

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

CEA - R 3023

**REDUCTION ELECTROLYTIQUE
DU PROTACTINIUM PENTAVALENT**

par

Claude MUSIKAS

Rapport CEA - R 3023

CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES
DE FONTENAY-AUX-ROSES

CEA-R 3023 - MUSIKAS Claude

REDUCTION ELECTROLYTIQUE DU PROTACTINIUM PENTAVALENT

Sommaire. - La réduction du protactinium pentavalent en protactinium tétravalent, dans des solutions sulfuriques et chlorhydriques a été réalisée à l'échelle du milligramme, par électrolyse, dans une cellule à compartiments séparés. Aucun indice ne permet de penser que le protactinium puisse exister dans ces solutions à l'état trivalent. De plus les polarogrammes tracés en milieu fluorhydrique ne font apparaître qu'une seule vague de réduction.

Le principe d'une méthode volumétrique de dosage du protactinium est donné.

1966

33 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 3023 - MUSIKAS Claude

THE ELECTROREDUCTION OF PROTACTINIUM PENTAVALENT

Summary. - The reduction of pentavalent protactinium to tetravalent protactinium, in sulfuric and hydrochloric media, on a milligram scale has been made by electrolysis in a separated compartments cell. No indication allows to think that protactinium may exist at the trivalent state in these solutions. Besides polarogramms in fluoride solutions show only one reduction wave.

The principle of a volumetric method for the titration of protactinium is given

1966

33 p

Commissariat à l'Energie Atomique France

Département de Chimie
Services de Chimie des Combustibles Irradiés
Section d'Etudes Chimiques et Radioactives

REDUCTION ELECTROLYTIQUE DU PROTACTINIUM PENTAVALENT

par

Claude MUSIKAS

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier: Monsieur André Chesné, chef de la section d'études chimiques radioactives, pour les conseils qu'il m'a donnés, Monsieur Raymond Pottier, ingénieur à la S.E.C.R., qui a effectué les spectrographies α et γ , et Monsieur Edouard Magne pour la réalisation des appareils en verre.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
I - INTRODUCTION	1
II - PARTIE EXPERIMENTALE	4
1°/ Préparation des réactifs	4
2°/ Description des appareils.	6
3°/ Electrolyse et polarographie	6
4°/ Dosage du protactinium	7
III - RESULTATS.	8
IV - DISCUSSION	12
V - CONCLUSION	16
VI - BIBLIOGRAPHIE.	17

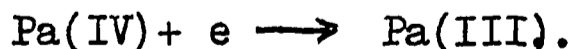
I - INTRODUCTION

Un composé de formule PaH_3 a été préparé à l'état solide. Il a la même structure cristalline que UH_3 . [1]

Plusieurs auteurs ont pensé que le protactinium pouvait exister en solution aqueuse à la valence III.

R.E. ELSON a effectué la polarographie de Pa(V) en milieu oxalique, en utilisant des solutions de concentration $5 \cdot 10^{-4}$ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M en Pa, 0,1 à 1,5 M en oxalate et de pH 2,5 à 11,6. [2]. Il a obtenu des polarogrammes à deux vagues cathodiques et a suggéré que la seconde était due à la réduction de Pa(IV) en Pa(III).

C. FERREIRA de MIRANDA et A.G. MADDOCK ont fait une étude détaillée de la polarographie du protactinium(V). [3]. En milieu fluorhydrique ils ont obtenu deux vagues de réduction. Par contre, en milieu sulfurique une seule vague cathodique a été observée; mais près de la vague de réduction des ions H^+ , ces auteurs ont remarqué une irrégularité de la courbe intensité-potentiel. Ils ont pensé que la deuxième vague en milieu fluorhydrique et l'irrégularité du polarogramme en milieu sulfurique étaient dues à la réaction:



Néanmoins ils ont émis des réserves en suggérant que les phénomènes constatés pouvaient être dûs à une vague catalytique de réduction des ions H^+ , à la présence d'une impureté ou à

la réduction d'un deuxième complexe fluorhydrique en équilibre lent avec le premier. En milieu oxalique de Miranda et Maddock n'ont pas retrouvé la deuxième vague de réduction rapportée par Elson. La polarographie de Pa(V) ne permet pas de conclure que Pa(III) existe en solution aqueuse.

Nous avons pensé mettre en évidence cet état de valence en dosant par un réactif oxydant les valences du protactinium formées au cours de la réduction de Pa(V). Jusqu'à maintenant les réductions de Pa V en solution aqueuse ont été effectuées par des agents chimiques : chrome II, titane III, amalgame de zinc, colonne de Jones. Toutes ces réductions ont conduit à la formation de protactinium(IV) avec des rendements variés. [4] [5]. La réduction par électrolyse dans une cellule à compartiments séparés permet de ne pas introduire d'impuretés dans les solutions et de ne pas limiter la réduction du Pa(V) au pouvoir réducteur des réactifs chimiques.

Nous avons effectué la polarographie des solutions avant et après électrolyse, l'apparition de plusieurs vagues anodiques dans les polarogrammes des solutions réduites pouvant montrer l'existence de plusieurs formes oxydables. Pour doser le protactinium réduit, nous avons utilisé une solution titrée de chlorure ferrique. La réduction du Pa(V) en milieu chlorhydrique pouvait conduire au Pa(III) car les complexes chlorhydriques des valences IV des actinides sont faibles. La réduction $\text{Pa(IV)} + e \longrightarrow \text{Pa(III)}$ devrait donc être plus aisée dans ce milieu. A la suite des résultats négatifs enregistrés en milieu HCl, nous avons repris les essais en solution sulfurique. Dans ce milieu, Pa(V) est soluble à acidité plus faible qu'en milieu chlorhydrique. Lors de l'électrolyse, la cathode pourra donc atteindre des potentiels négatifs plus élevés.

En milieu fluorhydrique nous avons essayé de retrouver les deux vagues cathodiques des polarogrammes de Pa(V) déjà rapportés. [3].

II - PARTIE EXPERIMENTALE

1°/ Préparation des réactifs.

a) Solutions de ^{231}Pa .

Le protactinium utilisé a été purifié à Windscale et Harwell et livré sous forme d'oxyde Pa_2O_5 [6]. Des analyses [7] ont montré que ce lot contenait 4 % de niobium; aussi nous avons procédé à deux traitements de purification complémentaires.

- Séparation des descendants du ^{231}Pa -

La séparation des descendants du ^{231}Pa a été réalisée par extraction du protactinium dans le chlorhydrate de trilaurylammonium en solution dans le xylène [8]. Pour cela nous avons dissous environ 50 mg de Pa_2O_5 dans 50 cm³ d'un mélange acide chlorhydrique 8 N, acide fluorhydrique 0,05 N. Après avoir rendu la solution 0,4 M en Al^{3+} , le Pa a été extrait dans un égal volume de TLA-HCl, à 20 % dans le xylène; puis réextrait par HCl 8 N, HF 0,5 N. Après une nouvelle extraction, le Pa a été finalement réextrait dans le milieu HCl 4 N, HF 0,5 M. Nous avons vérifié la pureté radiochimique du ^{231}Pa par spectrographie α . (fig. 1)

Un essai effectué sur une aliquote contenant du ^{95}Nb a montré que ce traitement ne permettait pas de séparer le niobium.

- Séparation du niobium -

Le niobium reste dans le surnageant lorsqu'on précipite le peroxyde de protactinium. [9]. Les conditions de précipitation quantitative du peroxyde de protactinium ont été décrites [10]. Elles conduisent au mode opératoire suivant:

Evaporer à fumées blanches la solution HCl-HF de protactinium, additionnée d'acide sulfurique et de cinquante microcuries de ^{95}Nb sans entraîneur. Celui que nous avons utilisé a été préparé par le Département des Radioéléments de Saclay.

Dissoudre le résidu dans de l'acide sulfurique 6 N et ajouter de l'eau oxygénée de façon à obtenir une solution 9 M en H_2O_2 et 0,6 N en H_2SO_4 .

