

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3.3

ETUDE DES IMMISCIBILITES DANS LE SYSTEME
TRILAURYLAMINE - DODECANE -
ACIDE NITRIQUE - PLUTONIUM

par

Jean - Claude SAEY

DIRECTION DES MATERIAUX

ET DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay - aux - Roses

Rapport CEA - R - 3478

1968

Ja*

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3478 - SAEY Jean-Claude

ETUDE DES IMMISCIBILITES DANS LE SYSTEME
TRILAURYLAMINE-DODECANE-ACIDE NITRIQUE-
PLUTONIUM

Sommaire. - L'équilibre des phases dans les systèmes formés à partir de trilaurylamine, de dodécane, d'acide nitrique et de plutonium tétravalent est représenté en traçant les diagrammes triangulaires.

L'examen de ces diagrammes permet d'apporter certaines précisions en ce qui concerne l'origine des immiscibilités. Celles-ci sont ensuite reliées à certaines caractéristiques des constituants : le moment dipolaire, la polarisabilité moléculaire et la tendance à former des liaisons hydrogène. Sur les mêmes bases, il est possible d'établir un certain nombre de règles pouvant servir à guider le choix d'un

. / .

CEA-R-3478 - SAEY Jean-Claude

STUDY OF IMMISCIBILITIES IN THE TRILAURYLAMINE -
DODECANE - NITRIC ACID - PLUTONIUM SYSTEM

Summary. - Phase equilibrium in systems made up of trilaurylamine, dodecane, nitric acid tetravalent plutonium is shown by drawing the triangular diagrams.

The study of these diagrams provides informations concerning the causes of immiscibility. Heterogeneity of the organic mixtures can be related to some characteristics of the components - dipole moment, molecular polarizability and hydrogen bond exchanging ability - Depending on these, some rules may be established which can be used to make a proper choice of an additive in order to improve the miscibility.

. / .

additif améliorant la miscibilité.

En application, une étude sur le remplacement partiel du dodécane par la décaline montre l'intérêt de l'emploi de ce composé dans le procédé de purification du plutonium.

1968

110 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

As an application a study on the partial substitution of dodecane with decalin, in plutonium extraction experiments, has been done showing a possible improvement of the extraction process.

1968

110 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|---|--|
| 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS | 8. PHYSIQUE |
| 2. BIOLOGIE ET MEDECINE | 8. 1 Accélérateurs |
| 2. 1 Biologie générale | 8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements |
| 2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie | 8. 3 Physique des plasmas |
| 2. 3 Médecine du travail | 8. 4 Physique des états condensés de la matière |
| 2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie | 8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie |
| 2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine | 8. 6 Physique nucléaire |
| 3. CHIMIE | 8. 7 Electronique quantique, lasers |
| 3. 1 Chimie générale | 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHÉMATIQUES |
| 3. 2 Chimie analytique | 10. PROTECTION ET CONTRÔLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS |
| 3. 3 Procédés de séparation | 10. 1 Protection sanitaire |
| 3. 4 Radiochimie | 10. 2 Contrôle des rayonnements |
| 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE | 10. 3 Traitement des effluents |
| 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINÉRALOGIE ET MÉTÉOROLOGIE | 11. SÉPARATION DES ISOTOPES |
| 6. MÉTAUX, CÉRAMIQUES ET AUTRES MATÉRIAUX | 12. TECHNIQUES |
| 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux | 12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide |
| 6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux | 12. 2 Techniques des températures extrêmes |
| 6. 3 Corrosion | 12. 3 Mécanique et outillage |
| 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES RÉACTEURS | 13. UTILISATION ET DÉVELOPPEMENT DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE |
| 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs | 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines |
| 7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité | 13. 2 Études économiques, programmes |
| 7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs | 13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...) |

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

- Rapport CEA-R-3478 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Département de Chimie
Services de Chimie des Combustibles Irradiés
Section d'Etudes Chimiques Radioactives

ETUDE DES IMMISCIBILITES DANS LE SYSTEME
TRILAURYLAMINE-DODECANE-ACIDE NITRIQUE-PLUTONIUM

par

Jean-Claude SAEY

Mémoire présenté au Conservatoire National des Arts et Métiers
pour obtenir
le diplôme d'Ingénieur C.N.A.M.
Spécialité : Chimie Industrielle

- Mars 1968 -

TABLE DES MATIERES

	Pages
I - Introduction	1
II - Phénomènes d'immiscibilité	4
A - Solutions dans le dodécane d'amine salifiée.	
- résumés et conclusions des travaux antérieurs.	4
1) Système trilaurylamine-dodécane-acide nitrique.	8
2) Système dodécane-trilaurylamine-mononitrate.	12
3) Système dodécane-mononitrate-"dinitrate".	14
B - Solutions dans le dodécane d'amine salifiée renfermant du plutonium.	16
- résumés et conclusions des travaux antérieurs.	
1) Equilibre des phases dans les solutions de tri-laurylamine salifiée renfermant du thorium.	18
a) Système dodécane-mononitrate-complexe métallique.	19
b) Système dodécane-"dinitrate"-complexe métallique.	21
c) Système mononitrate-"dinitrate"-complexe métallique.	22
2) Comparaison des systèmes renfermant du plutonium à ceux renfermant du thorium.	22
C - Modes opératoires et manipulations.	24

