous pouvons remarquer en outre, la diminution de la contamination liée à l'emploi de verre pour la cellule de détection.

IV - SENSIBILITE

Elle est a priori inférieure à celle d'une méthode manuelle car le temps de comptage en flux continu est faible. Cependant, vu la concentration liée aux faibles volumes utilisés, il est possible de déterminer des quantités voisines de celles dosées par une méthode manuelle. Il est intéressant de noter qu'il n'est pas nécessaire de connaître le volume de l'échantillon puisque celui-ci a été marqué au préalable au cours de l'attaque.

V - AMELIORATIONS PROPOSEES

Le problème le plus délicat dans un tel système est l'agitation. Celle-ci est réalisée dans de simples bobines par inversion des phases à chaque tour, et son efficacité est faible comparée à une agitation manuelle.

Nous avons essayé de placer les bobines dans la cuve d'un générateur d'ultrasons. Il se forme une émulsion air-solvant-phase aqueuse qui ne décante plus. D'autre part, les molécules d'extractant sont très rapidement détruites par la violence des vibrations. Une agitation mécanique moins vigoureuse, par infrasons par exemple, pourrait se révéler plus adaptée.

Une autre possibilité consiste à utiliser des bobines remplies de billes de verre. Les phases sont ainsi davantage fractionnées et l'interface considérablement augmenté. Les adsorptions sont malheureusement importantes. La silanisation des billes devrait apporter une amélioration.

Enfin, les cinétiques peuvent être activées par un travail à température plus élevée, en plongeant les bobines dans une cuve thermostatée, sous réserve d'une dégradation du réactif à cette température.

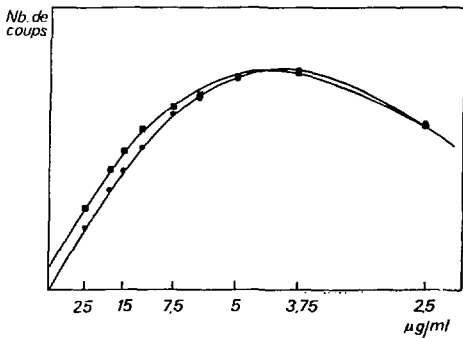


Figure 34 : Dépouillement de la figure 33

- par intégration
- par mesure des hauteurs de pic.

CONCLUSION

L'étude des systèmes de complexation du palladium par la dithizone, la diméthylglyoxime, et le diéthylthiocarbamate de cuivre, et de l'or par ce dernier extractant, nous ont permis de préciser les mécanismes et les domaines de complexation quantitative en spectrométrie. Nous avons pu mettre en évidence la transformation du dithizonate primaire en dithizonate secondaire sans pouvoir cependant apprécier sa solubilité.

L'emploi de cet extractant est donc limité aux faibles concentrations (10^{-6} M/l) où les phénomènes de précipitation ne sont plus perceptibles. La diméthylglyoxime s'est avérée être un extractant de choix pour le palladium malgré une constante d'extraction relativement faible comparée à celle des autres extractants. Son atout majeur est certainement sa bonne stabilité en solution diluée. L'application de ce système à un dosage de concentration de l'ordre de 10^{-6} M peut être envisagé à condition de travailler à des pH faiblement acides. L'extraction de l'or et du palladium par le diéthylthiocarbamate de cuivre est essentiellement limitée par la stabilité du réactif vis à vis du pH et des ions chlorures. Dans le cas du palladium il sera possible de procéder à un dosage à des concentrations inférieures à 10^{-6} M/l puisque le complexe $\text{Pd}(\text{DDC})\text{Cl}$ ne se forme plus même si la concentration en chlorure est faible.

Nous avons pu obtenir les constantes de stabilité de l'or avec ce réactif par une méthode itérative utilisant les résultats d'extractions en présence d'ions interférants.

Enfin, nous avons défini les conditions d'automatisation de tels systèmes. Bien que ces conditions soient assez rigoureuses surtout en ce qui concerne les cinétiques d'établissement d'équilibre, la qualité des résultats obtenus en particulier la reproductibilité des mesures, nous ont permis d'entrevoir la possibilité d'obtenir rapidement des résultats très précis avec une dispersion comparable aux autres méthodes.