Laisser mûrir le précipité pendant 12 h, puis retirer le surnageant.

Effectuer une seconde précipitation.

L'émission γ à 0,75 MeV du ^{95}Nb a été utilisée pour suivre le comportement du niobium.

A chaque précipitation, environ 90 % du niobium présent restaient dans le surnageant.

Le même traitement effectué sur une aliquote de protactinium en présence de ses descendants, a montré que cette double précipitation ne permettait de séparer que 60 % de l'activité α due aux descendants de ^{231}Pa .

- Obtention des différents milieux -

Après lavage à l'eau du précipité de peroxyde, nous avons dissous le protactinium dans le milieu désiré.

b) Réactifs.

Tous les réactifs utilisés étaient de marque Prolabo, qualité R.P.

2°/ Appareils.

Un ensemble pour électrolyse et dosage du protactinium réduit.

L'ensemble cuve d'électrolyse et cellule de dosage est schématisé fig. 2. Les compartiments anodiques et cathodiques de la cellule d'électrolyse sont séparés par une pastille de verre fritté. La cathode est constituée par une toile d'argent amalgamé. Les électrodes de référence sont du type Ag/AgCl/KCl saturé.

Ont été également utilisés :

Un potentiostat PRT 2000 Taccusel comme source de courant continu.

Un polarographe E 261 Metrohm à enregistrement de courbes automatique pour la polarographie et la mesure des intensités en ampèrométrie à potentiel imposé.

Un millivoltmètre électronique TS 6 Taccusel pour la mesure des potentiels d'électrode.

3°/ Electrolyse et polarographie.

La solution du protactinium a été introduite dans l'appareil d'électrolyse. Après avoir fait barboter de l'azote pendant quinze minutes, nous avons enregistré les polarogrammes des solutions et électrolysé pendant des temps variables à différence de potentiel constante. Nous avons réglé la tension afin d'obtenir un dégagement gazeux à la cathode.

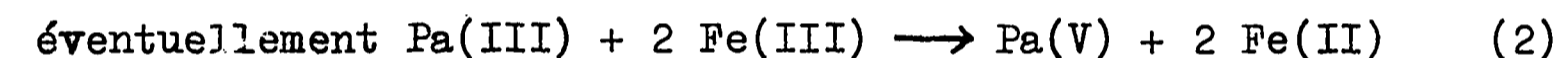
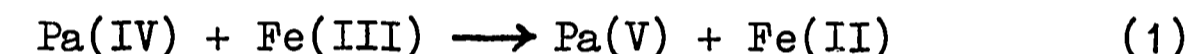
Au cours de l'électrolyse, le courant n'a pratiquement pas varié. Avant le transfert des solutions réduites dans la cellule de dosage nous avons fait un balayage d'azote pendant deux heures afin de purger d'air le récipient. De même la solution titrante de fer III a été désoxygénée avant utilisation.

Toutes les opérations ont été effectuées à la température du laboratoire.

4°/ Dosage du protactinium par le fer III.

Nous avons dosé le protactinium réduit, par volumétrie, avec du chlorure ferrique titré. [11]

Les réactions s'écrivent :



Le potentiel normal apparent du couple Pa(IV)/Pa(V) est d'environ -0,1 V. par rapport à l'électrode normale à hydrogène [12] [13]. Le potentiel du système Fe²⁺/Fe³⁺ est de +0,74 V. A priori, Fe³⁺ est suffisamment oxydant pour que les réactions (1) et (2) soient rapides et quantitatives.

Pour déterminer le point équivalent nous avons utilisé trois méthodes indicatrices :

- Potentiométrie à courant nul.
- Potentiométrie à courant imposé.
- Ampèrométrie à potentiel imposé.

Les schémas des montages utilisés sont représentés fig. 3.

Dans tous les cas l'électrode indicatrice était en platine et l'électrode de référence du type Ag/AgCl/KCl saturé.

III - RESULTATS

1°/ Essais en milieu chlorhydrique.

Nous avons électrolysé une solution $1,2 \cdot 10^{-3}$ M en protactinium et 8 N en HCl. Le courant était sensiblement constant et égal à 100 mA. L'électrolyte du compartiment anodique était HCl 8 N.

Le polarogramme de la solution initiale est représenté fig. 4 A, celui de la solution après 60 h. d'électrolyse fig. 4 B.

Après 60 h. d'électrolyse l'acidité était de 6,0 N.

La solution initiale, qui était trouble, sans doute à cause d'un début de précipitation du protactinium V, s'est éclaircie après 4 heures d'électrolyse.

Le protactinium réduit a été dosé par du FeCl_3 , comme il a été décrit précédemment. Comme méthode indicatrice nous avons utilisé la potentiométrie à courant nul et l'ampérométrie à potentiel imposé. Pour l'ampérométrie, nous avons imposé à l'électrode indicatrice un potentiel de +0,200 V. par rapport à l'électrode Ag/AgCl. Les courbes de titrage obtenues sont représentées fig. 5.

Les deux méthodes indicatrices donnent des résultats semblables. Nous avons calculé la quantité de Pa dosée par

mesure du volume de la solution et comptage α ; correction faite de l'activité α des descendants. Celle-ci a été évaluée par spectrographie α à 3 % de l'activité totale. Il nous a fallu $3,55 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de fer III pour doser $3,65 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de protactinium.

Une autre expérience a montré que cinq heures d'électrolyse sont suffisantes pour réduire le protactinium à la valence IV. Les conditions opératoires étaient les mêmes que précédemment, sauf l'intensité qui était plus faible (50 mA). Dans ce cas $3,85 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de fer III ont été nécessaires pour doser $3,87 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de Pa réduit.

Au cours d'un autre essai nous avons étudié l'influence de l'acidité sur les polarogrammes des solutions réduites. Les courbes obtenues après cinquante heures d'électrolyse sont représentées fig. 6. La quantité d'ions Cl^- était maintenue constante et égale à 5,9 M. Une vague anodique est apparue à partir de 1,2 N HCl et un trouble a été constaté à partir de 0,1 N. L'auto-oxydation du Pa réduit en solution 0,02 N HCl a été mise en évidence par l'apparition de la couleur jaune des complexes ferrichlorhydriques dès l'addition d'une goutte de chlorure ferrique.

On peut constater sur la fig. 6 que la hauteur des vagues anodiques diminue avec l'acidité et que les potentiels de demi-vague se déplacent dans le sens négatif.

2°/ Essais en milieu sulfurique.

Pendant cinq heures et avec un courant de 50 mA nous avons électrolysé une solution de protactinium $1,35 \cdot 10^{-3}$ M et H_2SO_4 1 N. Les polarogrammes des solutions

avant et après passage du courant sont rapportés fig. 7 A et 7 B. Le potentiel de demi-onde de la vague cathodique est de -0,568 V par rapport à l'électrode Ag/AgCl. Celui de la vague anodique est de -0,120 V. Vingt heures d'électrolyse supplémentaires n'ont pas modifié le polarogramme de la solution réduite.

Comme en milieu HCl, nous avons effectué le dosage du protactinium réduit en l'oxydant par du fer III. Nous avons utilisé deux méthodes indicatrices pour la détermination du point équivalent du titrage : la potentiométrie à courant imposé avec une électrode de platine indicatrice, et l'ampèrométrie à potentiel imposé.

Pour la potentiométrie un courant de + 5 μ A a été choisi. Le montage est représenté fig. 3. Nous avons utilisé une résistance étalon de 10^5 ohms et imposé au point E.S. un potentiel de +0,5 V. par rapport au point C. Le choix de la potentiométrie à courant imposé a été fait parce que, à courant nul, l'électrode de platine n'atteignait son potentiel d'équilibre que très lentement.

Afin de confirmer les indications de la potentiométrie, l'ampèrométrie à potentiel imposé a été utilisée. Le potentiel de l'électrode de platine était fixé à -0,2 V. par rapport à l'électrode Ag/AgCl. La détermination des points équivalents à partir des courbes potentiométriques et ampèrométriques conduit à des résultats identiques (fig. 8), $3,74 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de fer III ont été nécessaires pour doser $3,80 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de protactinium réduit.