	Pages
III - Amélioration de la miscibilité.	30
- Introduction.	
1) Caractéristiques des solvants utilisés.	33
2) Solubilité des cinq espèces des systèmes étudiés.	36
3) Influence des caractéristiques d'un additif sur son aptitude à homogénéiser un système donné.	42
4) Influence des caractéristiques d'un additif sur le coefficient de partage du thorium ou du plutonium.	47
5) Choix d'un additif.	49
- Modes opératoires et manipulations.	54
IV - Amélioration du procédé de purification du plutonium par l'emploi de la décaline.	60
- Introduction	
1) Etude préliminaire de l'extraction.	61
2) Etude préliminaire de la réextraction.	62
3) Mise en oeuvre du procédé.	64
4) Conclusions.	68
- Modes opératoires et manipulations.	69
V - Partie expérimentale générale.	72
1) Matériel utilisé.	72
2) Réactifs et produits.	73
3) Méthodes analytiques.	75
4) Conditions particulières aux manipulations du plutonium.	78
- Bibliographie.	79

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué dans les Laboratoires de la Section d'Etudes Chimiques et Radioactives du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Nous remercions M. REGNAUT, chef du Département de Chimie, et M. SAUTERON, chef des Services de Chimie des Combustibles Irradiés, qui nous ont autorisés à entreprendre cette étude.

M. CHESNE, qui a accepté de diriger nos recherches et mis à notre disposition son expérience, est assuré de notre sincère reconnaissance.

Nous adressons nos remerciements aux agents de la Section d'Etudes Chimiques et Radioactives, et plus particulièrement à MM. BATHELLIER et PEREZ, pour leur aide et leurs conseils.

AVERTISSEMENT

Pour éviter toute confusion, les termes ayant un sens précis en extraction liquide-liquide sont mis entre guillemets quand ils sont employés dans ce sens. Ainsi, nous dénommons "solvant" une phase liquide destinée à extraire un composé quelconque, tandis que nous utilisons le même terme, sans guillemets, pour désigner un liquide organique en général. Par exemple, une solution dans le dodécane de nitrate de trilaurylammonium est un "solvant" constitué d'un "solvant primaire" (nitrate) et d'un "solvant secondaire" (dodécane).

La description des modes opératoires est effectuée à la fin de chacun des chapitres tandis que les conditions opératoires communes à l'ensemble de ceux-ci sont exposées à la fin de ce mémoire.

La totalité des figures est placée à la suite du texte, ainsi que l'un des tableaux.

I - INTRODUCTION.

L'ultime purification du plutonium s'effectue, dans l'Usine de la Hague, par un cycle d'extraction liquide-liquide utilisant la trilaurylamine. Ce procédé repose sur la formation de complexes entre le nitrate de plutonium, au degré d'oxydation IV, et les nitrates d'alkylammonium /1/ à /6/.

Le choix de la trilaurylamine a été guidé par des considérations diverses /2/ : les sels d'amines tertiaires ont une plus grande sélectivité pour le plutonium que les sels d'amines primaires et secondaires et le nitrate de trilaurylammonium présente, en particulier, une bonne solubilité dans les solvants organiques, une très faible solubilité dans l'eau, une faible masse volumique par rapport à l'eau et, enfin, une bonne tenue à l'action des rayonnements. D'autre part, le prix de la trilaurylamine est relativement peu élevé.

Comme le mononitrate de trilaurylammonium qui constitue le véritable "solvant", se trouve sous forme solide à température ordinaire, la trilaurylamine ne peut s'employer qu'en solution dans un "solvant secondaire" qui, en plus de bonnes propriétés dissolvantes pour le sel d'amine et le complexe sel d'amine-sel de plutonium, doit avoir les qualités suivantes : masse volumique et viscosité faibles, température

d'ébullition et d'inflammation élevées, miscibilité à l'eau peu importante, grande stabilité aux actions conjuguées de l'acide nitrique et des rayonnements et tendance nulle à réagir avec le nitrate d'alkylammonium et le complexe.

Les alcanes à nombre élevé d'atomes de carbone répondent le mieux à ces conditions et, parmi eux, le dodécane a été finalement retenu pour des raisons économiques /1/. Cet hydrocarbure présente cependant le défaut d'être peu compatible avec le nitrate de trilaurylammonium et avec le complexe renfermant le plutonium, ce qui peut se traduire par deux phénomènes particulièrement gênants : la précipitation du sel d'amine ou le dédoublement de la phase organique, après extraction, l'une des deux nouvelles phases étant constituée essentiellement de dodécane, et l'autre renfermant la quasi totalité du plutonium.

Ces deux phénomènes provoquent de graves perturbations dans le fonctionnement de l'appareillage d'extraction, et, de plus, le second peut entraîner des risques de criticité. Pour éviter ces inconvénients, divers moyens ont été proposés /1/ /7/ : limitation des concentrations en plutonium, chauffage des installations ou bien addition au dodécane de petites quantités de composés organiques tels que les alcools à longues chaînes. Cette dernière solution semble prometteuse mais les résultats publiés à son sujet sont assez fragmentaires et ne permettent pas d'effectuer des généralisations capables de guider systématiquement le choix d'un additif améliorant la miscibilité.