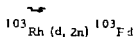
ANNEXE I

I - PREPARATION DES RADIOELEMENTS

Les radioéléments utilisés ont été préparés au laboratoire. Les particules disponibles au synchrocyclotron de Lyon, à savoir alphas et deutons, permettent l'obtention des radioéléments sans porteur après séparation de la matrice. L'utilisation de traceurs sans porteur est primordiale dans le développement des méthodes de dilution isotopique puisque la sensibilité est directement liée à l'activité spécifique du traceur ajouté à l'échantillon.

1 - Le palladium 103.

C'est le radioélément le mieux adapté grâce à sa longue période c. la possibilité d'en préparer des activités importantes (2 mCi). Il est obtenu par irradiation de rhodium en poudre dans un faisceau de deutons de 22 MeV. La réaction de production est :



La mise en solution du rhodium métallique est difficile. L'attaque par HCl + 1 part H₂SO₄ + 2 parts H₂O₂ proposée par LEVIN et al. (1) s'est révélée inefficace, ainsi que la fusion alcaline avec NaOH.

La chloration à 1500°C conduit à la formation de RhCl₃ insoluble dans l'eau et de ce fait, difficilement exploitable.

Nous avons adopté l'attaque dans du chlorure de potassium fondu sous un courant de chlore. Cette attaque, relativement lente, (100 à 150 mg par heure) est menée dans un tube en quartz chauffé au chalumeau. Le chlore barbote dans le chlorure de potassium par un capillaire également de quartz. Il est impératif de procéder à un mélange intime du rhodium et du chlorure de potassium avant la fusion, sous peine de formation d'agréats de rhodium inattaquables. Le composé résultant, K₃RhCl₆, de couleur rouge sang, est soluble dans l'eau. Le palladium sans porteur est extrait par une solution saturée de diméthylglyoxime (4.10⁻⁴) dans le chloro-

3 - L'or 199.

L'or 199 est obtenu par désintégration du platine 199, lui même préparé par irradiation de platine naturel en pile. La séparation est la même que pour l'or 194.

Isotope	Protection	Energie de détection	Période
^{103}Pd	$^{103}\text{Rh}(d, 2n) ^{103}\text{Pd}$	20 keV	17 j
^{194}Au	$^{194}\text{Pt}(d, 2n) ^{194}\text{Au}$	326 keV	39.5 h
^{196}Au	$^{195}\text{Pt}(d, n) ^{196}\text{Au}$	354 keV	6.17 j
^{199}Au	$^{198}\text{Pt}(\alpha, \gamma) ^{199}\text{Pt} \xrightarrow{\beta^-} ^{199}\text{Au}$	158 keV	3.14 j

II - DISPOSITIFS DE COMPTAGE

Pour les activités γ , nous avons utilisé un NaI (Tl) de 102 x 102 mm associé à une chaîne classique, ampli-sélecteur monocanal-échelle de comptage.

Un NaI (Tl) de 44 x 5 mm à fenêtre mince de béryllium a été utilisé pour le comptage des activités X.

III - TECHNIQUES D'EXTRACTION

Les extractions sont réalisées dans des tubes de verre de 24 x 105 mm à bouchon vissé avec joint de PTFE. Les ampoules à décanter avec robinets en verre rodés que nous avons utilisées pour un certain nombre de manipulations ont été abandonnées, vu le peu de reproductibilité de l'agitation. Les tubes en verre, outre l'avantage d'une possibilité de stérilisation réduisant fortement les absorptions, nous affranchissent des rodages graissés d'un emploi délicat avec les solvants organiques. Une aliquote de la phase organique est en général, pipetée à travers la phase aqueuse puis évaporée dans une boîte de Pétri contenant un papier filtre qui assure une bonne homogénéité de l'évaporation. Cette évaporation est nécessaire à cause de l'absorption des X de faible énergie par les solvants fortement chlorés. Le solvant utilisé est dans tous les cas le chloroforme sauf pour l'extraction du palladium par la dithizone où nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone.

forme. La phase organique est ensuite évaporée en présence d'acide sulfurique. On procède de la sorte à la minéralisation des substances organiques, puis on évapore l'acide sulfurique presque à sec. Le palladium est repris par H_2SO_4 ou HCl suivant l'utilisation désirée. Le spectre ne présente que les pics à 20 keV et 360 keV du palladium 103.

