

Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen
Schweiz

Extraction liquide-liquide de l'arsenic, de l'antimoine,
du sélénium et du tellure par le diéthylthiocarbamate de zinc

S. Bajo, A. Wytenbach



Würenlingen, März 1978

Extraction liquide-liquide de l'arsenic,
de l'antimoine, du sélénium et du tellure
par le diéthylthiocarbamate de zinc

S. Bajo, A. Wyttenbach
Département de Chimie

Würenlingen, mars 1978

Table de matières

	page
1. INTRODUCTION	1
2. PARTIE EXPERIMENTALE	2
2.1. Réactifs	2
2.1.1. Solution de $Zn(DDC)_2$ dans le $CHCl_3$	2
2.1.2. Traceurs radioactifs	2
2.1.3. Contrôle de l'état d'oxydation des traceurs radioactifs	4
2.1.4. Entraîneurs inactifs	4
2.1.5. Solutions de Fe(III)	4
2.1.6. Autres réactifs	5
2.2. Appareillage	5
2.3. Extractions liquide-liquide par $Zn(DDC)_2$	6
2.4. Réextractions (extractions en retour) liquide-liquide des diéthylthiocarbamates	6
2.5. Oxydation de As(III) à As(V), Sb(III) à Sb(V), Se(IV) à Se(VI) et Te(IV) à Te(VI)	7
2.6. Réduction de As(V), Sb(V), Se(VI) et Te(VI)	8
2.6.1. As(V) à As(III) et Sb(V) à Sb(III)	8
2.6.2. Se(VI) à Se(IV) et Te(VI) à Te(IV)	8

	page
3. RESULTATS ET DISCUSSION	9
3.1. Extraction de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) par $Zn(DOC)_2$ en milieu acide	9
3.2. Extraction de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) par $Zn(DOC)_2$ en présence de Fe(III)	12
3.3. Réextractions (extractions en retour) des diéthylthiocarbamates	14
3.3.1. Par HCl + $KMnO_4$	14
3.3.2. Par NaOH	14
3.4. Oxydation de As(III) à As(V), Sb(III) à Sb(V), Se(IV) à Se(VI) et Te(IV) à Te(VI)	15
3.5. Réduction de As(V) à As(III) et Sb(V) à Sb(III)	16
3.6. Réduction de Se(VI) à Se(IV) et Te(VI) à Te(IV)	17
4. APPLICATIONS	18
5. TABLEAUX	19
6. APPENDICE	32
7. FIGURE	33
8. BIBLIOGRAPHIE	34

1. INTRODUCTION

L'anion DDC (diéthyl-dithiocarbamate, $(C_2H_5)_2NCS_2^-$) réagit avec presque tous les éléments qui forment des sulfures insolubles. Les Métaux (DDC)_n formés sont insolubles dans l'eau mais facilement solubles dans les solvants organiques, spécialement dans le chloroforme (Tableau 1). Le DDC est employé comme réactif de précipitation et comme extractant dans les extractions liquide-liquide. Une abondante bibliographie couvre ces deux aspects (3-24).

L'extraction liquide-liquide par le DDC utilise deux techniques. Dans la première, NaDDC est ajouté directement à la solution contenant les éléments à extraire. L'adjonction du solvant organique suit cette opération. Dans la seconde, le sel de DDC avec un cation métallique ou organique est dissout dans le solvant organique puis ajouté à la solution aqueuse contenant les éléments à extraire. Les diéthyl-dithiocarbamates de zinc (18, 25, 26) et de diéthylammonium (13, 21) ont été largement utilisés. Les diéthyl-dithiocarbamates d'autres métaux permettent d'augmenter la sélectivité de l'extraction (23, 27).

L'application du NaDDC est limitée aux solutions alcalines ou faiblement acides à cause de la décomposition rapide du réactif (28). Les sels de diéthylammonium et de zinc sont beaucoup plus stables.

Ce travail a été entrepris dans le cadre de recherches systématiques sur l'extraction des métaux par les diéthyl-dithiocarbamates. Il a comme but la séparation sélective et quantitative des éléments As, Sb, Se et Te dans l'analyse par activation neutronique. Nous avons essayé de

couvert non seulement l'extraction liquide-liquide, mais aussi l'oxydation, la réduction, l'extraction en présence de fer et la réextraction. Ces opérations ont été étudiées à l'aide de traceurs radioactifs.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Réactifs

2.1.1. Solution 1.70×10^{-3} M de $Zn(DDC)_2$ dans le $CHCl_3$

Dissoudre 0.6152 g de $Zn(DDC)_2$ (P.M. 361.89) dans $CHCl_3$ (Fluka puriss. Art. No. 25690) et amener à 1000 ml avec le même solvant. Cette solution conserve son titre pendant plusieurs mois (29). Le réactif se trouve actuellement dans le commerce (BDH No. 30685-4 L, 500 g), mais nous l'avons préparé nous-mêmes (voir Appendice).

2.1.2. Traceurs radioactifs

10-20 mg des métaux As, Sb, Se, Te (Fluka puriss. $\geq 99.999\%$) ont été irradiés dans les neutrons (flux d'environ 4×10^{13} n \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$, flux intégré de 10^{16} à 10^{19} n \cdot cm $^{-2}$). Des solutions de As-76, Sb-122 + Sb-124, Se-75 et Te-121 m + Te-123 m de 1.0 mg de métal par ml ont été préparées d'après les méthodes suivantes:

As(III): dissoudre As_2O_3 dans HCl 12 N, extraire par le benzène, laver l'extrait organique avec HCl 12 N et ré-extraire l'arsenic par le HCl 0.1 N. Cette méthode est

très sélective et enlève le As(V) produit pendant l'irradiation (30, 31, 32).

Sb(III): dissoudre le métal dans H_2SO_4 à 95-97 % à chaud. Refroidir et diluer avec de l'eau pour obtenir une acidité d'environ 8 N.

Se(IV): dissoudre le métal dans HNO_3 à 65 % à chaud. Amener à sec à $120-130^{\circ} C$. Reprendre par HNO_3 0.1 N.

Te(IV): dissoudre le métal dans HNO_3 à 65 % à chaud. Amener la solution à sec à $120-130^{\circ} C$. Reprendre par 1-2 ml de HCl 12 N et amener à sec à la même température. Répéter cette dernière opération encore deux fois. Reprendre le résidu par HCl 10 N et diluer avec de l'eau pour obtenir une acidité d'environ 3 N (la solution est préparée 2-3 mois après l'irradiation pour permettre la décroissance de I-131).

As(V), Se(VI) et Te(VI): dissoudre les métaux dans HNO_3 à 65 % à chaud. Amener la solution à sec à $120-130^{\circ} C$. Reprendre par 0.4 g de KOH plus 3-4 ml d'eau. Ajouter 2 ml de NaClO à 13-14 % et bouillir pendant 5 mn. Refroidir et ajouter 2 ml de H_2O_2 à 30 %. Amener à sec à $120-130^{\circ} C$. Reprendre par l'eau.

Sb(V): dissoudre le métal dans HNO_3 fumant (100 %). Amener à sec au bain-marie. Reprendre par 0.4 g de KOH, 3-4 ml d'eau et 2 ml de H_2O_2 à 30 %. Bouillir 5 mn. Amener à sec à $120-130^{\circ} C$. Reprendre par l'eau.

Diluer les solutions ci-dessus de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) avec l'acide et la normalité correspondants à 0.010 mg/ml.

2.1.3. Contrôle de l'état d'oxydation des traceurs

Diluer 100 μ l de la solution de traceur (100 μ g de métal) à 100 ml avec H_2SO_4 1 N et extraire (voir 2.3.). Pour As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV), la phase aqueuse retient ≤ 0.1 % du métal original, tandis que pour As(V), Sb(V), Se(VI) et Te(VI) elle retient ≥ 99.9 % de ceux-ci. As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) sont extraits par le $Zn(DDC)_2$, contrairement à As(V), Sb(V), Se(VI) et Te(VI).