Dans le présent travail, nous reprenons l'étude des phénomènes d'immiscibilité de façon à avoir sur ceux-ci une vue d'ensemble qui nous conduit, ensuite, à les traiter comme des manifestations d'incompatibilités entre deux des

constituants des systèmes d'extraction. Il nous semble que ces incompatibilités sont liées à certaines caractéristiques moléculaires : le moment dipolaire, la polarisabilité moléculaire, le volume moléculaire et la faculté d'échanger des liaisons hydrogène.

En utilisant ces mêmes données, nous établissons quelques relations générales susceptibles de faciliter le choix d'un additif améliorant la miscibilité et, éventuellement, d'un "solvant secondaire" autre que le dodécane. Nos résultats nous amènent à considérer la décaline comme un additif intéressant, bien que son emploi ne puisse s'envisager qu'en quantité importante, et nous étudions le comportement d'un mélange d'extraction où le dodécane est remplacé, pour une moitié, par la décaline. L'addition de ce composé diminue d'environ 7°C la température de cristallisation du sel d'amine et multiplie par un facteur 2,8 la quantité maximale de plutonium extrait sans dédoublement de la phase organique.

Pour terminer, nous vérifions que l'utilisation d'un tel mélange dodécane-décaline, dans le procédé de purification du plutonium, permet une grande augmentation des concentrations en métal et une diminution des risques de cristallisation sans apporter d'inconvénients majeurs, dans une installation micro-industrielle fonctionnant en continu.

II - PHENOMENES D'IMMISCIBILITE.

Le produit de base pour la préparation de la solution organique destinée à extraire le plutonium est la trilaurylamine (abréviation courante : TLA), liquide dont la température de solidification est comprise entre 16 et 17°C, suivant le degré de pureté des lots commerciaux(κ). Cette amine est d'abord diluée dans le dodécane commercial (mélange d'alcane à 12 atomes de carbone)(κκ), de manière à obtenir une solution à 20 % de TLA, en volume. Cette solution est ensuite mise en contact avec de l'acide nitrique dilué aqueux, afin de salifier l'amine, après quoi elle pourra extraire le nitrate de plutonium /7/.

Au cours de ces étapes successives, deux systèmes peuvent présenter des phénomènes d'immiscibilité : les solutions dans le dodécane d'amine salifiée et ces mêmes solutions après extraction du plutonium. Nous étudierons successivement ces deux cas.

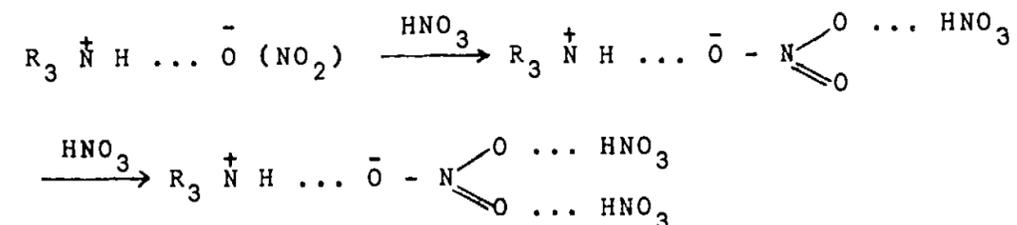
A - Solutions dans le dodécane d'amine salifiée.

Les amines tertiaires sont des bases de Lewis; elles forment, avec l'acide nitrique, un sel d'ammonium plus ou moins dissocié selon le milieu dans lequel il se trouve.

(κ) Produit vendu par la Société Rhône-Poulenc.

(κκ)Produit vendu par la Société Progil.

Ce sel d'ammonium est lui aussi capable de s'associer avec l'acide nitrique mais son affinité pour ce composé est moins grande que celle de l'amine /8/, /9/, /10/, /11/, /12/. En conséquence, une amine tertiaire, mise en contact avec une solution aqueuse renfermant de l'acide nitrique, est capable d'extraire une quantité d'acide supérieure à celle correspondant à sa neutralisation. Il a été prouvé que cet acide extrait "en excès" se trouve en phase organique sous forme de molécules HNO₃ non dissociées /10/, /13/, /16/, rattachées à l'ion nitrate par liaisons hydrogène /10/, /13/, /17/; certains expérimentateurs ont avancé l'hypothèse selon laquelle il existerait les composés définis "dinitrate" et "trinitrate" de trialkylammonium /10/ correspondant aux équations chimiques suivantes :



Les mononitrates de trialkylammonium peuvent exister, en solution très diluée, sous forme d'ions libres : R₃[†]NH, NO₃⁻ /10/. Lorsque la concentration augmente, ces ions se trouvent liés par un pont hydrogène : R₃[†]N ... H...⁻O NO₂ /8/ /9/, /12/, /14/, /18/. La paire d'ions ainsi formée constitue un dipole auquel VERSTEGEN attribue un moment dipolaire de l'ordre de 10 debyes /13/, (dans le cas du mononitrate de trioctylammonium).

Si la concentration s'élève encore, les dipoles s'associent par liaisons de Van der Waals et cette association conduit à la formation d'agrégats micellaires; la solution est alors colloïdale /10/, /13/, /19/.