2 - L'or 194 et 196.

Ces radioéléments dont les caractéristiques sont groupées dans le tableau ci-dessous sont obtenus par irradiation de platine pur dans un faisceau de deutons. Après passage en solution dans l'eau régale bouillante, et mise à sec, le platine au degré d'oxydation IV est repris par HCl 4-5 N. L'or sans porteur est extrait par le mélange méthyléthylcétone-chloroforme (1-1). La réextraction s'effectue à l'acide sulfurique jusqu'à disparition de toute trace de solvant. Le spectre obtenu après extraction est représenté sur la figure 35. L'or 194 est produit de manière prépondérante. L'or 196 ainsi que l'or 198 sont également détectés.

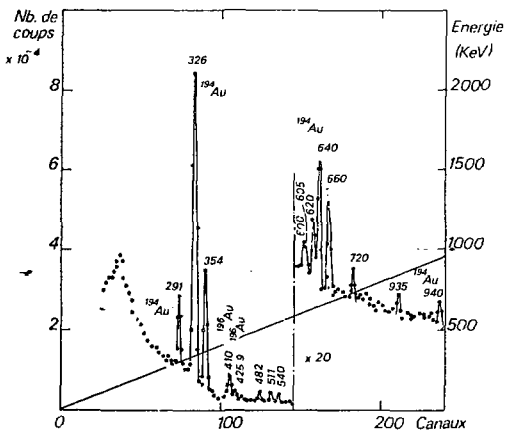


Figure 35 : Spectre de l'or après séparation.

ANNEXE II

CONSTANTES DE FORMATION DES COMPLEXES

Complexant	Métal	Définition	Log K	Réf.	
Cl ⁻	Pd	$(\text{PdCl}^+) (\text{Pd}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-1}$	3.88	37	
		$(\text{PdCl}_2) (\text{Pd}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-2}$	6.91	"	
		$(\text{PdCl}_3^-) (\text{Pd}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-3}$	9.09	"	
		$(\text{PdCl}_4^{2-}) (\text{Pd}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-4}$	10.43	"	
	Au	$(\text{AuCl}^{2+}) (\text{Au}^{3+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-1}$	8.7	57	
		$(\text{AuCl}_2^+) (\text{Au}^{3+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-2}$	16.7	"	
		$(\text{AuCl}_3) (\text{Au}^{3+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-3}$	24.2	"	
		$(\text{AuCl}_4^-) (\text{Au}^{3+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-4}$	30.35	"	
	Cu	$(\text{CuCl}^+) (\text{Cu}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-1}$	1.18	"	
		$(\text{CuCl}_2) (\text{Cu}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-2}$	0.88	"	
		$(\text{CuCl}_3^-) (\text{Cu}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-3}$	0.8	"	
		$(\text{CuCl}_4^{2-}) (\text{Cu}^{2+})^{-1} (\text{Cl}^-)^{-4}$	0.71	"	
	H ₂ Dx	H	$(\text{H}_2\text{Dx}) (\text{HDx}^-)^{-1} (\text{H}^+)^{-1}$	10.46	37
			$(\text{H}_2\text{Dx})_o (\text{H}_2\text{Dx})_a^{-1}$	-1.5	"
Pd		$(\text{Pd}(\text{HDx})_2) (\text{Pd}^{2+})^{-1} (\text{HDx}^-)^{-2}$	34.1	"	
		$(\text{Pd}(\text{HDx})_2)_o (\text{Pd}(\text{HDx})_2)_a^{-1}$	1.85	"	
		$(\text{Pd}(\text{HDx})_2 \text{OH}^-) (\text{Pd}(\text{HDx})_2)^{-1} (\text{OH}^-)^{-1}$	5.5	"	
		$(\text{Pd}(\text{H}_2\text{Dx})\text{Cl})_2)_o (\text{Pd}^{2+})^{-2} (\text{HDx}^-) (\text{H}^-) (\text{Cl}^-)^{-2}$	25.8	"	
Cu		$(\text{Cu}(\text{HDx})_2) (\text{Cu}^{2+})^{-1} (\text{HDx}^-)^{-2}$	19.24	58	
		$(\text{Cu}(\text{HDx})_2)_o (\text{Cu}(\text{HDx})_2)_a^{-1}$	-0.93	"	
		$(\text{Cu}(\text{HDx})_2 \text{OH}^-) (\text{Cu}(\text{HDx})_2)^{-1} (\text{OH}^-)^{-1}$	3.21	"	