2.1.4. Entraîneurs inactifs

Des solutions de As, Sb, Se et Te de 5.0 mg/ml ont été préparées d'après les méthodes suivantes:

As(III): dissoudre As_2O_3 dans NaOH diluée à chaud. Acidifier avec $HClO_4$ pour obtenir un pH ≈ 1 .

Sb(III) et Te(IV): d'après la même méthode que les solutions de traceurs radioactifs.

Se(IV): dissoudre H_2SeC_3 dans HNO_3 0.1 N.

2.1.5. Solutions de Fe(III)

Des solutions de Fe(III) de 42 mg/ml ont été préparées par dissolution dans l'eau de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ et $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

2.1.6. Autres réactifs

KMnO_4 à 1 % (poids/volume) dans l'eau.

KMnO_4 à 6 % (poids/volume) dans l'eau.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 2 % (poids/volume) dans l'eau.

Acide ascorbique solide.

KI solide.

H_2O_2 à 30 %.

2.2. Appareillage

Les extractions liquide-liquide ont été faites dans une machine à secouer ayant les caractéristiques suivantes:

Mouvement: vertical

Fréquence: 6.6 s^{-1}

Amplitude: 6 cm

Les ampoules à extraire en verre (250 ml, voir Fig. 1) sont placées dans la position verticale avec le bouchon en bas. Pour les extractions faites dans $\text{HF} > 0.1 \text{ N}$ nous avons utilisé une bouteille en polyéthylène de 500 ml.

Une sonde à scintillation à puits (Na(Tl)I) reliée à un analyseur d'impulsions à un seul canal a été utilisée pour la mesure des activités. Pour le contrôle de la pureté radiochimique des traceurs nous avons fait usage d'un analyseur à détecteur de Ge(Li) .

2.3. Extractions liquide-liquide par $Zn(DDC)_2$

Toutes les extractions - sauf indication contraire - s'adaptent au schéma suivant:

Phase aqueuse: 100 ml contenant 100 μ l de la solution de traceur (100 μ g de métal).

Phase organique: 30 ml de la solution de $Zn(DDC)_2$.

La phase aqueuse est extraite deux fois consécutives (2 mn chaque fois). Les phases sont séparées par décantation. L'activité trouvée dans les trois fractions est prise comme 100 % et comparée à un étalon externe. Aucune perte n'a été décelée.

Dans les extractions en présence de Fe(III), le traceur est ajouté juste avant l'extraction. Le sel de Fe(III) contient l'anion correspondant à l'acide employé.

Les extractions ont été faites à la température ambiante (20 - 22^o C).

2.4. Réextractions (extractions en retour) liquide-liquide des diéthylthiocarbamates

Les extraits organiques contenant le métal étudié sont préparés d'après le schéma 2.3., en remplaçant dans certains cas la solution de $Zn(DDC)_2$ par une solution de HDDC 3.4×10^{-3} M dans le chloroforme. Il suffit pour cela de secouer la solution de $Zn(DDC)_2$ avec HCl 1 N pendant 20 sec juste avant son utilisation. La seconde extraction par $Zn(DDC)_2$ est remplacée par un lavage avec 10 ml de chloroforme pendant 30 sec.

Les deux extraits organiques réunis (40 ml) sont secoués avec

- 10 ml de HCl 12.2 N plus 1 ml de KMnO_4 à 6 % pendant 2 mn,

ou

- des solutions de NaOH.

La phase aqueuse utilisée pour préparer l'extrait organique a une acidité comprise entre pH 0 et pH 5. Les solutions d'or sont 0.1 N en HClO_4 et 1 N en HCl.

2.5. Oxydation de As(III) à As(V), Sb(III) à Sb(V), Se(IV) à Se(VI) et Te(IV) à Te(VI)

Les réactifs suivants sont ajoutés successivement dans une ampoule à extraire: 20 ml d'acide, 100 μl de la solution de traceur (100 μg de métal) et, après mélange, 1 ml de KMnO_4 à 1 %. 5 mn plus tard, 1-2 ml de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 2 % sont ajoutés au mélange. Après décoloration de la solution, le volume est ajusté à 100 ml et l'acidité à 0.1-2 N par dilution avec de l'eau ou de l'acide (même acide qu'au début). L'extraction est effectuée d'après le schéma 2.3.

2.6. Réduction de As(V), Sb(V), Se(VI) et Te(VI)

2.6.1. As(V) à As(III) et Sb(V) à Sb(III)

Les réactifs suivants sont ajoutés successivement dans une ampoule à extraire: 10 ml d'acide, 100 µl de la solution de traceur (100 µg de métal) et un mélange de KI et acide ascorbique. Les produits solides sont dissous par agitation manuelle, l'ampoule est introduite dans un bain-marie à 95-100° C pendant 10 mn et refroidie à la température ambiante dans un bain d'eau froide. L'extraction suit le schéma 2.3.

Dans les réductions en présence de Fe(III) celui-ci est inclus dans les 100 ml d'acide comme sel de l'anion correspondant.

2.6.2. Se(VI) à Se(IV) et Te(VI) à Te(IV)

20 ml d'acide (HCl, HCl plus HClO₄ ou HCl plus H₂SO₄) et 100 µl de la solution de traceur (100 µg de métal) sont ajoutés dans une ampoule à extraire. L'ampoule est introduite dans un bain-marie à 85° C pendant 10 mn et refroidie à la température ambiante dans un bain d'eau froide. Le volume est ajusté à 100 ml avec de l'eau. L'extraction est effectuée d'après le schéma 2.3.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Extraction de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) par Zn(DDC)₂ en milieu acide

Les résultats se trouvent dans le Tableau 2. La plupart des extractions s'adaptent à la distribution

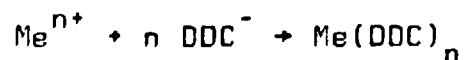
- 1 E \geq 99.5 % (1 E: Première extraction)
- 2 E \leq 0.5 % (2 E: Seconde extraction)
- aq \leq 0.1 % (aq : Phase aqueuse après 2 E)

La méthode employée pour la séparation des phases (décantation) permet une récupération de la phase organique \leq 99.9 %, malgré que les ampoules à extraire employées (Fig. 1) aient un meilleur rendement que les ampoules conventionnelles.

La capacité maximale de 30 ml de Zn(DDC)₂ 1.7×10^{-3} N est de

- 2.5 mg de As(III)
- 4.1 mg de Sb(III)
- 2.0 mg de Se(IV)
- 3.3 mg de Te(IV)

en supposant une stoechiométrie



Nous avons donc utilisé un excès de 20-40 fois la quantité de réactif requis.

Les déviations par rapport à la distribution antérieure peuvent être dues à:

- a) Dans $\text{HNO}_3 \geq 3 \text{ N}$, l'oxydation (décomposition) du $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ ou celle de chélate formé empêche l'extraction.
- b) Dans H_3PO_4 et HF (acides faibles: H_3PO_4 : $\text{pK}_1 = 2.0$, $\text{pK}_2 = 6.9$ et $\text{pK}_3 = 11.7$; HF: $\text{pK} = 3.0$), l'acidité de la phase aqueuse est trop faible, ce qui empêche l'extraction complète de As(III) et Se(IV) lors de 1 E. Deux facteurs se présentent simultanément: augmentation des complexes hydroxylés de As(III) et Se(IV) et diminution de la protonation du réactif, la résultante étant un ralentissement de la vitesse d'extraction. L'augmentation du temps d'agitation ou de l'acidité de la phase aqueuse rendent l'extraction quantitative (Tableau 3).
- c) Dans HF, l'antimoine présente une tendance différente de celle des autres éléments. La diminution du pourcentage extrait lors de 1 E en augmentant la concentration de HF pourrait être due à la formation de complexes antimoine-fluorure très stables (33). Un ralentissement de l'extraction provoqué par ces complexes doit être pris en considération.