Un deuxième essai effectué en milieu H_2SO_4 1,8 N a donné des résultats identiques bien que l'électrolyse avec un courant de 50 mA n'ait été effectuée que pendant deux heures.

Dans ce cas il a fallu $4,2 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de fer III pour doser $4,08 \cdot 10^{-2}$ milliéquivalents de Pa réduit.

Les résultats des dosages de Pa réduit ainsi que les écarts sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I

Milieu	Pa dosé en milliéquivalents	Fer III consommé milliéquivalents	Ecart (%)
HCl 6,0 N	$3,65 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$	- 2,8
HCl 8,0 N	$3,87 \cdot 10^{-2}$	$3,85 \cdot 10^{-2}$	- 0,5
H_2SO_4 1,0 N	$3,80 \cdot 10^{-2}$	$3,74 \cdot 10^{-2}$	- 1,6
H_2SO_4 1,8 N	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	+ 2,0

3°/ Essais en milieu fluorhydrique.

En milieu NH_4F 5 M à pH 7,2 nous avons enregistré les polarogrammes de solutions $2 \cdot 10^{-4}$ M à $2 \cdot 10^{-3}$ M en Pa(V).

Il n'apparaît qu'une seule vague cathodique avant la vague de réduction de l'eau (fig. 9). Le potentiel de demi-onde est -1,19 V par rapport à l'électrode Ag/AgCl/KCl saturé.

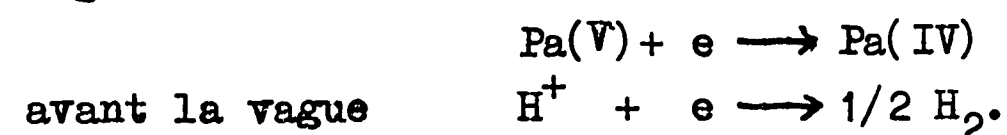
L'addition de gélatine à 0,01 % fraîchement préparée n'a pas modifié l'allure des polarogrammes.

IV - DISCUSSION

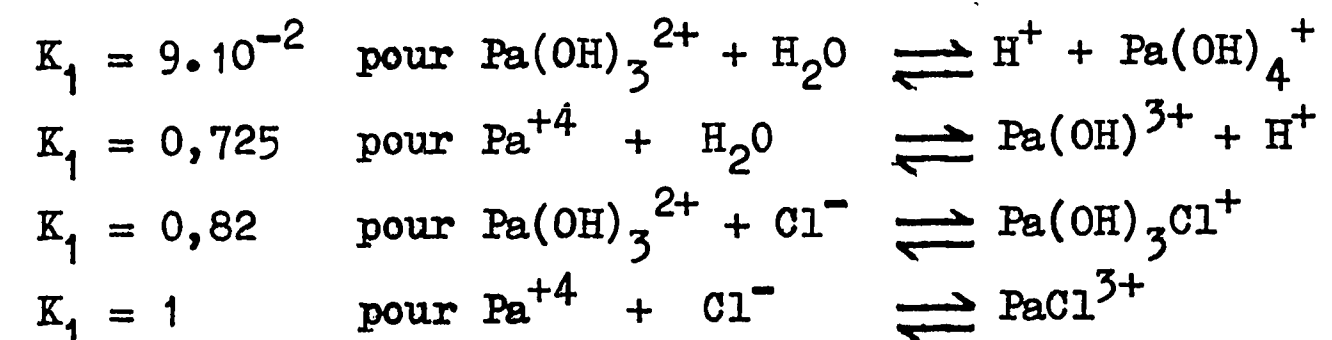
1°/ Milieu chlorhydrique.

a) Polarographie.

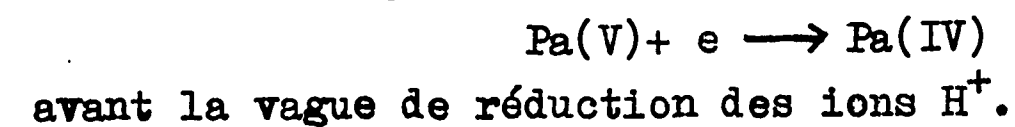
En milieu chlorhydrique nous n'avons pas trouvé de vague de réduction



Récemment les constantes de dissociation des complexes chlorhydriques et celles d'hydrolyse du protactinium aux valences V et IV ont été mesurées [14]. On a trouvé :



Cette étude montre qu'en milieu HCl 6N, l'ion $\text{Pa(OH)}_3\text{Cl}^+$ est réductible à l'état PaCl_3^+ . Au cours de la réduction il y a échange de plusieurs atomes d'oxygène. En général de tels systèmes sont lents, ce qui explique l'absence de la vague



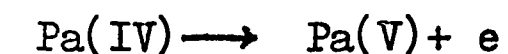
Pour les fortes acidités, les polarogrammes des solutions électrolysées ne comportent pas de vague anodique. En milieu HCl 1N le potentiel normal apparent du couple Pa(V)/Pa(IV) est d'environ -0,1 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. [12]. Mais le système Pa(V)/Pa(IV) étant lent, il faut s'attendre à trouver la vague anodique à des potentiels positifs plus élevés que celui de l'oxydation



La courbe ampèrométrique de la fig. 5 obtenue en milieu HCl 6N, avec une électrode indicatrice de platine, confirme cette hypothèse.

Lorsque l'acidité diminue une vague anodique apparaît dans les polarogrammes des solutions réduites. (fig. 6)

Cette vague est attribuée à la réaction



car lorsque l'acidité diminue, le potentiel normal apparent du couple Pa(V)/Pa(IV) diminue à cause de l'hydrolyse de Pa(V).

b) Dosage du protactinium réduit.

Le dosage de la solution électrolysée montre qu'un seul atome de fer III est consommé par atome de protactinium réduit. L'allure des polarogrammes des solutions après électrolyse ne laisse apparaître aucun indice de l'existence du protactinium III en solution chlorhydrique.

A priori, les écarts observés entre le nombre de milliéquivalents de fer consommés et de protactinium dosés peuvent être attribués à :

- Une réoxydation partielle du Pa(IV) par le solvant ou l'oxygène de l'air. Des études [12] [15] sur la stabilité des solutions de protactinium(IV) en présence d'air ou en atmosphère inerte laissent supposer qu'au cours du dosage le protactinium est seulement réoxydé par le fer(III).

- Une oxydation lente du protactinium(IV) par le fer(III). Ceci n'est pas vérifié car les variations presque instantanées des intensités et des potentiels à l'électrode indicatrice prouvent que la réaction est rapide.

- Une réduction incomplète du protactinium(V). Bien que l'on ne puisse écarter cette hypothèse, on ne peut pas attribuer les écarts mesurés à une réduction incomplète du Pa; les erreurs introduites par les méthodes d'analyse utilisées (comptage et spectrographie α , volumétrie) étant supérieures à ces écarts. La vérification précise du rendement de la réduction ne sera possible que lorsqu'on disposera d'une solution étalon de protactinium dont le titre sera déterminé grâce à une méthode plus précise que le comptage.

2°/ Milieu sulfurique.

a) Polarographie.

Les polarogrammes des solutions sulfuriques de Pa(V) ne présentent qu'une seule vague cathodique. L'irrégularité de la courbe intensité-potentiel au voisinage de la vague de réduction des ions H^+ mentionnée dans [3] n'a pas été retrouvée. En outre le potentiel de demi-vague mesuré est différent. Ceci est sans doute dû aux différences de concentrations en ions SO_4^{--} et H^+ utilisées, Pa(V) et Pa(IV) formant

des complexes sulfuriques [14]. De plus, la différence entre les potentiels de demi-onde des vagues anodique et cathodique montre que le système Pa(IV)/Pa(V) est irréversible dans ce milieu. L'existence d'une vague anodique dans le polarogramme de la solution réduite prouve que la vague observée dans le polarogramme de la solution initiale est bien due à la réduction du protactinium(V).

b) Dosage du protactinium réduit.