Complexant	Métal	Définition	Log K	Réf.
	Ni	$(Ni (HDx)_2) (Ni^{2+})^{-1} (HDx^-)^{-2}$ $(Ni (HDx)_2)_o (Ni (HDx)_2)_a^{-1}$	17.24 2.51	59 "
HDDC	H	$(HDDC) (DDC^-)^{-1} (H^+)^{-1}$	3.37	62
		$(HDDC)_o (HDDC)_a^{-1}$	3.35	62
	Pd	$(Pd (DDC) Cl) (Pd^{2+})^{-1} (Cl)^{-1} (DDC)^{-1}$	47.2	42
		$(Pd (DDC) Cl)_o (Pd (DDC) Cl)_a^{-1}$	2.5	"
		$(Pd (DDC)_2) (Pd^{2+})^{-1} (DDC)^{-2}$	64.9	"
		$(Pd (DDC)_2)_o (Pd (DDC)_2)_a$	4.9	"
	Au	$(Au (DDC) Cl_2)_o (Au^{3+})^{-1} (DDC^-)^{-1} (Cl)^{-2}$	68.2	60
		$(Au (DDC)_2 Cl)_o (Au^{3+})^{-1} (DDC)^{-2} (Cl)^{-1}$	80.9	ce travail
	Hg	$(Hg (DDC) Cl)_o^2 (Hg^{2+})^{-1} (Hg(DDC)_2)_o^{-1} (Cl)^{-2}$	14.4	43
		$(Hg (DDC)_2)_o (Hg^{2+})^{-1} (DDC^-)^{-2}$	45.7	62
Cu	$(Cu (DDC)_2)_o (Cu^{2+})^{-1} (DDC^-)^{-2}$	26.5		
		26.9		
		CHCl ₃	61	
		26.12 CCl ₄	62	
H ₂ Dz		$(Pd (HDz)_2)_o (Pd^{2+})^{-1} (HDz^-)^{-2}$	27	

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. RUZICKA, J. STARY
Substoichiometry in Radiochemical Analysis, Pergamon, Oxford, (1968).
- 2) J. TOLGYESSY, T. BRAUN, T. KYRS
Isotope Dilution Analysis, Pergamon, Oxford, (1972).
- 3) J. MILLER
J. Radioanal. Chem., 4, 35, (1970).
- 4) T.P. ALMMAIN, G.A. PEREZHOGIN
Talanta, 14, 109, (1967).
- 5) A.R. LANDGREBE, L.T. Mc CLENDON, J.R. DE VOE, P.A. PELLA,
W.C. PURDY
Anal. Chim. Acta., 39, 151, (1967).
- 6) J. RUZICKA, P. BENES
Coll. Czech. Chem. Commun. 26, 1784, (1961).
- 7) H.L. POLAK
J. Radioanal. Chem., 9, 241, (1971).
- 8) J. RUZICKA, J. STARY
Atom. Energy Rev., 2, 3, (1964).
- 9) H. KOHARA, N. ISHIBASHI
Bunseki Kagaku, 15, 642, (1966).
- 10) G.B. BRISCOE, A. DODSON
Talanta, 14, 1051, (1967).
- 11) T.P. ALMARIN, G.A. PEREZHOGIN
Zhur Analit. Khim, 20, 48, (1965).