L'extraction a aussi été étudiée avec 1 μg et 1 mg de métal (Tableau 4). Les résultats ne diffèrent guère de ceux du Tableau 2 (100 μg de métal). L'oxydation de Sb(III) en Sb(V) pourrait être à l'origine de l'antimoine trouvé dans la phase aqueuse. La vitesse d'extraction de Se(IV) (essais avec 1 mg de métal) est plus petite.

Nos résultats sont en général, en accord avec ceux de Bode et Neumann (13), qui utilisent le diéthylthiocarbamate de diéthylammonium dans le tetrachlorure de carbone comme extractant, et avec ceux de Förster (21), qui utilise le même extractant, mais dans le chloroforme. Les milieux H_3PO_4 , HF et HF_4B n'ont pas été traités par eux. Kucera (26) a étudié l'extraction de As(III), Sb(III) et Se(IV) par $Zn(DDC)_2$ dans le chloroforme, de H_2SO_4 (1-10 N) et $HClO_4$ (1-6 N), mais ses résultats concernant l'arsenic diffèrent des nôtres: il n'arrive pas à l'extraire quantitativement en dessous de H_2SO_4 4 N ni dans tout l'intervalle de $HClO_4$. L'effect cinétique qu'il donne comme explication pourrait en être la cause, mais un mode opératoire incorrect n'est pas à exclure.

Les constantes d'extraction des diéthylthiocarbamates de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) ne sont pas connues, mais l'ordre de remplacement dans H_2SO_4 0.1 N (25)



représente la diminution de

$$\frac{1}{n} \log K'_e$$

où

$$K'_e = \frac{[(Me(DDC)_n)_{org}] [H^+]^n}{(Me) [HDDC]_{org}^n} = \frac{K_c}{\alpha_{Me}}$$

Ainsi, nous avons pu titrer un mélange de As(III) (8 mg) et Sb(III) (10 mg) dans HCl 1 N avec une solution de $Zn(DDC)_2$ 1.7×10^{-3} M dans le chloroforme. L'extraction de As(III) ne commence qu'après avoir extrait > 95 % de

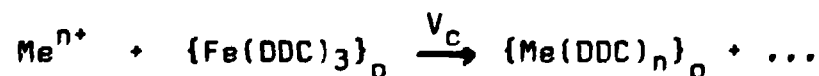
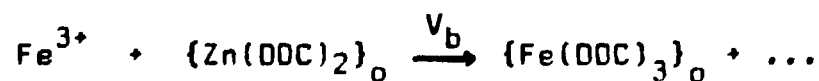
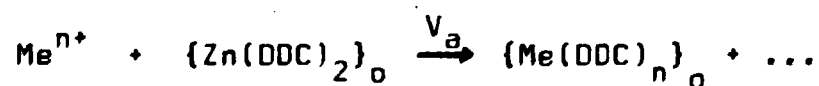
Sb(III). Cette possibilité a été déjà mentionnée par Elek (34). Le titrage de solutions contenant Se(IV) et Te(IV) dans les mêmes conditions n'est pas possible à cause de la coextraction des deux éléments dans des conditions soustoéchiométriques.

3.2. Extraction de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) par Zn(DDC)₂ en présence de Fe(III)

Les résultats figurent dans le Tableau 5. Toutes les extractions ont été faites à partir d'une solution 1 N en acide (HClO₄, H₂SO₄ ou HCl).

L'extraction est en général > 99.5 % lors de 1 E et elle décroît d'une façon monotone au fur et à mesure qu'augmente la quantité de Fe(III) (spécialement en milieu HCl). Le Fe(III) est lui-même extrait et, à en juger par l'intensité de la couleur noire de la phase organique (Fe(DDC)₃), la quantité de Fe(III) extrait diminue de HCl à H₂SO₄ (HCl > HClO₄ > H₂SO₄), les autres facteurs restant constants. L'extraction du Fe(III) (1.0 g) par le Zn(DDC)₂ (une seule extraction) a été étudié dans HCl 1 N en fonction du temps d'agitation (Tableau 6).

Il semble donc que lors de l'extraction de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) en présence de Fe(III) il faut tenir compte de la vitesse des réactions:



nous savons que généralement

$$V_a > V_c \text{ dans } H_2SO_4 \text{ 0.1 N (27)}$$

et que

$$V_a(\text{Sb(III)}) > V_a(\text{As(III)})$$

et

$$V_a(\text{Te(IV)}) > V_a(\text{Se(IV)})$$

dans H_2SO_4 et HCl 0.1-1 N (29). Dans le Tableau 5 nous pouvons constater que la présence du Fe(III) n'altère l'extraction ni de Sb(III) (excepté en milieu HCl) ni de Te(IV). En revanche, l'extraction de As(III) et Se(IV) est dérangée par Fe(III). Le blocage du réactif $Zn(DDC)_2$ par le Fe(III) équivaut à l'utilisation de solutions moins concentrées du réactif. Nous avons calculé (Tableau 7) la constante de partage pour quelques cas du Tableau 5.

La constante de partage (valeurs non incluses dans le Tableau 7) diminue brusquement entre 1 E et 2 E pour As(III) et Sb(III) dans HCl 1 N (voir Tableau 5). Cet effet est probablement dû à l'oxydation de As(III) et Sb(III) à l'état (V). Ces deux éléments sont extraits complètement dans ce milieu, si, avant d'ajouter le traceur, le Fe(III) (jusqu'à 1260 mg) est réduit à Fe(II) par l'acide ascorbique (au moins 100 mg). On ajoute 2 mg d'acide ascorbique par mg de Fe(III).

Le Fe est le seul élément majeur (5-6 %) de la croûte terrestre qui réagit avec le DDC. Il faut en tenir compte dans l'analyse des silicates, sols, sédiments, etc.

3.3. Réextractions (extractions en retour) des diéthylthio- carbamates

3.3.1. Par HCl + KMnO₄

Ag(I), As(III), Bi(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), In(III), Mo(VI), Se(IV), Te(IV), Tl(I), Tl(III), W(VI) et Zn(II) sont réextraits à plus de 99.9 %, Au(III) à moins de 1 % et Sb(III) à 20-30 %. L'excès d'oxydant peut être réduit par H₂O₂ à 30 % (1 ml) dans la même ampoule et avant de séparer les phases (secouer quelques secondes et attendre la décoloration). Lors de la réextraction, As(III) est complètement oxydé à As(V), mais l'oxydation de Sb(III) à Sb(V) semble être seulement partielle. Se(IV) et Te(IV) restent quantitativement dans le même état d'oxydation (IV). Dans le cas on la réextraction est complète, tout le DDC est décomposé.

3.3.2. Par NaOH

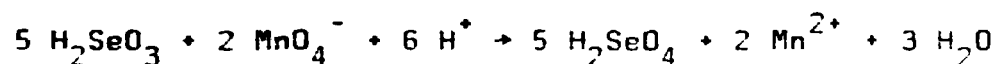
Les résultats figurent dans le Tableau 8. Le pourcentage de métal réextrait augmente avec le volume de la phase aqueuse, le temps d'agitation et la concentration en NaOH. Si l'extraction du métal a été faite par le Zn(DDC)₂ d'un milieu (H⁺) > 0.2 ou avec HDDC d'un milieu pH < 5, le lavage avec la solution de NaOH réextrait tout l'excès de DDC, que le métal soit réextrait ou non.

Voici quelques références (21, 22, 35, 36) sur la réextraction des diéthylthiocarbamates.

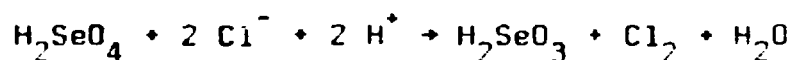
3.4. Oxydation de As(III) à As(V), Sb(III) à Sb(V), Se(IV) à Se(VI) et Te(IV) à Te(VI)

L'oxydation par KMnO_4 est quantitative (1 E: < 0.1 %; 2 E: < 0.1 %; ph. aq. > 99.8 %) dans H_2SO_4 ou HClO_4 0.1-10 N. Il en est de même pour As(III) dans HCl 0.1-10 N. Les résultats pour Sb(III), Se(IV) et Te(IV) dans HCl sont dans le Tableau 9.