Le dosage du Pa réduit par le fer III en milieu sulfurique conduit aux mêmes conclusions qu'en milieu chlorhydrique.

Cependant nous avons constaté une réduction de Pa(V), plus rapide, en solution sulfurique. Les courbes polarographiques font penser que cela est dû à une irréversibilité moins grande du couple Pa(V)/Pa(IV) dans ce milieu.

Par contre, le système Fe^{+2}/Fe^{+3} semble moins rapide qu'en solution chlorhydrique et nous avons dû utiliser la potentiométrie à courant anodique imposée comme méthode indicatrice du point équivalent du dosage.

3°/ Milieu fluorhydrique.

Tous les polarogrammes des solutions de Pa(V) enregistrés en milieu fluorhydrique ne présentent qu'une seule vague cathodique. Bien qu'utilisant des conditions semblables aux nôtres, les auteurs de la publication [3] ont obtenu deux vagues. La différence est peut-être due à la présence d'impuretés ? Par contre, nous trouvons, aux erreurs d'appréciation près, des potentiels de demi-onde identiques pour la première vague. Pour des concentrations en Pa égales, les courants limites de diffusion rapportés ne diffèrent pas des nôtres de plus de 8 %.

V - CONCLUSION

Au cours de ces essais nous n'avons pu mettre en évidence l'existence du protactinium III en solution aqueuse. Dans tous les milieux utilisés la réduction du protactinium a été limitée par la réduction du solvant. Il serait souhaitable d'effectuer les mêmes expériences dans des solvants moins réductibles. Pour cela il faudrait solubiliser un sel de protactinium (IV) ou (V) dans un solvant organique peu réductible et suffisamment conducteur. On pourrait également effectuer des électrolyses en milieu sels fondus.

Par contre nous avons montré qu'à la précision des analyses près, la réduction électrolytique du protactinium à la valence IV est totale. La vérification précise de ce résultat n'a pas été possible faute de solution étalon de Pa. Grâce aux travaux exposés au dernier congrès sur la physico-chimie du protactinium, nous pensons pouvoir préparer cette solution.

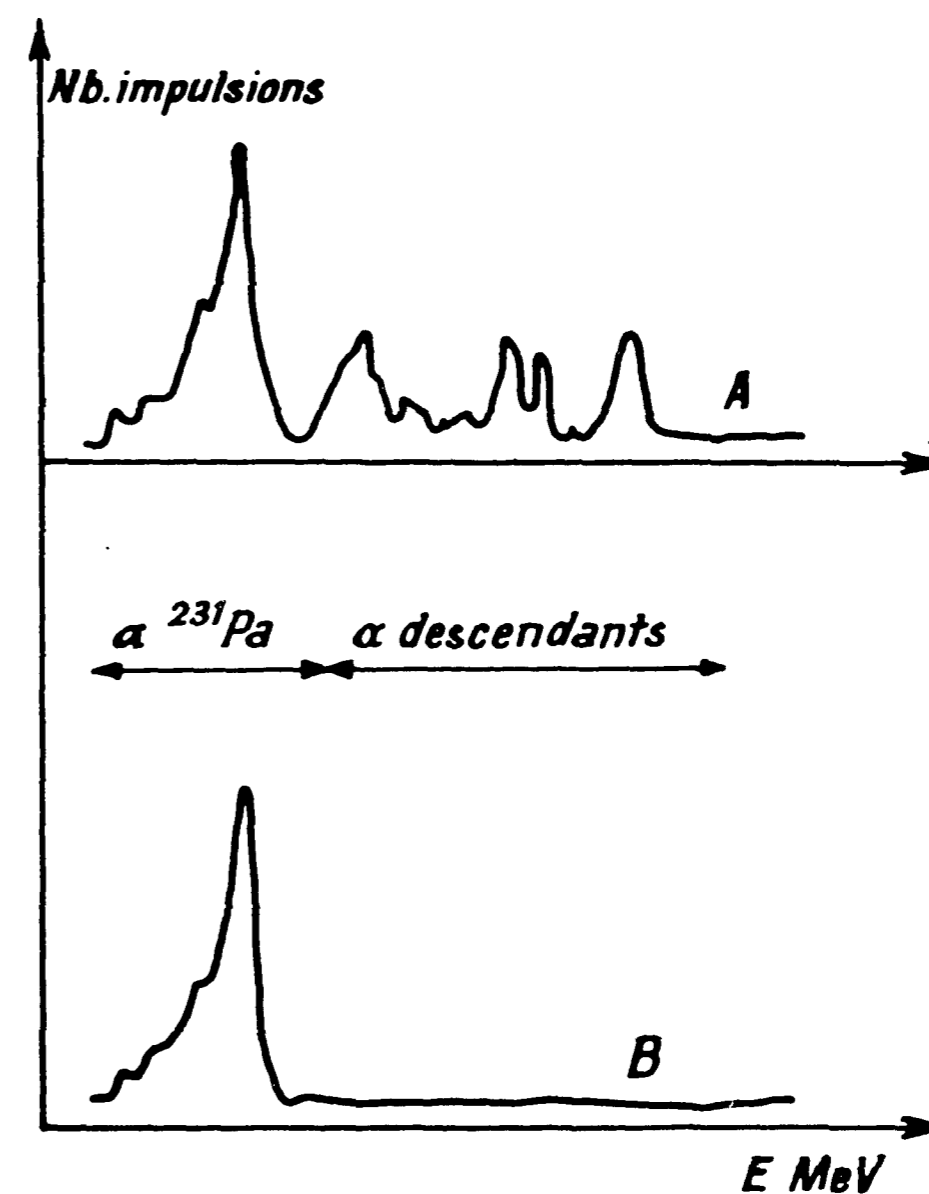
A ce congrès, le manque de méthodes d'analyses du Pa a été déploré. Cette étude a montré que la réduction électrolytique du Pa(V) en Pa(IV) pourra fournir, sous réserve de vérifications, une méthode de dosage du protactinium.

VI - BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.A. SELLERS, S.M. FRIED, R.E. ELSON and W.H. ZACHARIASEN -
J. Amer. Chem. Soc. 76, 5925 (1954)
- [2] R.E. ELSON - Protactinium section - The Actinide elements - Edited by J.J. Katz, G.T. Seaborg and W.M. Manning. Chap. 5 NNES Div IV vol 14 A Mac Graw Hill. New York. 1954
- [3] C. FERREIRA de MIRANDA and A.G. MADDOCK -
J. Inorg. Nuclear Chemistry. 1962, vol. 24, p. 1623
- [4] G. BOUSSIÈRES et M. HAISSINSKY
J. Chem. Soc. 1949 (Suppl. Issue n° 2) 256
- [5] M. HAISSINSKY et G. BOUSSIÈRES
Bulletin de la Société Chimique de France, 1951, 18, 146
- [6] N. JACKSON, F.J.G. ROGERS and G. SHORT
AERE R 33 11 (1960)
- [7] A.J. WALTER
J. Inorg. Nuclear Chem. 1963, vol. 25, p. 1301
- [8] Ph. GUILLOT - Rapport du Département Chimie SCCI 8 -
Février 1965.
Communication au colloque national du CNRS sur la Physico-Chimie du Pa. Orsay. Juillet 1965
- [9] A. GOBLE, J. GOLDEN, A.G. MADDOCK and D.J. TOMS
Progress in Nuclear Energy Series. 3 1959 Vol. II
p. 86 - Pergamon Press. London 1958.
- [10] T. STCHOZKOY et R. MUXART
Bull. Soc. Chimique de France. 1962. 2176

- [11] G. CHARLOT -
Les méthodes de la chimie analytique. Analyse
quantitative minérale - Masson et Cie. 1961. p. 732
- [12] S. FRIED and J.C. HINDMAN
J.J. Am. Chem. Soc. 76, 4863, 1954
- [13] M. HAISSINSKY et E. PLUCHET
J. Chim. Phys. 1962, 59, 608
- [14] R. GUILLAUMONT - Communication au colloque interna-
tional du CNRS sur la Physico-chimie du Pa.
Orsay. Juillet 1965
- [15] R. GUILLAUMONT, R. MUXART, G. BOUSSIÈRES et
M. HAISSINSKY -
J. Chimie Physique, 1960, 57, 1019