- 12) G.A. PEREZHOGIN, T.P. ALIMARIN
Zhur Analit. Khim, 20, 793, (1965).
- 13) D.A. BEARDSLEY, G.B. BRISCOE, J. RUZICKA, M. WILLIAMS
Talanta 12, 829, (1965).
- 14) E. E. RAKOVSKIJ, B. L. SEREBRYANI
Radiokhimiya, 10, 75, (1968).
- 15) K. KUDO, N. SUZUKI
Nippon Kagaku Zasshi, 86, 1050, (1965).
- 16) F. KUKULA
Chem.Zvesti, 23, 521, (1969).
- 17) F. KUKULA, M. KRIVANEK, M. KYRS
J. Radioanal. Chem., 3, 43, (1969).
- 18) D.A. BEARDSLEY, G.B. BRISCOE, J. RUZICKA, M. WILLIAMS
Talanta, 14, 879, (1967).
- 19) N. ABDUSALYAMOV, A.G. GANIEV, M. NAZMITDINOV
Izv. Akad. Nauk. Vzb. Ser. Fiz. Mat. Nauk., 12, 53, (1968).
- 20) Z.K. DOCTOR, R.A. NADKARNI, B.C. HALDAR
Modern Trends in Activation Analysis, 468, (1968).
- 21) Z.K. DOCTOR, B.C. HALDAR
J. Radioanal. Chem., 3, 405, (1969).
- 22) G.B. BRISCOE, S. HUMPHRIES
Talanta, 17, 371, (1970).
- 23) R.A. NADKARNI, B.C. HALDAR
Radiochem. Radioanal. Letters, 14, 25, (1973).
- 24) G.B. BRISCOE, S. HUMPHRIES
Talanta, 18, 39, (1971).
- 25) H. FISCHER
Wiss Veroeff Siemens Konzern, 4, 158, (1925).

- 26) G. IWANTSCHIEFF
Das Dithizone und seine Anwendung in der Mikro and Spuren-Analyse,
Weinheim (1958).
- 27) H. IRVING, C. F. BELL
J. 3538, (1953).
- 28) E. B. SANDELL
Colorimetric determination of traces of metals.
Interscience, New York (1950), (1959).
- 29) J. J. COX, D. M. SERVANT
Anal. Chim. Acta, 66, 123, (1973).
- 30) P. BRANT, H. FREISER
Anal. Chem., 16, 1147, (1974).
- 31) F. E. BEAMISH, J. C. Van LOON
Recent advances in the analytical chemistry of the noble metals.
Pergamon, Oxford, (1972).
- 32) F. J. WELCHER
Organic Analytical Reagents,
Vol. III, D. Van Nostrand Comp., New York. (1947).
- 33) L. DUPARC
Compt. Rend. Soc. Phys. Hist. Nat.
Genève, 29, 20, (1912).
- 34) M. WUNDER, V. THURINGER
Ann. Chem. Analyt., 17, 201, (1912).
- 35) F. E. BEAMISH
The Analytical Chemistry of the Noble Metals
Pergamon Press, Oxford, (1966).
- 36) J. KORKISCH
Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions
Pergamon Press, Oxford, (1969).
- 37) K. BURGER, D. DYRSSEN
Acta. Chem. Scand., 17, 1489, (1963).

- 38) A.G. SHARPE, D.B. WAKEFIELD
J. Chem. Soc., 3323, (1957).
- 39) H. IRVING, R.F.J. WILLIAMS
J. Chem. Soc., 1489, (1949).
- 40) F.R. SHEYANOVA, G.Y. KOZHOKINA
Trudy Khim. i Khim. Teknol. 3 70 (1960)
Chem. Abstr., 56, 4115, (1962).
- 41) A. HULANICKI
Talanta, 14, 137, (1967).
- 42) G.B. BRISCOE, S. HUMPHRIES
Talanta, 14, 1403, (1969).
- 43) A. WYTTENBACH, S. BAJO
Helv. Chim. Acta, 56, 1198, (1973).
- 44) H. BODE
Z. Analyt. Chem., 144, 165, (1955).
- 45) H. BODE, F. NEUMANN
Z. Anal. Chem., 172, 1, (1959).
- 46) D.A. BEARDSLEY, G.B. BRISCOE, J. RUZICKA, M. WILLIAMS
Talanta, 12, 829, (1965).
- 47) F. KUKULA, M. KRIVANEK, M. KYRS
J. Radioanal. Chem., 3, 43, (1969).
- 48) H. MONTES
Thèse Doct. Spéc., (3ème Cycle), Lyon, (1974).
- 49) F. KUKULA
Isotopenpraxis, 3, 117, (1967).
- 50) G.B. BRISCOE, B.G. COOKSEY, J. RUZICKA, M. WILLIAMS
Talanta, 14, 1457, (1967).
- 51) J. RUZICKA, C.G. LAMM
Talanta, 16, 157, (1969).

