

Une solution stable du dithiol pour la prospection géochimique du tungstène,

par JACQUES JEDWAB (*).

Le dithiol ⁽¹⁾ est un réactif très sensible du molybdène, du tungstène et de l'étain, originellement introduit par CLARK [1] pour la détection qualitative de ce dernier élément. Il trouve son utilisation principale actuelle dans le dosage colorimétrique des deux premiers éléments dans divers matériaux naturels ou artificiels : c'est un réactif plus avantageux que le thiocyanate

(*) Texte remis le 23 avril 1958.

(1) Abréviation de Toluène 3 : 4-dithiol ou 1 : 2-dimercapto-4-méthylbenzène $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})_2$.

dans les cas où l'on recherche une plus grande sensibilité et une meilleure sélectivité (cf. le travail de MILLER [2] pour une étude plus approfondie du réactif et de ses possibilités, ainsi que la courte monographie publiée par JOHNSON [3]).

A l'heure actuelle, deux procédés de dosage du tungstène à l'usage de la géochimie par le dithiol ont été publiés et sont déjà utilisés par des laboratoires spécialisés : ce sont les procédés de JEFFERY [4] et de NORTH [5]. Ils sont assez similaires, mais dans leurs grandes lignes seulement. Nous renvoyons aux travaux originaux pour les détails analytiques. Mentionnons seulement que la méthode de JEFFERY est très rapide et celle de NORTH plus lente et délicate. Cette dernière semble cependant être la seule à avoir fait l'objet d'une étude critique approfondie, notamment en ce qui concerne l'interférence mutuelle et le dosage séparé de Mo et W.

Une observation commune à la plupart des auteurs qui ont travaillé avec le dithiol est sa grande instabilité en solution : il ne se conserve que quelques jours, même en frigorifique, et qu'il soit à base de soude diluée (JEFFERY) ou d'acétate d'iso-amyle (NORTH). Cette circonstance entraîne des pertes de temps et de réactif, surtout sensibles lorsqu'on doit analyser des petites séries d'échantillons.

Nous avons observé que l'acétone formait une solution assez stable avec le dithiol. Cette découverte nous a amené à étudier les propriétés analytiques d'une telle solution, car elle présenterait, au cas où elles auraient été satisfaisantes, des qualités supplémentaires : miscibilité parfaite à l'eau et aux acides, évaporation aisée du solvant et solution immédiate avec le dithiol.

Afin d'apprécier les qualités analytiques d'une solution acétonique de dithiol, nous avons procédé aux essais décrits plus loin, en suivant le procédé ci-dessous :

— Mettre 1 cc de solution dans un tube pyrex de 30 cc.

— Ajouter 5 cc HCl 8 N, trois gouttes de $TiCl_3$ (solution à 15 %). Agiter.

— Ajouter 1 cc de dithiol (1 % dans la soude 0,1 N ou dans l'acétone). Agiter. Laisser reposer 5 min. Mettre au bain-marie bouillant pendant 10 min. Refroidir à l'eau courante.

— Ajouter 5 cc d'acétate d'iso-amyle, boucher, secouer pendant 15 sec. Laisser les phases se séparer.

— Mettre la phase organique dans une cellule colorimétrique de 1 cm, et mesurer l'intensité du complexe W-dithiol au spectrophotomètre à 640 m μ , avec filtre rouge.

I. — RÉACTIVITÉ DE LA SOLUTION ACÉTONIQUE.

Des dosages de tungstène (solution étalon à 25 γ /cc) ont été faits parallèlement avec des solutions de dithiol fraîchement préparées, sodique et acétonique. On a pu observer que la solution acétonique avait une réactivité légèrement inférieure, se traduisant par une coloration moins intense. L'influence des ions Na n'a pas été étudiée.

II. — REPRODUCTIBILITÉ DES DOSAGES PAR SOLUTION ACÉTONIQUE.

Plusieurs séries de dosages faits à des moments différents ont montré que l'erreur quadratique moyenne est de ± 6 %. (Dosages de solutions étalon contenant 25 γ .)

III. — RÉACTIVITÉ DE LA SOLUTION ACÉTONIQUE APRÈS VIEILLISSEMENT.

La solution acétonique utilisée dans les essais I, II et III a été laissée en flacon de polyéthylène blanc-translucide, à bouchon vissant, à la température du laboratoire (16-20°) pendant 7 semaines. Des dosages faits avec cette solution ont montré une diminution de la réactivité de ± 45 % par rapport à des dosages faits avec une solution fraîche. (Dosages de solutions étalon contenant 25 γ .)

IV. — VÉRIFICATION DE LA LOI DE BEER.

Des solutions étalon contenant 5, 10, 25, 37,5, 50 et 100 γ de W ont été analysées; les intensités mesurées au spectrophotomètre et portées en abaque forment une droite dans le domaine de concentrations allant de 10 à 50 γ . Les intensités supérieures à cette dernière concentration peuvent être mesurées après dilution avec de l'acétate. A 1 γ , on obtient une coloration visible à l'œil, mais en-deçà de la sensibilité de l'appareil.