Manuscrit reçu le 26 avril 1966

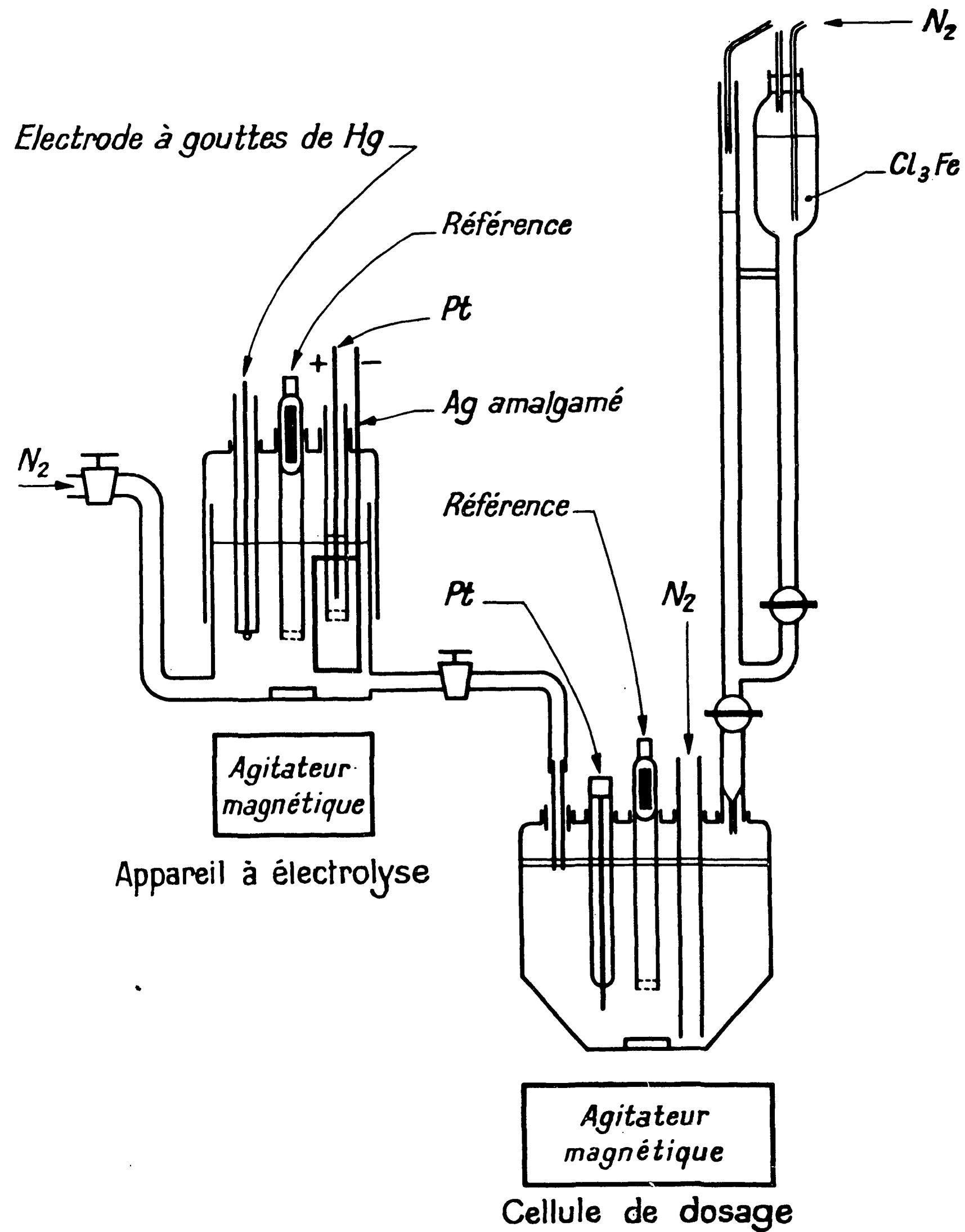


- Figure 1 -

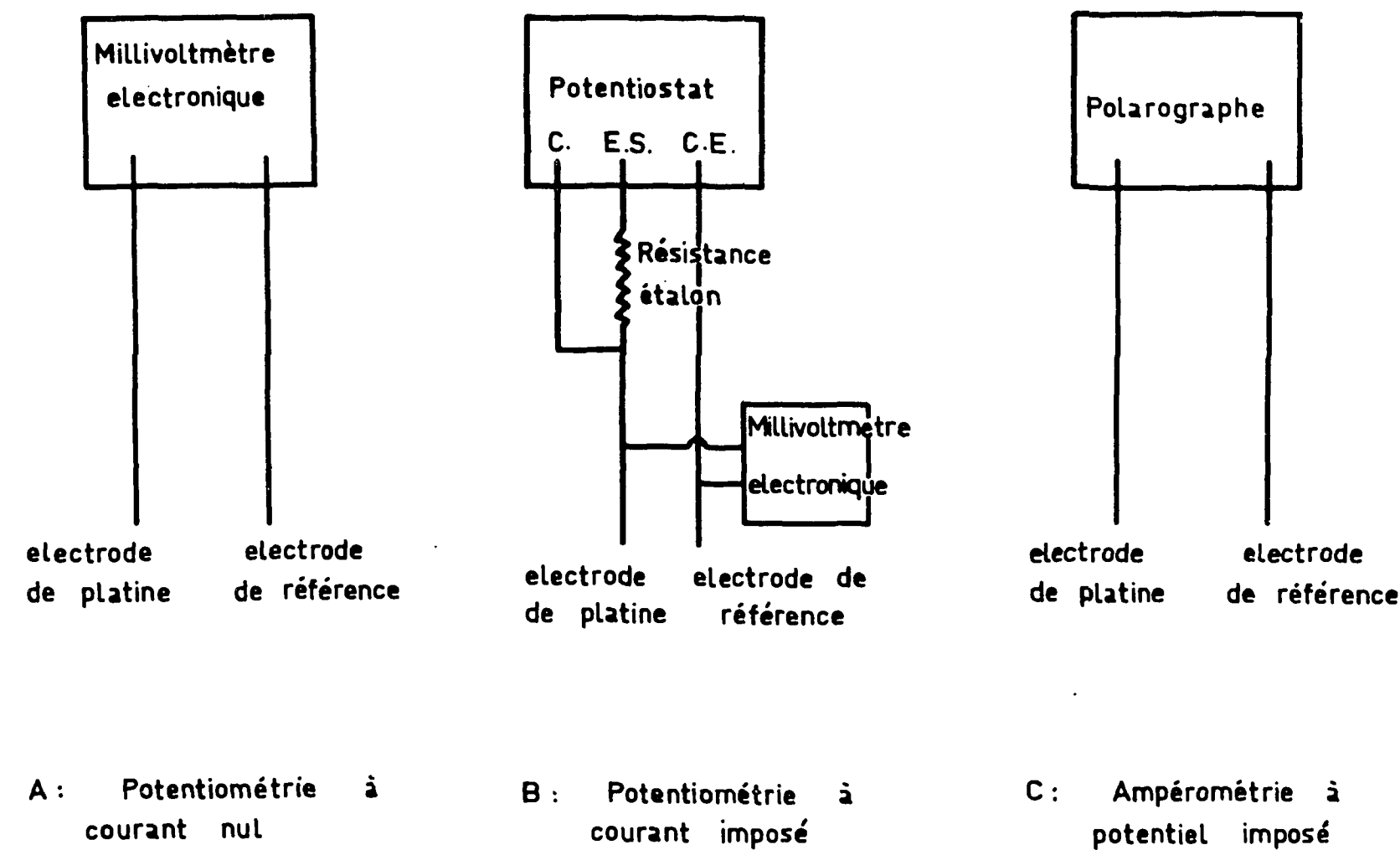
Spectres α du ^{231}Pa :

A : avant traitement à la T. L. A.