- 52) J. RUZICKA, C.G. LAMM
Talanta, 15, 689, (1968)
- 53) C.G. LAMM, J. RUZICKA
Talanta, 16, 603, (1969).
- 54) J. BOSSET, B. BLANC, E. PLATTNER
Anal. Chim. Acta, 68, 331, (1974).
- 55) A. SAVITZKY, M.J.E. GOLAY
Analyt. Chem., 36, 1627, (1964)
- 56) V.I. LEVIN, M.D. KOZLOVA, A.B. MALJIN, A.B. ZALESSKAYA
Radiokhimiya, 13, 622, (1971).
- 57) L.C. SILLEN, A.E. MARTELL
Stability constants of metal ion complexes.
The Chemical Society, (1971).
- 58) D. DRYSEN, M. HENNICHSEN
Acta. Chem. Scand., 15, 47, (1961).
- 59) D. DRYSEN, F. KRASOVEC, L.C. SILLEN
Acta. Chem. Scand., 13, 50, (1953).
- 60) H. CHERMETTE, J.F. COLONAT, J. TOUSSET
Anal. Chim. Acta. (à paraître).
- 61) E. STILL
Finska Kemistsamfundets Medd, 73, 90, (1964).
- 62) J. STARY, K. KRATZER
Anal. Chem. Acta., 40, 93, (1968).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I - METHODES D'ANALYSE SUBSTOECHIMETRIQUE</u> ...	3
I - <u>Principe</u>	3
1) Substoéchiométrie en activation neutronique	3
2) D. I. S. utilisant les traceurs	4
3) Séparation des fractions	5
II - <u>Extraction par solvant de chélates</u>	5
1) Conditions de quantitativité	5
2) Sélectivité	7
3) Méthodes de dosage de l'or et du palladium	9
<u>CHAPITRE II - LA COMPLEXATION DU PALLADIUM</u>	11
I - <u>Extraction du palladium par la dithizone</u>	11
1) Complexation du palladium	12
2) Etude cinétique	13
II - <u>Extraction du palladium par la diméthylglyoxime</u>	16
1) Complexation du palladium	16
2) Application à la séparation	19
3) Application à un dosage substoechiométrique	21
III - <u>Extraction du palladium par le diéthylthiocarbamate de cuivre</u>	25
1) Généralités	25
2) Le système d'extraction en substoechiométrie	27
3) Interférence des ions étrangers	29
4) Applications analytiques	31

<u>CHAPITRE III - LE SYSTEME Au (III), DIETHYLDITHIOCARBAMATE</u>	33
I - <u>Le système de complexation</u>	33
II - <u>Cinétiques de formation</u>	34
III - <u>Influence des ions étrangers</u>	36
IV - <u>Détermination des constantes de stabilité à partir des courbes d'influence</u>	41
 <u>CHAPITRE IV - AUTOMATISATION DE L'ANALYSE SUBSTOECHIO - METRIQUE.</u>	 45
I - <u>Dispositif expérimental</u>	45
1) Principe de fonctionnement	45
2) Paramètres de l'analyse	48
3) Le système de détection et d'acquisition	49
II - <u>Traitement des résultats</u>	49
III - <u>Analyse des résultats</u>	51
IV - <u>Sensibilité</u>	53
V - <u>Améliorations proposées</u>	53
 <u>CONCLUSION</u>	 55
 <u>ANNEXE I</u>	 57
 <u>ANNEXE II</u>	 61
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 63