Le degré d'association des paires d'ions dépend beaucoup de la nature du milieu; si le nitrate d'amine est dissous dans un solvant polaire (nitrobenzène) ou non polaire mais très polarisable (benzène, tétrachlorure de carbone ..) son association est moins importante que s'il se trouve dans un solvant non polaire et peu polarisable (alcanes) /10/, /12/. Ceci s'explique par l'action solvatante des composés ayant des propriétés diélectriques marquées /10/.

L'extraction d'acide "en excès" par le nitrate d'amine a un effet favorable sur la dissociation des paires d'ions et des micelles; l'établissement de liaisons hydrogène sur l'ion nitrate affaiblit le pont hydrogène de la paire d'ions ainsi que les forces qui lient les dipôles entre eux /10/.

Les phénomènes d'immiscibilité survenant dans les solutions dans le dodécane de trilaurylamine salifiée sont le plus souvent classés selon la nature de la nouvelle phase qui se forme.

La formation d'une seconde phase solide est une simple précipitation de nitrate de trialkylammonium plus ou moins bien cristallisé. Pour une solution à 20 % en volume de trilaurylamine dans le dodécane, la température de cristallisation est de - 6°C; au moment de la transformation totale en mononitrate, cette température est de 24°C, et, pour la transformation totale en dinitrate (hypothétique), elle est de 12°C /20/. Une étude plus générale des solutions de chlorures d'amines aliphatiques à longues chaînes dans les solvants peu polaires a montré que la solubilité de ces sels croît avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'amine et, par ailleurs, que le benzène et le tétrachlorure de carbone sont de meilleurs solvants que les alcanes /21/.

La formation d'une seconde phase liquide est un phénomène qui a été observé avec de nombreux systèmes constitués par une amine aliphatique, plus ou moins salifiée par un acide minéral, et par un solvant organique /22/ à /28/. Pour une solution déterminée d'amine, l'immiscibilité apparaît à partir d'une certaine teneur en acide extrait et disparaît à une teneur supérieure /24/, /25/, /27/. Le domaine d'acidité ainsi défini varie avec la température /22/, /24/, /28/, la nature de l'amine et de l'acide extrait, ainsi que celle du solvant; en ce qui concerne ce dernier facteur, les résultats obtenus permettent d'effectuer le classement suivant qui correspond à un effet favorable croissant sur l'immiscibilité /22/, /24/, /28/:

/ chloroforme, nitrobenzène, tétrachlorure de carbone, hydrocarbures aromatiques / < / cyclohexane / < / éther isopropylique / < / n-hexane / < / kérosène, n-dodécane /.

Le dédoublement peut intervenir avant ou après la salification complète de l'amine par l'acide extrait, la phase la plus lourde étant constituée essentiellement d'amine, salifiée ou non /24/, /25/.

Parmi ces informations relatives aux solutions d'amines salifiées en général, celles qui concernent les systèmes constitués par la trilaurylamine, l'acide nitrique et le dodécane sont peu nombreuses. Pour les compléter, nous choisissons d'aborder l'étude des immiscibilités par le tracé des diagrammes triangulaires équilatéraux représentant l'équilibre des phases dans les systèmes ternaires (diagrammes à échelles massiques).

1) Système trilaurylamine - dodécane - acide nitrique.

Ce système n'existe pas sous cette forme puisque l'amine et l'acide réagissent chimiquement mais les résultats obtenus à son sujet peuvent servir à l'étude du système réel plus complexe.

La méthode utilisée pour le tracé du diagramme consiste à ajouter progressivement des quantités connues d'acide nitrique à divers mélanges trilaurylamine-dodécane et, ainsi, à déterminer les concentrations correspondant aux changements du nombre de phases du système. L'acide est additionné sous forme de solution aqueuse avant d'être extrait par la phase organique; cependant, pour le tracé, on considère que l'acide nitrique ajouté est pur et on ne tient pas compte de l'eau.

Tous ces essais, ainsi que ceux dont la description suit, sont, sauf mention contraire, effectués à 25°C.

Les résultats (fig. 1) montrent que le diagramme se divise en cinq zones figurant l'existence :

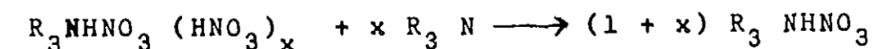
- 1 - d'une phase liquide organique et d'une phase liquide minérale (acide nitrique pur fictif)
- 2 - d'une seule phase liquide organique
- 3 - de deux phases liquides organiques
- 4 - de deux phases liquides organiques et d'une phase solide organique
- 5 - d'une phase liquide organique et d'une phase solide organique.

Les limites de la zone d'existence d'une phase solide (zones 4 et 5) sont difficiles à préciser expérimentalement car elles sont très sensibles aux impuretés de la trilaurylamine (la présence de 2 % de dilaurylamine accroît considérablement l'immiscibilité). Par ailleurs les limites de la zone 4 sont assez floues car l'observation de la phase liquide lourde peut être gênée par la présence du solide qui décante mal.

La démarcation entre les zones 1 et 2 représente, de par sa méthode de détermination, la saturation du milieu organique en acide nitrique. Comme cette ligne figure le lieu des compositions de ce milieu caractérisées par le rapport : (moles HNO_3) / (moles amine) = 3, nous voyons là une confirmation de l'existence d'un trinitrate correspondant à la fixation de deux molécules d'acide nitrique par molécule de mononitrate de trilaurylammonium et constituant l'ultime produit de la salification de l'amine.