B : après traitement à la T. L. A.

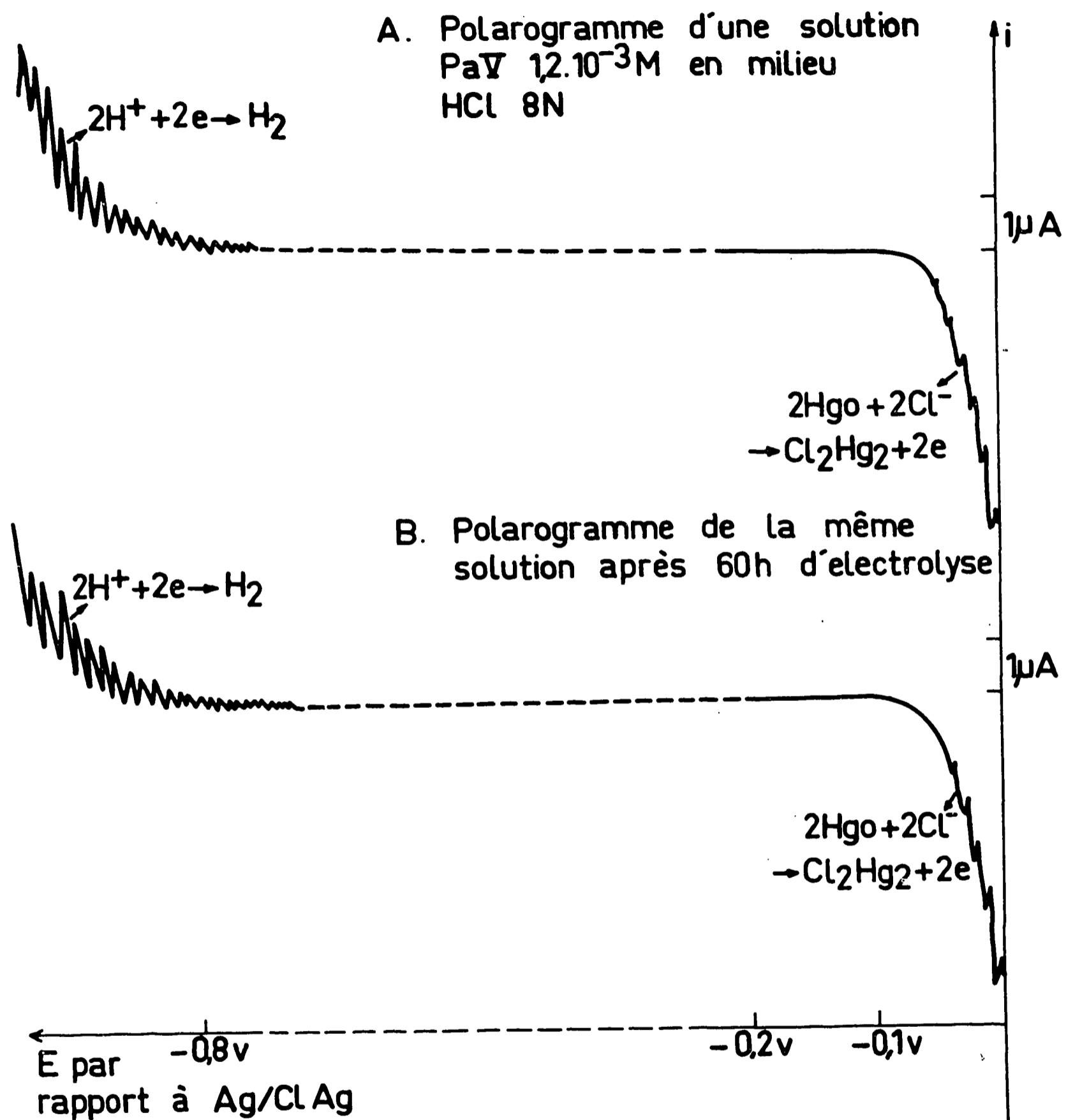


- Fig. 2 - Ensemble : cellule à électrolyse et vase de titrage de ^{231}Pa



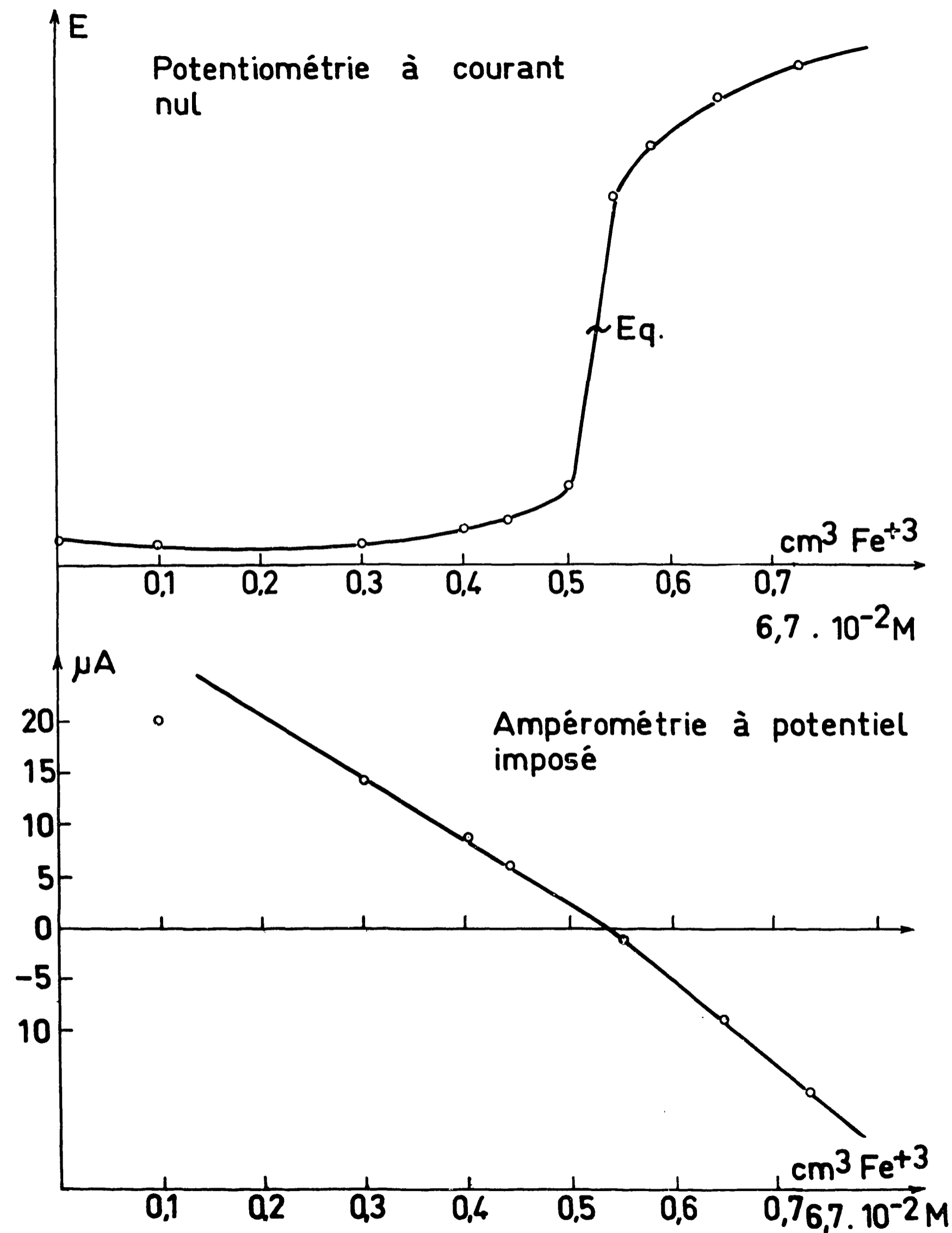
- Figure 3 -

Schémas des montages utilisés pour le dosage volumétrique de ^{231}Pa réduit