L'oxydation de Se(IV) et Te(IV) en milieu HCl



est contrecarrée par



et l'oxydation quantitative devient impossible à partir d'un seuil en HCl .

Le comportement de l'antimoine n'est pas clair. L'intervalle de concentration en HCl utilisé doit permettre l'oxydation complète de Sb(III) en Sb(V) (37); cependant la distribution de l'antimoine entre 1 E, 2 E et aq. est inexplicable même en pensant à un mélange de Sb(III) et Sb(V). Dans un tel mélange, 2 E devrait contenir ≤ 0.5 % de l'antimoine. Il se peut que le DDC réagisse avec le Sb(V) sous forme de $\text{Sb}(\text{OH})_x\text{Cl}_y^{5-(x+y)}$, espèce présente en milieu HCl . On trouve dans la littérature l'extraction totale de Sb(V) par NaDDC et CHCl_3 (38) et partielle dans le même système (24) ou par $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ dissous dans le CHCl_3 (26). Ces derniers résultats (26) sont en contradiction avec les nôtres. Il est toujours très important, lors de la préparation de traceurs radioactifs de Sb(III) et Sb(V), de vérifier l'état d'oxydation, spécialement en milieu HCl (39).

3.5. Réduction de As(V) à As(III) et Sb(V) à Sb(III)

Les résultats pour l'arsenic figurent dans le Tableau 10 et ceux pour l'antimoine dans le Tableau 11. As(V) et Sb(V) sont réduits par I(I), en milieu acide, à As(III) et Sb(III). La réduction devient quantitative en présence de l'acide ascorbique, qui réduit le I_2 formé à I(I). Une diminution de l'acidité provoque une diminution du pourcentage réduit, ce qui est probablement dû à la lenteur des réactions As(V)/As(III) et Sb(V)/Sb(III) (40).

La réduction (extraction) de As(V) en présence de Fe(III) a été étudiée dans $HClO_4$ 1 N, HCl 1 N et H_2SO_4 2 N. Les réducteurs suivants ont été ajoutés: 500 mg de KI, 100 mg d'acide ascorbique et 2 mg d'acide ascorbique par mg de Fe(III). La réduction (extraction) est quantitative (1 E: > 99.5 %; 2 E: \leq 0.5 %, ph. aq.: < 0.1 %) jusqu'à 1.0 g de Fe(III) au moins.

Le même résultat a été obtenu pour l'antimoine en présence de Fe(III) dans $HClO_4$ 1 N, HCl 1 N et H_2SO_4 1 N avec 100 mg de KI, 100 mg d'acide ascorbique et 2 mg d'acide ascorbique par mg de Fe(III). Dans le milieu H_2SO_4 la quantité maximale de Fe(III) admise est de 400 mg seulement (contre 1.0 g de Fe(III) au moins dans les deux autres milieux).

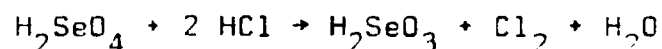
Le Se(VI) (100 μ g) reste à plus de 95 % dans cet état d'oxydation même s'il est soumis aux conditions de réduction les plus extrêmes ($HClO_4$ 1 N, 1500 mg d'acide ascorbique et 500 mg de KI); il n'est donc pas extrait. Le Se(IV) produit est ensuite réduit à Se(0), qui est extrait par le chloroforme. Le comportement du Te(VI)

devrait être à peu près le même que celui du Se(VI). Se(IV) et Te(IV) sont réduits à Se(0) et Te(0).

Les conditions employées pour la réduction de As(V) et Sb(V) réduisent également les éléments dont le potentiel redox dépasse 0.40 V (Ag(I), Hg(II), Au(III), etc.) à l'état métallique (41, 42).

3.6. Réduction de Se(VI) à Se(IV) et Te(VI) à Te(IV)

La réduction se fait d'après la réaction



La situation est la même avec Te(VI).

Les conditions permettant la réduction quantitative (1 E: $\geq 99.5\%$; 2 E: $\leq 0.5\%$; ph. aq.: $< 0.1\%$) figurent dans le Tableau 12. En milieu exclusivement HCl ≤ 4 N, Te(VI) n'est pas réduit. Se(VI) dans les mêmes conditions n'est pas réduit lorsque HCl ≤ 1 N. L'augmentation de la température ou du temps de réduction permettraient de diminuer le seuil d'acidité et celui de la concentration en HCl. Pour les applications pratiques il faudrait préférer un bain d'eau bouillante, les autres variables restant inchangées.

Il n'y a pas de réduction de As(V) (100 μg) par le HCl (1 E: $< 0.1\%$; 2 E: $< 0.1\%$; ph. aq.: $\geq 99.9\%$) jusqu'à 12.2 N et une température de 95-100^o C. L'antimoine (V) (100 μg et une température de 95-100^o C) se distribue entre 1 E, 2 E et la ph. aq. dans HCl 6-12.2 N, mais n'est pas réduit (extrait) dans HCl ≤ 5 N. L'explication pourrait bien être celle avancée dans 3.4.

4. APPLICATIONS

Dans l'extraction liquide-liquide de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) par $Zn(DDC)_2$, en vue de leur séparation d'autres éléments, il faut tenir compte de:

- a) Les éléments des groupes I A, II A, III B, IV B, V B, les lanthanides et les actinides (exceptés Ti(IV), V et U(VI)) ne réagissent pas avec DDC.
- b) L'extraction (voir 2.3.) d'un milieu $HCl \geq 1 N$ laisse dans la phase aqueuse U(VI), Ti(IV), Cr(III), Mn(II), la plupart de Fe(II) et Fe(III), Co(II), Ni(II), Pt(IV), Ag(I) (seulement si $HCl \geq 3 N$), Zn(II), Cd(II), Ga(III), In(III), Tl(I), Ge(IV) et Pb(II).
- c) Mo(VI), Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Hg(II), Tl(III) et Bi(III) sont quantitativement coextraits avec As(III), Sb(III), Se(IV) et Tl(IV) de presque tous les milieux étudiés (voir 3.1.).
- d) La séparation de As(III), Sb(III), Se(IV) et Tl(IV) des autres ions du paragraphe c) peut être effectuée en jouant avec le changement de l'état d'oxydation (voir 3.4.) et avec la réextraction de la phase aqueuse (voir 3.3.).
- e) Toutes les solutions soumises à l'extraction (voir 2.3.) doivent être exemptes d'oxydants ($MnO_4(I)$, $Cr_2O_7(II)$, $NO_2(I)$, etc.) qui pourraient détruire le $Zn(DDC)_2$. Des réducteurs tel que HCl , $H_2C_2O_4$, H_2O_2 , acide ascorbique, etc. peuvent être utilisés.
- f) La mise en solution des échantillons avec $HNO_3 + HClO_4$ ou $HF + HClO_4$ produit toujours As(V) et Sb(V), mais des mélanges de Se(IV)-Se(VI) et Te(IV)-Te(VI).

Tableau 1

Solubilité des diéthylthiocarbamates (g de sel dans 100 ml de solvant à 20° C) (1, 2).