Il serait intéressant de savoir si la fixation d'acide nitrique par le mononitrate se fait de manière continue jusqu'au trinitrate ou si l'une des deux positions d'addition est occupée plus ou moins quantitativement avant l'autre, ce qui impliquerait l'existence d'un dinitrate.

Nous obtenons un renseignement sur ce point en effectuant le dosage de l'acidité extraite en excès. Ce dosage est réalisé par potentiométrie en milieu non aqueux, utilisant la trilaurylamine comme réactif titrant et reposant sur la réaction /29/ :



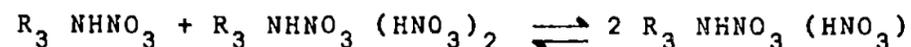
Lors de l'application de cette méthode à la titration de sel d'amine présentant un rapport (moles HNO₃) / (moles TLA) nettement supérieur à 2, nous constatons que la courbe E (volts) = f (quantité TLA titrante) présente deux sauts de potentiel successifs (fig. 2). Cela semble indiquer que la neutralisation de l'acidité en excès se fait en deux étapes et que, réciproquement, l'extraction d'acide par le mononitrate conduit d'abord à un dinitrate. Cependant, le premier saut de potentiel est à peine décelable et il occupe, par rapport au second, une position assez variable qui dépend du diluant employé pour le titrage (κ), de la dilution et de la vitesse d'addition du réactif titrant.

Nous observons de plus que le rapport

$$\frac{\text{quantité de TLA titrante pour le premier saut de potentiel}}{\text{quantité de TLA titrante pour la neutralisation totale}}$$

a toujours une valeur comprise entre 2 et 4 quand le produit dosé est un trinitrate pur.

En conclusion, nous pouvons dire qu'il est probable que l'extraction de l'acide nitrique par le mononitrate de trilaurylammonium forme d'abord un dinitrate mais il nous est impossible d'estimer la quantitativité de cette réaction; il faudrait pour cela étudier l'équilibre :



(κ) Nous utilisons successivement le benzène, le dodécane, puis un mélange à 60 % en volume de benzène et 40 % de dichloro-1,2 éthane.

Mais ce problème sort du cadre de notre étude; nous admettrons donc, pour nos travaux postérieurs, que tout composé qui présente un rapport $\frac{\text{moles HNO}_3}{\text{moles TLA}}$ égal à 2 est constitué uniquement de dinitrate. Ceci nous permet de définir les solutions d'amine salifiée dans le dodécane comme des systèmes formés par un certain nombre de constituants se trouvant parmi les cinq suivants :

- 1 - Dodécane
- 2 - Trilaurylamine
- 3 - Mononitrate de trilaurylammonium
- 4 - Dinitrate " "
- 5 - Trinitrate " "

Comme les solutions utilisées en extraction ne présentent qu'exceptionnellement un rapport $\frac{\text{moles HNO}_3}{\text{moles TLA}}$ supérieur à 2, nous pouvons éliminer le trinitrate de cette liste; il reste donc quatre composés qui peuvent donner théoriquement (κ) quatre systèmes ternaires qui sont :

- | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1) dodécane | 2) dodécane | 3) dodécane | 4) TLA |
| TLA | mononitrate | TLA | mononitrate |
| mononitrate | dinitrate | dinitrate | dinitrate |

Mais les deux derniers systèmes de cette liste doivent encore être éliminés; en effet, du fait de la réaction citée ci-dessus- (amine + dinitrate \longleftrightarrow mononitrate), ils ne peuvent exister réellement. Les deux mélanges restant sont ceux que l'on trouve dans les solutions de trilaurylamine salifiée couramment utilisées; nous les avons étudiés successivement.

(κ) Nombre de combinaisons de n objets distincts p à p :

$$C_n^p = \frac{n!}{p! (n-p)!} = \frac{(4 \times 3 \times 2 \times 1)}{(1 \times 2 \times 3) (1)} = 4 \text{ avec } p = 3 \text{ et } n = 4$$

2) Système dodécane - TLA - mononitrate.

Avant d'aborder l'étude du système ternaire, nous effectuons celle de chacun des trois systèmes binaires qu'il englobe.

- Système TLA-dodécane : à 25°C, ces deux corps sont totalement miscibles.

- Système TLA-mononitrate (M) : à 25°C, ces deux corps sont totalement immiscibles, dans la limite de la précision des dosages, quelle que soit l'origine du mononitrate; ceci est important à noter car nous nous sommes aperçus par la suite que celui-ci est beaucoup moins soluble dans le cas où il est ajouté à un système que dans celui où il est formé au sein de ce système, par extraction d'acide nitrique par l'amine.

- Système mononitrate-dodécane : par mélange direct à 25°C ces deux corps sont peu miscibles mais la solubilité maximale du nitrate semble croître de manière continue avec le temps de contact et la quantité totale de ce composé (dissous et non dissous) dans le système. Si le mélange est effectué entre 70 et 80° (pour des températures supérieures, il y a décomposition notable de l'amine), la solubilité maximale résiduelle du nitrate, à 25°, est d'environ 70 %, résultat toutefois assez peu reproductible. Par ailleurs, les solutions ainsi obtenues précipitent par ensemencement si leur teneur en dodécane est inférieure à une valeur comprise entre 60 et 70 %.