V. — TAUX D'EXTRACTION DU TUNGSTÈNE.

Une solution dont on avait extrait lors d'une première opération un total de 150 γ de W a été retraitée. On a pu y déterminer 5 γ de W, soit 3,33 % de la quantité initialement présente.

VI. — ANALYSE DE SOLS CONTENANT DU TUNGSTÈNE.

Nous devons à l'obligeance de M. NORTH (Teddington-CRL) et de M. BÉGUINOT (Paris-BRGM) d'avoir pu disposer d'échantillons de sols contenant naturellement des traces de tungstène. Les échantillons de M. NORTH sont ceux-là mêmes qui ont servi de contrôle pour la méthode développée par lui [5]. Les échantillons de M. BÉGUINOT étaient surtout intéressants par leurs fortes teneurs en W.

Nous avons analysé les échantillons dont nous disposions suivant le procédé décrit ci-dessous avec une solution acétonique de dithiol âgée de trois semaines. On remarquera que l'on n'a pas tenu compte d'une interférence possible du molybdène.

— Attaquer 0,2 g de sol, tamisé à 80 mesh et porphyrisé, dans un creuset de nickel avec 8-10 pastilles de NaOH, au bec Bunsen (jusqu'au rouge). Laisser refroidir. Ajouter 5 cc d'eau et laisser digérer pendant 1 heure, en agitant avec une tige de verre et en chauffant légèrement.

— Mettre 1 cc HCl conc. dans un tube pyrex de 30 cc. Verser quantitativement la solution du creuset dans le tube. Agiter. Dissoudre ce qui reste dans le creuset avec HCl dilué 2/1 d'eau. Rincer avec peu d'eau. Boucher le tube et secouer fortement. S'il reste des flocons de silice, ajouter de l'acide. Le NaCl qui précipite parfois ne gêne pas.

— Ajouter 3 à 5 gouttes de $TiCl_3$ (jusqu'à disparition de la couleur jaune du $FeCl_3$ et persistance de la couleur rose). Agiter.

— Ajouter 1 cc de dithiol (1 % dans l'acétone), secouer, laisser reposer pendant 5 min. Porter au bain-marie bouillant pendant 10 min. Refroidir à l'eau courante.

— Ajouter 5 cc d'acétate d'iso-amyle, boucher, secouer pendant 15 sec. Séparer les phases au moyen d'une ampoule à décanter de 100 cc. Si la séparation est imparfaite (formation d'une émulsion avec la silice ?), soustraire le maximum de phase aqueuse, ajouter 1 cc HCl conc. et secouer doucement.

— Mesurer l'intensité du complexe comme précédemment. Si la concentration dépasse 50 γ , diluer une partie aliquote de l'extrait avec de l'acétate.

Les résultats de ces analyses ont montré une concordance satisfaisante avec ceux trouvés par les analystes cités. La dispersion des résultats est évidemment beaucoup plus forte que dans l'analyse de solutions pures, probablement en raison du caractère discontinu de la distribution du tungstène dans les sols.

ADAPTATION DE LA MÉTHODE AUX DOSAGES SUR LE TERRAIN.

Il y a peu de modification à apporter au procédé décrit ci-dessus pour le rendre utilisable dans les conditions du travail en campagne : la mesure photométrique sera remplacée par une estimation visuelle, avec comparaison à une échelle étalon.

La principale difficulté que nous avons rencontrée, et qui n'est pas inhérente à la méthode décrite ici, provient de l'émulsion de silice et d'acétate qui se forme lors de l'analyse de certains types de sols. Cette émulsion rend impossible toute appréciation de couleur. Lorsque l'on a affaire à de tels sols, il est recommandé de porter la solution d'attaque à un volume connu, avec de l'acide dilué 2/1, prélever une partie aliquote, ajouter 5 fois plus d'acide, et procéder alors à l'addition du réducteur, du dithiol, etc. Le complexe sera extrait avec une petite quantité d'acétate (0,5 ou 1 cc), afin de conserver sa sensibilité à la méthode.

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES,
CENTRE DE GÉOCHIMIE APPLIQUÉE.

BIBLIOGRAPHIE.

1. CLARK, R. E. D., The detection and colorimetric determination of tin by means of substituted 1 : -dimercaptobenzenes. A specific reagent for tin. (*Analyst.*, 1936, 61, pp. 242-245.)
2. MILLER, C. C., Toluene-3 : 4-dithiol as a selective reagent for Tungsten. The detection of Tungsten, especially in Molybdenum and Rhenium compounds, and in ferrous alloys. (*Ibid.*, 1944, 69, pp. 109-112.)
3. JOHNSON, W. C. (Editor), Organic reagents for metals and other reagent monographs. (Hopkin & Williams Ltd., 1955, vol. I, pp. 73-77.)

4. JEFFERY, P. G., A field method for the determination of tungsten and molybdenum in rocks, soils and plant ash. (*Records of the Geol. Surv., Uganda*, 1953, pp. 75-79.)
 5. NORTH, A. A., Geochemical field methods for the determination of tungsten and molybdenum in soils. (*Analyst*, 1956, 81, pp. 660-668.)
-