Métal	Solvants			
	Chloroforme	Tétrachlorure de carbone	Benzène	Acétate d'éthyle
Ag(I)	1.2	a	a	?
As(II)	58.5	1.6	22.3	?
Bi(III)	14.4	0.2	2.8	0.1
Cd(II)	2.0	a	a	a
Co(III)	7.5	0.4	3.0	0.3
Cu(II)	3.3	0.2	0.5	0.1
Fe(III)	5.80	1.0	3.8	0.4
Hg(II)	26.0	2.1	7.2	?
Na(I) (b)	0.03	0.006	?	1.08
Ni(II)	2.80	0.1	0.3	0.1
Pb(II)	6.60	0.2	1.1	0.1
Sb(III)	56.9	4.4	33.8	1.2
Sn(IV)	17.0	0.1	1.1	a
Zn(II)	11.8	0.6	2.3	0.6

a: Seulement des traces

b: Dans l'eau: 35.06

Pourcentage de ndsol extrait

Phase aqueuse	As (III)										Sb (III)				Se (IV)				Te (IV)			
	1E (a)		2E (b)		m3 (c)		1E		2E		1E		2E		1E		2E		1E		2E	
	Normalité	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HCl	0.1	99.9	0.1	ND (d)	ND (d)	99.8	0.2	ND	99.9	0.1	ND	99.7	0.3	ND	99.7	0.3	ND	99.7	0.3	ND	99.7	0.3
	0.5	99.9	0.1	ND	ND	99.7	0.2	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	1	99.9	0.1	ND	ND	99.8	0.2	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	2	99.8	0.1	0.1	0.1	99.8	0.2	0.1	99.9	0.1	0.2	99.7	0.3	0.1	99.9	0.1	0.2	99.8	0.2	0.1	99.8	0.2
	3	99.8	0.1	0.1	0.1	99.7	0.3	0.1	99.9	0.1	0.2	99.9	0.1	0.2	99.9	0.1	0.2	99.8	0.2	0.1	99.8	0.2
H ₂ SO ₄	0.1	99.9	0.1	ND	ND	99.7	0.3	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	0.5	99.9	0.1	ND	ND	99.8	0.2	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	1	99.8	0.2	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	2	99.9	0.1	ND	ND	99.7	0.3	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	3	99.8	0.2	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
HClO ₄	0.1	99.7	0.3	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	0.5	99.9	0.1	ND	ND	99.5	0.5	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	1	99.7	0.3	ND	ND	99.3	0.7	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	2	99.7	0.3	ND	ND	99.3	0.7	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	3	99.7	0.3	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
HNO ₃	0.1	99.2	0.8	ND	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2
	0.5	99.9	0.1	ND	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2
	1	99.7	0.3	ND	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2
	2	99.3	0.7	ND	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2
	3	99.7	0.3	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
H ₃ PO ₄	0.1 (e)	24.7	16.9	58.5	58.5	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2
	0.5 (f)	77.1	18.1	4.8	4.8	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	1	98.0	2.0	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	2	99.2	0.8	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	3	99.8	0.2	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
HF	0.1 (g)	38.2	21.1	42.7	42.7	99.2	0.8	ND	99.2	0.8	ND	99.2	0.8	ND	99.2	0.8	ND	99.2	0.8	ND	99.2	0.8
	0.5 (h)	82.6	14.1	3.4	3.4	98.9	1.1	ND	98.9	1.1	ND	98.9	1.1	ND	98.9	1.1	ND	98.9	1.1	ND	98.9	1.1
	1 (i)	95.2	4.3	0.6	0.6	98.4	3.4	0.2	98.4	3.4	0.2	98.4	3.4	0.2	98.4	3.4	0.2	98.4	3.4	0.2	98.4	3.4
	2 (j)	97.6	2.2	0.2	0.2	98.8	5.0	0.2	98.8	5.0	0.2	98.8	5.0	0.2	98.8	5.0	0.2	98.8	5.0	0.2	98.8	5.0
	3	98.0	2.0	ND	ND	98.8	6.0	0.4	98.8	6.0	0.4	98.8	6.0	0.4	98.8	6.0	0.4	98.8	6.0	0.4	98.8	6.0
H ₂ O ₂	0.1	99.8	0.2	ND	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2	ND	99.8	0.2
	0.5	99.9	0.1	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	1	99.9	0.1	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	2	99.9	0.1	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1
	3	99.8	0.2	ND	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1	ND	99.9	0.1

(a): 1E: Première extraction (c): Phase aqueuse après 2E (e): pH = 1.0 (h): pH = 1.7
 (b): 2E: Deuxième extraction (d): ND: Non détecté (< 0.1%) (f): pH = 1.2 (i): pH = 1.5
 (g): pH = 2.1 (j): pH = 1.4

Tableau 3

Extraction de As(III) et Se(IV) par Zn(DDC)₂.

Métal	Phase aqueuse	Pourcentage de métal extrait		
		1 E	2 E	aq.
As(III)	H ₃ PO ₄ 0.1 N • HClO ₄ 0.1 N	99.4	0.2	0.3
"	H ₃ PO ₄ 0.5 N • HClO ₄ 0.1 N	99.5	0.2	0.3
"	HF 0.1 N • HClO ₄ 0.1 N	99.6	0.1	0.3
Se(IV)	H ₃ PO ₄ 0.1 N	74.8	19.1	6.0
"	H ₃ PO ₄ 0.1 N	99.4 (a)	0.5	0.1
"	H ₃ PO ₄ 0.1 N • HClO ₄ 0.1 N	99.9	0.1	ND
"	HF 0.1 N	73.1	20.7	6.3
"	HF 0.1 N	99.0 (a)	0.8	0.2
"	HF 0.1 N • HClO ₄ 0.1 N	99.9	0.1	ND

(a): Temps d'agitation 5 mn lors de 1 E.

1 E, 2 E, aq. et ND comme dans le Tableau 2.

Tableau 4

Extraction (1 µg - 1 mg) de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) par Zn(DOC)₂.

Métal	µg. de métal	Phase aqueuse	Pourcentage de métal extrait		
			1 E	2 E	aq.
As(III)	1	HClO ₄ 1 N	>99.5	ND (<0.2) (a)	ND (<0.5)
"	1	H ₂ SO ₄ 1 N	>99.5	0.1	ND (<0.5)
"	1	HCl 1 N	>99.5	ND (<0.2)	ND (<0.5)
"	1	HNO ₃ 1 N	>99.5	ND (<0.2)	ND (<0.5)
"	1000	HClO ₄ 1 N	>99.5	0.1	ND (<0.5)
"	1000	H ₂ SO ₄ 1 N	>99.5	0.1	ND (<0.5)
"	1000	HCl 1 N	>99.5	ND (<0.1)	ND (<0.5)
"	1000	HNO ₃ 1 N	>99.5	ND (<0.1)	ND (<0.5)
Sb(III)	1	HClO ₄ 1 N	98.9	0.3	0.8
"	1	H ₂ SO ₄ 1 N	99.3	0.3	0.4
"	1	HCl 1 N	97.8	0.1	2.1
"	1	HNO ₃ 1 N	96.6	0.4	3.0
"	1000	HClO ₄ 1 N	99.3	0.1	0.6
"	1000	H ₂ SO ₄ 1 N	99.3	0.1	0.6
"	1000	HCl 1 N	99.3	0.1	0.6
"	1000	HNO ₃ 1 N	99.3	0.1	0.6
Se(IV)	1	HClO ₄ 1 N	>98.5	0.3	ND (<1.2)
"	1	H ₂ SO ₄ 1 N	>98.6	0.3	ND (<1.1)
"	1	HCl 1 N	>98.9	0.1	ND (<1.0)
"	1	HNO ₃ 1 N	>98.9	0.1	ND (<1.0)
"	1000	HClO ₄ 1 N	95.6	4.4	ND (<0.1)
"	1000	HClO ₄ 1 N	99.9 (b)	0.1	ND (<0.1)
"	1000	H ₂ SO ₄ 1 N	71.9	28.0	ND (<0.1)
"	1000	H ₂ SO ₄ 1 N	99.8 (b)	0.2	ND (<0.1)
"	1000	HCl 1 N	>99.9	ND (<0.1)	ND (<0.1)
"	1000	HNO ₃ 1 N	91.8	8.1	0.2
"	1000	HNO ₃ 1 N	99.9 (b)	0.1	ND (<0.1)
Te(IV)	1000	HClO ₄ 1 N	>99.7	0.1	ND (<0.2)
"	1000	H ₂ SO ₄ 1 N	>99.7	0.1	ND (<0.2)
"	1000	HCl 1 N	>99.7	0.1	ND (<0.2)
"	1000	HNO ₃ 1 N	>99.7	0.1	ND (<0.2)

1 E, 2 E et aq. comme dans le Tableau 1.

(a) ND: non détecté

(b) Temps d'agitation 5 mn lors de 1 E.