(M) Le mononitrate est sous forme solide à 25°C.

Dans le cas où le mononitrate est formé au sein du dodécane par salification de la TLA, sa solubilité maximale est de l'ordre de 87 %. Ce résultat nous a incités à rechercher l'influence de l'eau sur la miscibilité; nous avons constaté que la présence de quelques pour cents d'eau augmente sensiblement la solubilité à 25° dans le cas du mélange direct à chaud; mais le résultat, toujours peu reproductible, n'atteint pas la valeur de celui trouvé par extraction. La présence d'eau dans les solutions obtenues par extraction d'acide par la TLA a été mise en évidence /8/, /10/, /26/ et certains expérimentateurs pensent qu'elle a une grande influence sur la structure du système /10/, /12/, ce qui semble être confirmé par nos résultats. Cette structure est d'ailleurs la cause de la dispersion des valeurs obtenues pour la saturation; les irrégularités de solubilité sont en effet très fréquentes dans le cas des colloïdes micellaires /30/, /31/.

Diagramme dodécane-amine-mononitrate.

Nous commençons le tracé à l'aide de la partie du diagramme du système dodécane-amine-acide nitrique concernant le mononitrate. Ensuite, pour compléter, nous préparons une série de mélanges se situant, de par leurs compositions globales, dans la zone d'hétérogénéité; le dosage des phases à l'équilibre nous permet de tracer un certain nombre de droites de conjugaison (fig. 3). Ces déterminations sont, comme les premières, relatives à des systèmes préparés par extraction de l'acide. Dans le cas où ceux-ci sont préparés par mélange direct, même à chaud, les résultats sont totalement différents.

Des solutions de mononitrate dans le dodécane, obtenues par dissolution simple, laissent précipiter le sel dès qu'on

leur ajoute de la TLA. Là encore on note une influence notable de l'eau, qui diminue l'effet relargant de l'amine.

Par ailleurs, si on essaie de dissoudre, à 25°C, le nitrate dans des mélanges TLA-dodécane, on s'aperçoit que sa solubilité dépend de sa teneur totale (dissous et non dissous), (fig. 4).

Seuls les résultats obtenus en préparant les mélanges par extraction sont portés sur le diagramme (fig. 3), les autres étant moins reproductibles. La zone d'hétérogénéité se divise en trois parties :

- 1 - existence de deux phases liquides
- 2 - existence d'une phase liquide et d'une phase solide
- 3 - existence de deux phases liquides et d'une phase solide.

La première de ces trois régions possède des limites bien définies; pour les deux autres, les lignes de démarcation sont beaucoup plus difficiles à situer expérimentalement, pour les raisons déjà exposées au sujet du premier diagramme triangulaire.

La forme de la zone d'immiscibilité entre les deux liquides montre que celle-ci est due essentiellement à l'incompatibilité existant entre le mononitrate et l'amine. La position des droites de conjugaison indique, par ailleurs, que les affinités du dodécane pour l'un ou l'autre de ces deux composés sont sensiblement égales.

3) Système dodécane - mononitrate - dinitrate.

Nous préparons, en vue de cette étude, le composé

correspondant stoechiométriquement au dinitrate de trilaurylammonium. A température ordinaire, c'est un liquide légèrement jaune, capable de dissoudre le mononitrate. Après dissolution à chaud, la solution saturée à 25°C est un mélange renfermant la même quantité des deux composés. Le même résultat est obtenu en préparant les deux sels simultanément par salification de l'amine. Par ailleurs, qu'il soit ajouté ou formé dans ce milieu, le dinitrate est toujours totalement miscible au dodécane à 25°C.

Sur le diagramme triangulaire (fig. 5) nous portons deux séries de résultats :

Les premiers représentent les miscibilités dans les systèmes obtenus par mélange direct; leur détermination est faite en ajoutant à chaud, jusqu'à miscibilité à 25°C, du dinitrate à des mélanges mononitrate-dodécane.

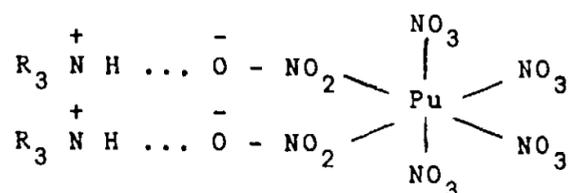
Les seconds représentent les miscibilités dans les systèmes obtenus par extraction d'acide nitrique par des solutions de TLA dans le dodécane; ce sont des transpositions des résultats obtenus précédemment (fig. 1).

Comme on pouvait le prévoir, la zone d'hétérogénéité est plus grande dans le premier cas (ligne 1) que dans le second (ligne 2), ceci étant dû uniquement au mononitrate. Le comportement plus régulier du dinitrate peut s'expliquer par le fait qu'il est liquide (alors que le mononitrate est solide à 25°C). On peut aussi voir là une conséquence des différences entre les méthodes de préparations quand celles-ci sont effectuées préalablement, à l'extérieur du système; en effet, dans ce cas, le mononitrate est débarrassé de l'eau qu'il renfermait alors que le dinitrate ne subit pas cette séparation.

B - Solutions dans le dodécane d'amine salifiée renfermant du plutonium.