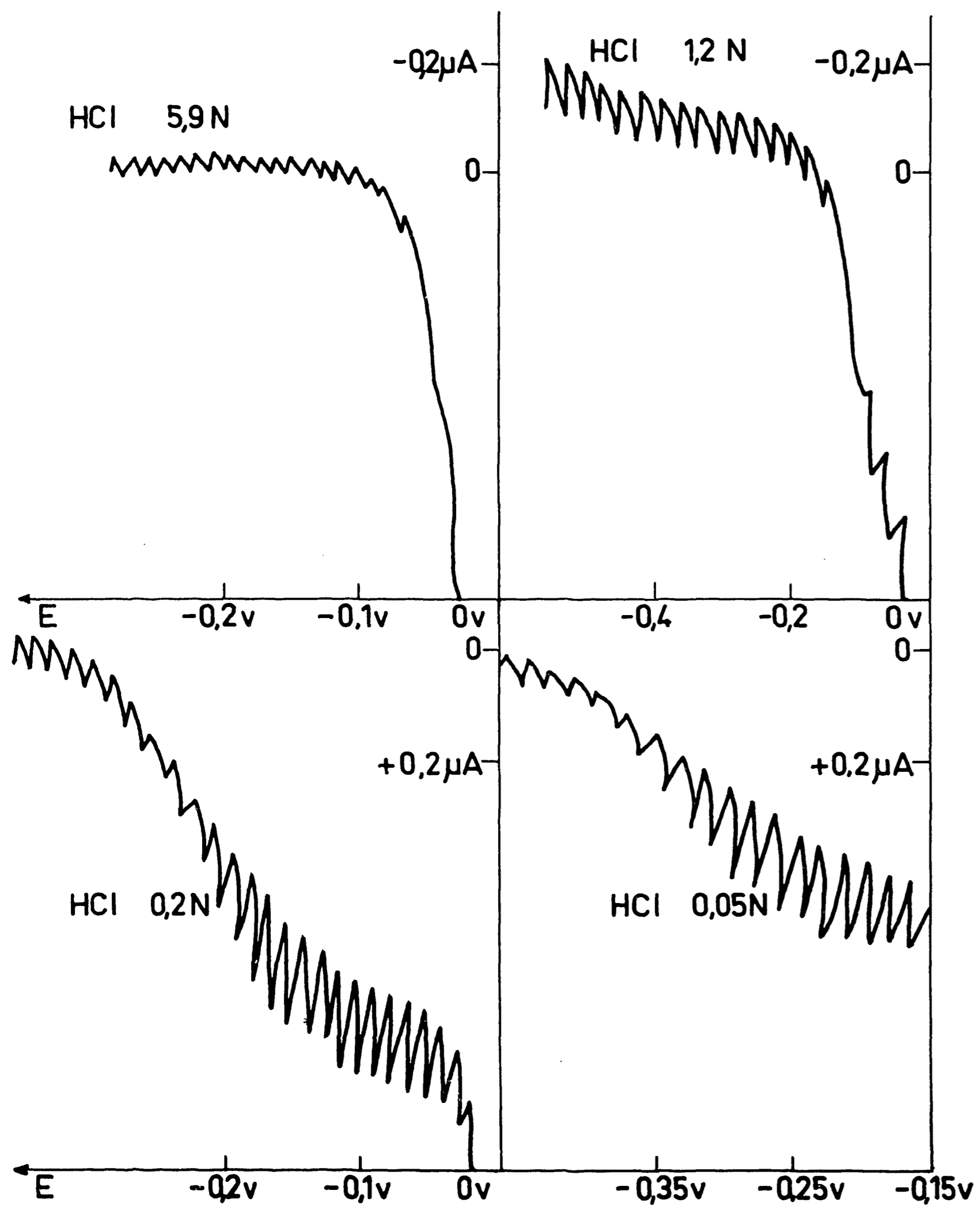
- Figure 4 -

Polarogramme des solutions de ^{231}Pa en milieu HCl



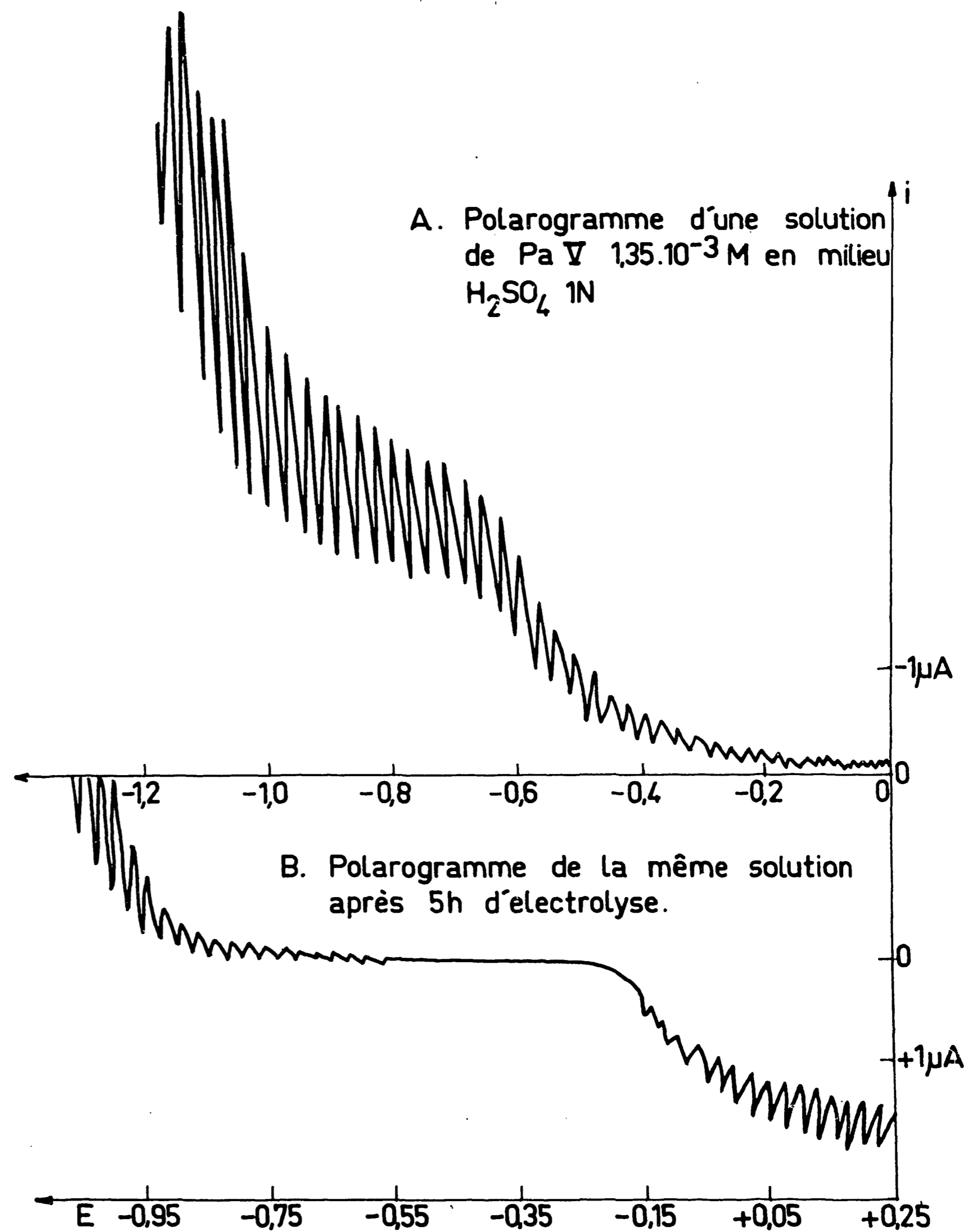
- Fig. 5 -

Courbes de titrage de ^{231}Pa réduit en milieu HCl



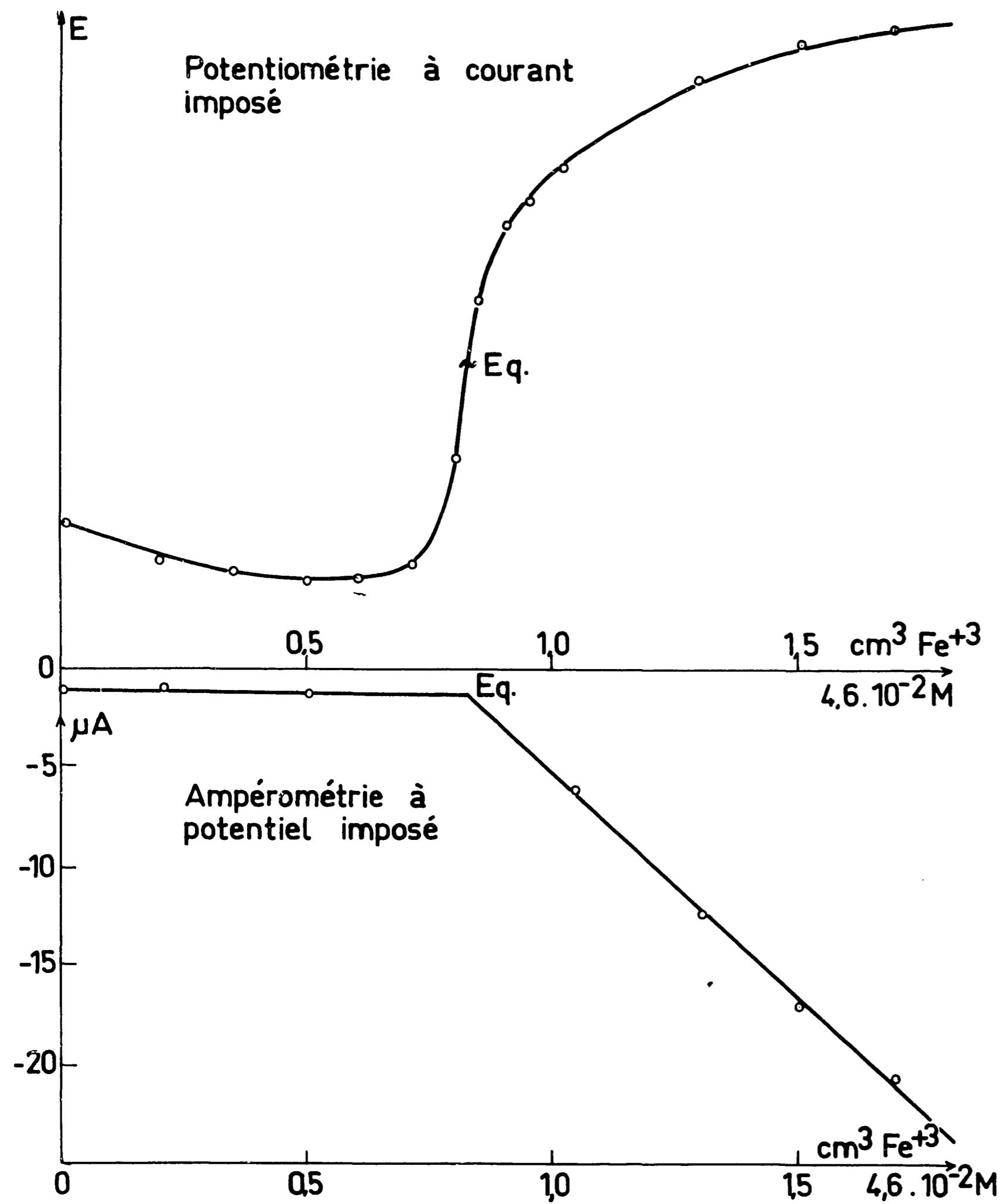
- Figure 6 -