Tableau 5

Extraction de As(III), Sb(III), Se(IV) et Te(IV) par $Zn(DOC)_2$ en présence de Fe(III).

Métal	Phase aqueuse		Pourcentage de métal extrait			Nombre d'expériences
	Milieu	mg Fe(III)	1 E	2 E	aq.	
As(III)	HClO ₄ 1 N	0	99.9	0.1	ND (<0.1)	1
"	HClO ₄ 1 N	21	99.9	0.1	ND (<0.1)	1
"	HClO ₄ 1 N	42	99.7	0.1	0.2	1
"	HClO ₄ 1 N	84	99.7	0.1	0.2	1
"	HClO ₄ 1 N	210	99.1	0.1	0.6	1
"	HClO ₄ 1 N	420	99.6	0.1	0.9	1
"	HClO ₄ 1 N	840	98.7	0.1	1.1	1
"	HClO ₄ 1 N	1260	98.3	0.2	1.5	1
"	H ₂ SO ₄ 1 N	0-420	99.6-99.9	0.1-0.3	0.1-0.2	11
"	H ₂ SO ₄ 1 N	840	93.7	5.9	0.4	1
"	H ₂ SO ₄ 1 N	1260	84.3	13.4	2.3	1
"	HCl 1 N	0	99.9	0.1	ND (<0.1)	1
"	HCl 1 N	21	92.2	0.1	7.7	1
"	HCl 1 N	42	81.9	0.1	18.0	1
"	HCl 1 N	84	89.5	0.4	10.0	1
"	HCl 1 N	210	74.2	3.1	22.7	1
"	HCl 1 N	420	70.7	12.1	17.1	1
Sb(III)	HClO ₄ 1 N	0-1260	99.6-99.8	0.2-0.4	ND (<0.2)	8
"	H ₂ SO ₄ 1 N	0-1260	99.5-99.8	0.1-0.4	ND (<0.1)-0.3	16
"	HCl 1 N	0	99.4	0.5	0.1	1
"	HCl 1 N	21	92.8	0.4	6.9	1
"	HCl 1 N	21	96.6	0.2	3.1	1
"	HCl 1 N	42	90.5	0.6	8.8	1
"	HCl 1 N	84	88.8	0.5	10.7	1
"	HCl 1 N	84	94.9	0.7	4.4	1

Tableau 5 (suite)

Métal	Phase aqueuse		Pourcentage de métal extrait			Nombre d'expériences
	Milieu	mg Fe(III)	1 E	2 E	aq.	
Sb(III)	HCl 1 N	210	91.1	0.3	8.6	1
"	HCl 1 N	420	91.1	0.3	8.6	1
"	HCl 1 N	420	96.0	0.6	3.5	1
"	HCl 1 N	840	92.2	0.6	7.2	1
"	HCl 1 N	1260	90.8	1.6	7.6	1
Se(IV)	HClO ₄ 1 N	0-420	99.4-99.9	0.1-0.6	ND (<0.2)	6
"	HClO ₄ 1 N	840	97.5	2.5	ND (<0.2)	1
"	HClO ₄ 1 N	1260	95.5	4.5	ND (<0.2)	1
"	H ₂ SO ₄ 1 N	0-240	99.2-99.9	0.1-0.8	ND (<0.1)	13
"	H ₂ SO ₄ 1 N	420	93.3	6.3	0.39	1
"	H ₂ SO ₄ 1 N	840	74.0	18.8	6.4	1
"	H ₂ SO ₄ 1 N	1260	53.7	24.5	21.7	1
"	HCl 1 N	21-420	99.2-99.7	0.3-0.8	ND (<0.2)	5
"	HCl 1 N	840	90.5	8.8	0.8	1
"	HCl 1 N	1260	78.9	16.3	4.8	1
Te(IV)	HClO ₄ 1 N	0-1260	99.2-99.9	0.1-0.8	ND (<0.2)	6
"	H ₂ SO ₄ 1 N	0-1260	99.7-99.9	0.1-0.3	ND (<0.3)	6
"	HCl 1 N	21-1260	99.2-99.8	0.2-0.8	ND (<0.2)	7

1 E, 2 E et aq. comme dans le Tableau 2.

Tableau 6

Extraction de Fe(III) (1.0 g) par $Zn(DDC)_2$ de HCl 1 N (une seule extraction).

<u>Temps d'agitation (mn)</u>	<u>mg de Fe extraits (a)</u>	<u>Pourcentage de Fe extrait par rapport à 1.90 mg (b)</u>
0.5	0.99	52.1
1	1.48	77.9
2	1.45	76.3
5	1.40	73.6
10	1.14	60.0
20	0.98	46.3

(a) Après minéralisation de la phase organique et dosage complexométrique du Fe.

(b) 1.90 mg de Fe (100 %) est la quantité attendue pour 30 ml de $Zn(DDC)_2$ 1.7×10^{-3} M en supposant que le complexe extrait est $Fe(DDC)_3$.

Tableau 7

Constantes de partage de As(III) et Se(IV) extraits par $Zn(DDC)_2$ en présence de Fe(III).

Métal	Phase aqueuse		q (a)	q	$\frac{1 E^{(b)}}{2 E}$	$\frac{q_1 E}{q_2 E}$
	Milieu	Fe(III)	dans 1 E	dans 2 E		
As(III)	H ₂ SO ₄ 1 N	840	49.5	49.5	1.00	1.00
"	H ₂ SO ₄ 1 N	1260	20.0	19.5	0.99	1.03
Se(IV)	H ₂ SO ₄ 1 N	420	46.4	54.1	0.99	0.96
"	H ₂ SO ₄ 1 N	840	9.5	12.4	0.99	0.77
"	H ₂ SO ₄ 1 N	1260	3.9	3.8	1.01	1.03
"	HCl 1 N	840	31.7	36.8	0.99	0.86
"	HCl 1 N	1260	12.5	11.3	1.02	1.11

(a) $q = \text{constante de partage} = \frac{P}{100-P} \frac{V_a}{V_o}$

P: pourcentage extrait

V_a: Volume phase aq.

V_o: Volume phase aq.

(b) Pourcentages extraits dans chaque extraction en prenant comme 100 % la teneur en métal de la phase aqueuse avant chaque extraction.

Tableau 8

Réextraction des complexes $Me(DDC)_n$ par des solutions de NaOH.

Métal	Solution de NaOH		Temps d'agitation (mn)	Pourcentage réextrait
	Volume (ml)	Normalité		
Ag(I)	100	5	5	<0.3
Au(III)	100	5	5	<0.1
As(III)	100	1	3	>99.9
Cd(II)	100	5	8	<0.1
Co(II)	100	5	30	<0.1
Cu(II)	100	5	5	<0.1
Hg(II)	100	1	5	<1
In(III)	100	1	5	>99.9
Ni(II)	100	1	30	<1
Sb(III)	10	0.1	1	>99.9
Se(IV)	10	0.1-0.5	1	<0.5
Se(IV)	100	1	15	>99.5
Te(IV)	Résultats non reproductibles			
Tl(I)	100	5	1	<0.5
Zn(II)	100	1	1	>99.9

Tableau 9

Oxydation de Sb(III), Se(IV) et Te(IV) à Sb(V), Se(VI) et Te(VI) par KMnO_4 en milieu HCl et extraction par $\text{Zn}(\text{DDC})_2$.