L'extraction du métal par la solution organique de sels d'amine est due soit à une réaction d'addition, soit à un échange d'ions /NO₃⁻/ entre une forme complexe du métal, anionique (ex. Pu(NO₃)₆²⁻) ou neutre (Pu(NO₃)₄), et le mononitrate de trialkylammonium /15/, /32/. De nombreux résultats confirment que cette extraction conduit, en phase organique, à un complexe répondant à la formule M (NO₃)₆ (R₃NH)₂ avec des métaux tétravalents tels que le plutonium, le thorium et le neptunium et des amines telles que la trilaurylamine, la trioctylamine et la tri-iso-octylamine /15/, /32/, /33/; /34/.

Les spectres d'absorption infra-rouge montrent que les six groupes /NO₃/ sont liés au métal par des liaisons de force équivalente et plus solides que celles existant entre ces mêmes groupes et les cations trialkylammonium, ce qui conduit à la formule développée suivante /18/, /33/, /35/:



A notre connaissance, aucune étude concernant l'influence du métal extrait sur l'agrégation du nitrate de trilaurylammonium n'a été décrite; il est cependant probable que les molécules du complexe nitrate métallique - nitrate d'amine, étant polaires, interviendront dans cette agrégation.

D'après les travaux publiés, on sait que l'immiscibilité dans les solutions de TLA renfermant du plutonium se traduit uniquement, à la température ordinaire, par l'apparition d'une nouvelle phase liquide. Ce phénomène a été observé sur de nombreuses solutions d'amines tertiaires salifiées par un acide minéral et ayant extrait un métal.

Nous citerons, par exemple, les systèmes suivants /7/, /24/, /26/, /36/ :

trilaurylamine + dodécane + acide nitrique + plutonium (Pu^{IV})
 trilaurylamine + dodécane + acide nitrique + thorium (Th^{IV})
 trioctylamine + dodécane + acide nitrique + uranium (U^{VI})
 trioctylamine + dodécane + acide nitrique + thorium (Th^{IV})
 tri-iso-nonylamine + hexane + acide chlorhydrique
 + uranium (U^{VI})

Dans de tels systèmes une seconde phase organique, plus lourde, apparaît à partir d'une certaine teneur en métal extrait et peut disparaître pour une autre teneur, supérieure à la première, les autres paramètres ne variant pas /24/, /25/.

L'importance du domaine d'immiscibilité ainsi défini dépend des facteurs suivants : la température, qui facilite la miscibilité /24/, /28/, la nature du solvant organique, la nature de l'amine et sa concentration /24/, /28/ et enfin la nature de l'anion et du métal /24/, /25/. En ce qui concerne l'influence de la nature du solvant, nous pouvons établir l'ordre suivant, d'après l'effet favorisant l'immiscibilité /24/, /28/:

/ acétate de butyle, alcool isoamylique, n hexanol, méthyl-4 pentanone-2, chloroforme, benzène, o chlorotoluène/ < /toluène, o et p xylène, tétrachlorure de carbone/ < /hexane, cyclohexane, éther isopropylique/.

La phase légère est constituée essentiellement de solvant alors que la phase lourde contient la presque totalité du métal et la majeure partie du sel d'amine /24/,/25/,/36/.

Lorsque l'on extrait du plutonium par une solution de TLA, à 20 % en volume dans le dodécane, salifiée par l'acide nitrique ($\frac{\text{moles HNO}_3}{\text{moles TLA}} \neq 1,3$), la seconde phase apparaît, à 25°C, pour une teneur de l'ordre de 5 grammes de métal par litre de milieu organique /7/; ce chiffre constitue la seule information précise dont nous disposons au sujet du système qui nous intéresse. Pour avoir une vue d'ensemble sur celui-ci nous effectuons, comme pour l'étude précédente, le tracé d'une série de diagrammes triangulaires représentant l'équilibre des phases.

De façon générale et pour des raisons de commodités, le plutonium est remplacé, lorsque la nature de l'étude le permet, par un élément non radioactif comme le thorium (^{232}Th) qui le simule assez bien au point de vue des propriétés chimiques.

En ce qui concerne les phénomènes d'immiscibilité dans les solutions à base de TLA, les résultats obtenus jusqu'à maintenant sont exactement les mêmes pour les deux métaux /7/. Nous effectuons donc la présente étude d'équilibre des phases en substituant le nitrate de thorium au nitrate de plutonium, sauf pour quelques essais destinés à confirmer la validité de ce remplacement.

1) Equilibre des phases dans les solutions de TLA salifiée renfermant du thorium.

Après extraction du métal, la solution organique

considérée renferme les quatre espèces chimiques suivantes, en supposant que le rapport $\frac{\text{moles HNO}_3}{\text{moles TLA}}$ ne dépasse pas la valeur 2, ce qui est vrai dans la grande majorité des cas :

- 1 - dodécane
- 2 - mononitrate de trilaurylammonium
- 3 - dinitrate de trilaurylammonium
- 4 - complexe organo-métallique.

Pour étudier cette solution, nous considérons les mélanges ternaires de ses constituants (x) :

1) dodécane	2) dodécane	3) dodécane	4) mononitrate
mononitrate	mononitrate	dinitrate	dinitrate
dinitrate	complexe	complexe	complexe

Le premier de ces systèmes a déjà fait l'objet de l'une de nos études, nous ne considérons donc maintenant que les trois autres.

a) Système dodécane - mononitrate - complexe (de thorium).