Polarogrammes de solutions de ^{231}Pa réduites en milieu Cl^- 5,9 M, à acidité variable



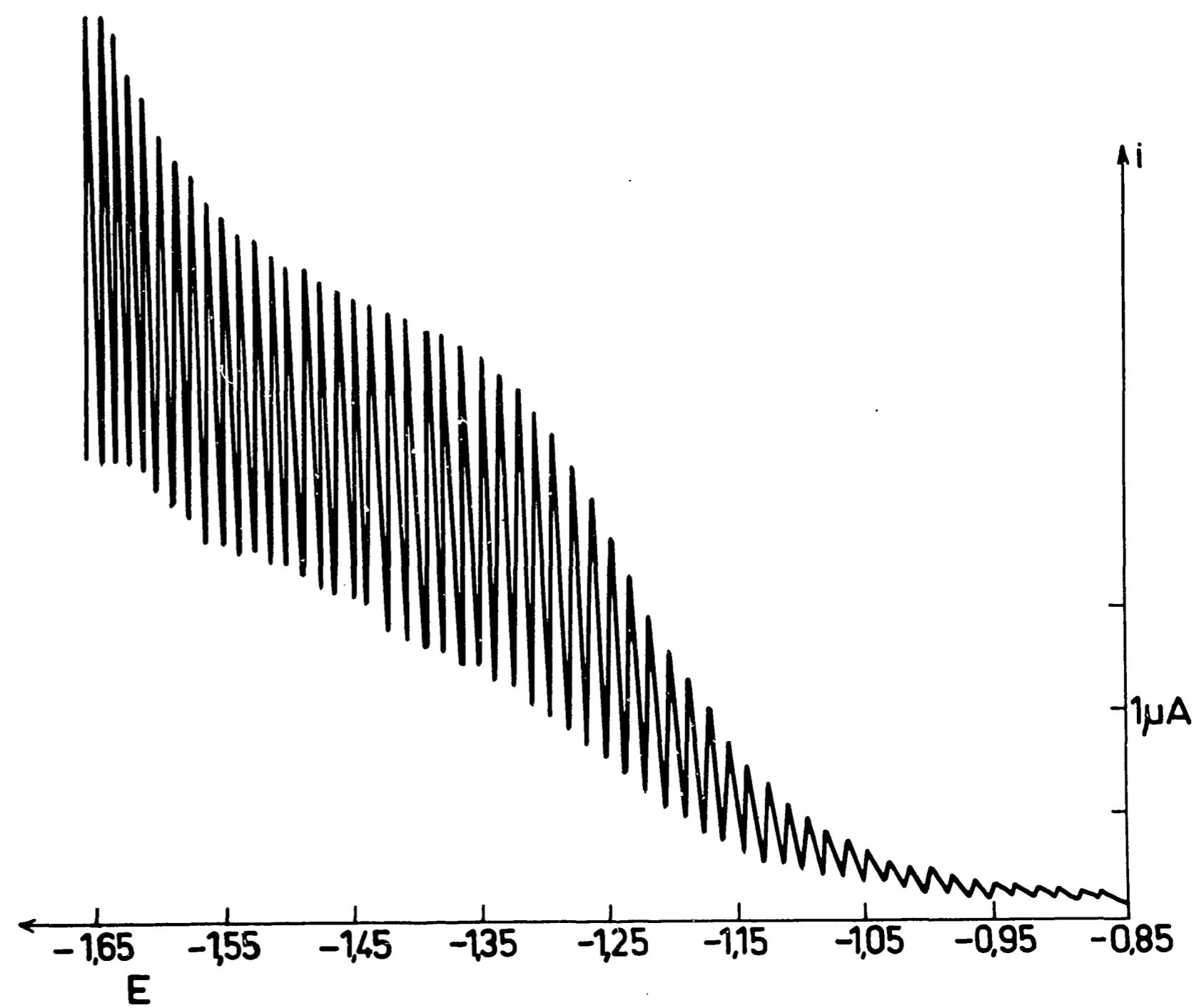
- Figure 7 -

Polarogrammes des solutions de ^{231}Pa en milieu H_2SO_4



- Figure 8 -

Courbes de titrage de ²³¹Pa réduit en milieu H₂SO₄



- Figure 9 -

Polarogramme de Pa V en milieu F NH₄ 5 M - Pa = 6 · 10⁻⁴ M