Phase aqueuse (a)	Pourcentage de métal extrait								
	Sb			Se			Te		
	1 E	2 E	aq.	1 E	2 E	aq.	1 E	2 E	aq.
0.1							<0.1	<0.1	>99.8
0.5				1.4	<0.1	98.6	0.3	<0.1	99.7
1.0	<0.1	<0.1	>99.8	3.2	<0.1	96.8	0.2	0.1	99.7
2.0							0.7	0.1	99.2
2.5	1.7	0.5	97.8	69.2	0.2	30.5			
3.0							36.0	0.2	63.0
5.0	14.2	8.1	77.6	96.6	0.1	3.2	36.2	0.2	63.7
7.0							84.6	0.2	15.2
7.5				99.0	0.3	0.7			
10.0	23.1	20.5	56.3	99.7	0.3	<0.1	99.8	0.2	<0.1
12.2	14.1	19.2	66.7	99.7	0.3	<0.1	99.7	0.3	<0.1

1 E, 2 E et aq. comme dans le Tableau 2.

(a) Normalité en HCl lors de l'oxydation (20 ml). Avant l'extraction, la solution est amenée à 100 ml (voir 2.5.).

Tableau 10

Réduction de As(V) à As(III) par KI + acide ascorbique et extraction de As(III) par Zn(DDC)₂.

Conditions		Pourcentage de As réduit (extrait) (a)						
Acide ascorbique(mg)		1500	100	200	100	50	0	1500
KI (mg)		500	500	100	100	50	500	0
Acide	Normalité						(b)	
HCl	2	99.8	99.9	99.5	99.8	97.1	4.6;62.6	
HClO ₄	2	99.5	99.5	99.6	99.7	98.8	5.5;90.6	0.6
H ₂ SO ₄	2	99.8	99.7	74.8	94.1	51.0	35.5;33.8	
HCl	1	99.8	99.7	70.3	73.1	45.0	0.4;47.9	
HClO ₄	1	99.7	99.8	72.6	77.6	53.5	78.0; 0.7	0.3
H ₂ SO ₄	1	73.9	76.3	35.4	61.7	18.8	48.1; 0.8	
HCl	0.1	30.2	18.1	5.2	6.0	2.9	19.3; 0.2	
HClO ₄	0.1	24.1	26.1	7.1	6.2	2.8	18.5; 0.1	0.02
H ₂ SO ₄	0.1	15.2	15.2	3.0	5.6	1.5	9.8! 0.2	

(a) Seulement l'arsenic extrait lors de la première extraction. La deuxième extraction contient $\leq 0.5\%$ de celui trouvé dans la première.

(b) Pourcentage extrait dans la première extraction; pourcentage extrait dans la deuxième extraction.

Tableau 11

Réduction de Sb(V) à Sb(III) par KI + acide ascorbique et extraction de Sb(III) par Zn(ODC)₂.

Conditions		Pourcentage de Sb réduit (extrait) (a)											
Acide ascorbique (mg)		1500	1000	500	200	100	300	100	60	100	50	50	20
KI (mg)		500	500	500	500	500	300	300	300	100	100	50	50
Acide	Normalité												
HCl	2	99.9				99.9						99.6	99.7
HClO ₄	2	99.9				99.9						99.8	99.9
H ₂ SO ₄	2	99.5				99.9						99.9	99.9
HCl	1	99.8	99.6	99.5	99.7	99.7	99.5	99.7	99.8	99.8	99.8	99.6	99.8
HClO ₄	1	99.8				99.8	99.7		99.8	99.8	99.9	99.9	99.9
H ₂ SO ₄	1	99.8				99.9						99.8	98.6
HCl	0.1	99.4				99.4						36.4	32.9
HClO ₄	0.1	99.6				99.6						30.9	22.7
H ₂ SO ₄	0.1	99.5				99.5						30.0	35.0

(a) Seulement l'antimoine extrait lors de la première extraction. La deuxième extraction contient ≤ 0.5 % de celui trouvé dans la première.

Tableau 12

Réduction de Se(VI) à Se(IV) et Te(VI) à Te(IV).

Composition de la solution acide pour réduction quantitative.

Métal	Normalité en acide		
	HCl	HClO ₄	H ₂ SO ₄
Se(VI)	≥6.3	(a)	(a)
"	≥4.0	2.3	(a)
"	≥2.0	4.6	(a)
"	≥0.25	6.8	(a)
"	≥4.0	(a)	4.0
"	≥0.5	(a)	14.0
Te(VI)	≥9.0	(a)	(a)
"	≥7.5	2.3	(a)
"	≥3.5	4.6	(a)
"	≥1.0	6.8	(a)

(a) acide absent

6. APPENDICE

Préparation de Zn(DDC)₂

On utilise la réaction



en travaillant avec un excès de zinc. Le Na_2SO_4 est éliminé par lavage avec de l'eau. Le produit est séché, dissous dans le chloroforme et cristallisé dans un mélange chloroforme-éthanol.

Mode opératoire: Dans un becher de 400 ml, placé sur un agitateur magnétique et contenant 10.0 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dissous dans 150 ml d'eau, ajouter 14.0 g de $\text{NaDDC} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dissous dans 100 ml d'éthanol. Après 30 mn d'agitation, filtrer (Schleicher & Schüll 589¹), puis laver avec 300 ml d'eau. Sécher pendant 24 heures à 70⁰ C. Traiter avec 50 ml de chloroforme et filtrer (Whatman "Phase Separating Paper") sur un cristalliseur (15 cm de diamètre). Laver le résidu avec 3 fois 30 ml de chloroforme. Ajouter 150 ml d'éthanol absolu au filtrat plus 50 ml de chloroforme. Couvrir le cristalliseur avec un verre de montre et le placer sur un réchaud jusqu'à ce que tout le précipité passe en solution. Enlever du réchaud et laisser reposer à couvert pendant 3-4 jours. Séparer les cristaux et, après lavage à l'éthanol, laisser sécher à l'air. Le rendement est de 9-10 g (80-90 %).

Tenir le produit à l'abri de la lumière.

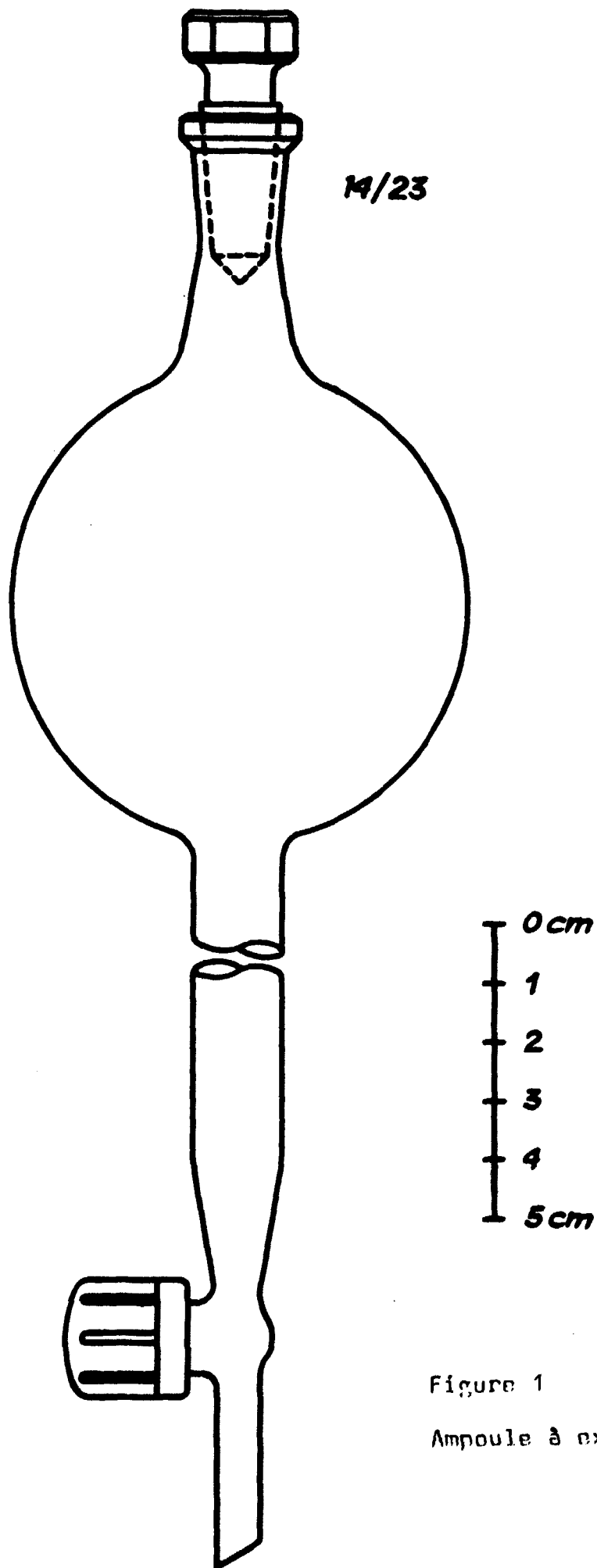


Figure 1
Ampoule à extraire

BIBLIOGRAPHIE

- (1) V. Sedivec et J. Flek, Rozpustnost kovovych diethyldithiokarbamidanu v organickych rozpoustedlech, Chemické listy 52 (1958) 545.
- (2) H. Malissa et S. Gomischek, Ueber die Löslichkeit einiger Pyrrolidinkarbamate in organischen Lösungsmitteln, Anal. Chim. Acta 27 (1962) 402.
- (3) Yu. A. Chernikov et B.M. Dobkina, Use of Sodium Diethyldithiocarbamate in Analytical Chemistry, Zavodskaya Lab. 15 (1949) 1143 (Chem. Abst. 44 (1950) 1358).
- (4) R.J. Lacoste, M.H. Earing et S.E. Wiberly, Colorimetric Estimation of Various Metal Derivatives of Sodium Diethyldithiocarbamate, Anal. Chem. 23 (1951) 871.
- (5) H. Malissa et F.F. Miller, Ueber die Verwendung von disubstituirten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse (I), Mikrochemie (verein. Mikrochim. Acta) 40 (1953) 63.
- (6) H. Bode, Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbamate in der Analyse. I. Mitteilung. Die Beständigkeit des Natrium-Diäthyldithiocarbaminates und seine Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, Z. anal. Chem. 142 (1954) 414.
- (7) H. Bode, Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbamate in der Analyse. II. Mitteilung. Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbamate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, Z. anal. Chem. 143 (1954) 182.

- (8) H. Bode, Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthylthiocarbamate in der Analyse. IV. Mitteilung. Die Bildung der Metall-Diäthylthiocarbamate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, Z. anal. Chem. 144 (1955) 1965.
- (9) F. Wever, W. Koch et H. Malissa, Ueber die Anwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der analytischen Chemie, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 229, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1955.
- (10) H. Malissa et E. Schöffmann, Ueber die Verwendung von substituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse. III. Mikrochim. Acta 1955; 189.
- (11) G.H. Morrison et H. Freiser, Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York - London, 1957.
- (12) K. Gleu et R. Schwab, Disubstituierte Dithiocarbamate als Fällungsreagenzien für Metalle, Angew. Chem. 62 (1950) 320.
- (13) H. Bode et F. Neumann, Untersuchungen über disubstituierte Dithiocarbamate. VIII. Mitteilung. Extraktionen mit Lösungen von Diäthylammonium-diäthylthiocarbamat in organischen Lösungsmitteln, Z. anal. Chem. 169 (1960) 1.
- (14) H. Malissa et H. Kolbe-Rohde, Beiträge zum Aufbau einiger Metall-carbamatverbindungen, Talanta 8 (1961) 841.

- (15) G.D. Thorn et R.A. Ludwig, The Dithiocarbamates and Related Compounds, Elsevier, Amsterdam - New York, 1962.
- (16) R.A. Chalmers et D.M. Dick, Systematic Analysis by Solvent Extraction Methods, Anal. Chim. Acta 31 (1964) 520.
- (17) J. Stary, The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon, Oxford, 1964.
- (18) A. Hulanicki, Complexation Reactions of Dithiocarbamates, Talanta 14 (1967) 371.
- (19) C.L. Luke, Determination of Trace Elements in Inorganic and Organic Materials by X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Anal. Chim. Acta 41(1968) 237.
- (20) A.K. De, S.M. Khopkar et R.A. Chalmers, Solvent Extraction of Metals, Reinhold, London, 1970.
- (21) H. Förster, Die Extrahierbarkeit einiger Metallionen mit Diäthylammoniumdiäthylthiocarbamidat-Chloroform und die Reextrahierbarkeit der in Chloroform gelösten Komplexe, J. Radioanal. Chem. 4 (1970) 1.
- (22) T. Kuroha et S. Shibuya, Backextraction of Metal Carbamates in Chloroform with Acid and Alkaline Solutions, Japan Analyst (Bunseki Kagaku) 21 (1972) 1505.
- (23) U.G. Koch et G.A. Koch-Dedic, Handbuch der Spurenanalyse, Teil 1, Zweite Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1974.

- (24) Y. Kusaka et al., Neutron Activation Analysis Using 1-Pyrrolidinecarbodithioate Extraction, Nippon Kagaku Kaishi 1975, No. 8, p. 1358.

- (25) A. Wytttenbach et S. Bajo, Investigation of the Substoichiometric Extraction of 14 Metals from Sulfuric, Hydrochloric, and Perchloric Acids with Zinc-Diethyldithiocarbamate by Radiometric Extractive Titration, Anal. Chem. 47 (1975) 2.

- (26) J. Kucera, Solvent Extraction Group Separation Scheme for Neutron Activation Analysis of Trace Elements in Biological Materials, Radiochem. Radioanal. Letters 24 (1976) 215.

- (27) A. Wytttenbach et S. Bajo, Extractions with Metals-Dithiocarbamates as Reagents, Anal. Chem. 47 (1975) 1813.

- (28) Référence (17), page 157.

- (29) S. Bajo, résultats non publiés.

- (30) W. Fischer et W. Harre, Bestimmung von Arsen und Germanium nach ihrer Abtrennung durch Verteilung, Angew. Chem. 66 (1954) 165.

- (31) O.G. Brink et al., Solvent Extraction Systems. I. As(III) and Ge(IV) in Hydrochloric Acid and As(III) in Hydriodic Acid with Several Solvents, J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 1303.

- (32) H.C. Beard et L.A. Lyerly, Separation of Arsenic from Antimony and Bismuth by Solvent Extraction, Anal. Chem. 33 (1961) 1781.

- (33) G. Charlot, Les réactions chimiques en solution (L'Analyse qualitative minérale), Sixième édition entièrement refon- due, Masson, Paris, 1969, page 323.

- (34) A. Elek, Use and Automation of Microelement Substoichio- metric Extraction of Metal Chelates in Activation Analysis, J. Radioanal. Chem 16 (1973) 165.

- (35) G. Tölg, Qualitativer Trennungsgang für Kationen durch Ausschütteln, Z. Anal. Chem. 190 (1962) 151.

- (36) H. Förster et K. Schwabe, Ein Kationentrennungsgang durch Lösungsmittlextraktion, Anal. Chim. Acta, 45 (1969) 511.

- (37) I.M. Kolthoff, R. Belcher, V.A. Stenger et G. Matsuyama, Volumetric Analysis, Vol. III, Interscience, New York, 1957, page 73.

- (38) E.M. Malkov, A.G. Fedoseeva et A.G. Stromberg, Determi- nation of Nanogram Amounts of Antimony and Bismuth by Amalgam Polarography with Accumulation after their Ex- traction Separation, J. Anal. Chem. USSR 25 (1970) 1499.

- (39) T. Kambara et al., Valency States of Radioactive Antimony in Hydrochloric Acid Solutions. Preparation and Stability of Antimony Tracer for Radioanalytical Use, J. Radioanal. Chem. 36 (1977) 87.

- (40) Référence (33), page 319.

- (41) A.T. Pilipenko et M.B. Kladnitskaya, The Use of Ascorbic Acid in Analysis (Review), Industrial Lab. (USSR) 32 (1966) 1.
- (42) L. Erdey et G. Svehla, Ascorbimetric Titrations, Akademiai Kiado, Budapest, 1973.