Nous utilisons deux techniques différentes pour déterminer les éléments du diagramme (fig. 6).

α) Détermination des limites de miscibilité par mélange des trois composés préparés antérieurement. Après dissolution à chaud, les miscibilités pour chacun des trois binaires se chiffrent comme suit :

(x) Voir page 11.

Binaire mononitrate - complexe métallique. Les mélanges renfermant moins de 50 % en masse de complexe présentent deux phases : une phase liquide très visqueuse et une phase solide constituée par du mononitrate. Les mélanges renfermant plus de 50 % de complexe présentent la phase liquide seule.

Binaire mononitrate - dodécane. La solution saturée de mononitrate dans le dodécane renferme 67 % de sel d'amine. Ce résultat est légèrement inférieur à celui obtenu précédemment (page 12); ceci est probablement dû au fait que le mononitrate n'appartient pas au même lot de fabrication dans les deux cas.

Binaire dodécane - complexe. Les mélanges renfermant moins de 80 % en masse de complexe organo-métallique présentent deux phases liquides; les mélanges renfermant plus de 80 % de complexe sont constitués d'une seule phase liquide, très visqueuse.

La détermination des zones d'immiscibilité sur le diagramme ternaire est effectuée en ajoutant à un mélange binaire immiscible le troisième composé, en quantités mesurées, jusqu'à la miscibilité, ceci pour chacun des trois binaires. Les courbes résultantes délimitent (fig. 6) trois zones figurant l'existence : de deux phases liquides, d'une seule phase liquide, et d'une phase liquide en équilibre avec une phase solide (mononitrate).

Une deuxième série d'essais complète ces résultats :

β) Détermination des compositions des phases en équilibre. Ces déterminations sont relatives à la seule zone d'existence des deux phases liquides. Une série de mélanges ternaires, se situant, de par leur composition globale, dans la zone considérée, sont préparés par extraction d'acide puis

dissolution de nitrate de thorium dans le milieu organique. Après séparation à 25°C les deux phases sont analysées; les résultats permettent de tracer un certain nombre de droites de conjugaison (fig. 6) dont les positions sont compatibles avec la courbe binodale obtenue précédemment.

L'inclinaison de ces droites montre bien, comme cela a été souvent remarqué /24/, /25/, /36/, que la phase légère est constituée essentiellement de solvant (dodécane) et que sa composition varie très peu avec la composition globale. Par ailleurs, l'allure de la courbe binodale confirme que l'immiscibilité est due essentiellement à l'incompatibilité existant entre le dodécane et le complexe métallique.

b) Système dodécane-dinitrate-complexe métallique (de thorium).

L'étude de ce système est réalisée exactement comme celle du précédent. Le diagramme résultant se caractérise par la présence d'une seule zone d'immiscibilité qui figure l'existence de deux phases liquides (fig. 7).

Tous les résultats obtenus montrent que le remplacement du mononitrate par le dinitrate ne change pas sensiblement les caractéristiques de l'équilibre : les positions des limites de miscibilité et des droites de conjugaison ne sont pratiquement pas modifiées (dans la limite de la précision des mesures).

Pour confirmer ces résultats, nous effectuons un essai sur un mélange se situant, de par sa composition globale, dans la zone d'existence des deux phases liquides et renfermant, à la fois, du mononitrate et du dinitrate; l'analyse à l'équilibre

montre que le rapport $\frac{\text{moles mononitrate}}{\text{moles dinitrate}}$ est le même dans les deux phases, ce qui est en accord avec nos premiers résultats. De même, il se vérifie que le remplacement du mononitrate par un mélange mononitrate-dinitrate (en proportion constante de l'un par rapport à l'autre) ne modifie pas non plus les caractéristiques de l'immiscibilité sur le diagramme, en ce qui concerne l'équilibre entre les deux phases liquides.

c) Système mononitrate-dinitrate-complexe métallique (de thorium).

Les miscibilités des trois couples étant déjà connues, la détermination des valeurs relatives au système ternaire pour le tracé du diagramme est effectuée directement, à partir des trois composés préparés antérieurement.

Des mélanges immiscibles mononitrate-complexe et mononitrate-dinitrate sont additionnés respectivement de quantités mesurées de dinitrate et de complexe jusqu'à la miscibilité.

Il apparaît sur le diagramme (fig. 8) une zone figurant l'existence d'une seule phase liquide et une zone figurant l'existence d'une phase liquide accompagnée d'une phase solide constituée par du mononitrate. Les résultats ainsi obtenus pour les mélanges binaires sont en accord avec ceux figurant sur les diagrammes précédents.

2) Comparaison des systèmes renfermant du plutonium à ceux renfermant du thorium.

Les méthodes expérimentales employées pour l'étude des

systèmes renfermant du plutonium sont un peu différentes de celles décrites précédemment.

a) Systèmes dodécane, mono- ou dinitrate, complexe métallique (de plutonium).

Les déterminations effectuées pour ces systèmes sont relatives à la zone d'existence de deux phases liquides.

Pour chaque système, deux mélanges ternaires, se situant dans la zone d'immiscibilité, sont préparés par extraction. Les deux phases organiques en équilibre sont séparées à 25°C puis analysées. Les droites de conjugaison tracées à partir des résultats ainsi obtenus ne diffèrent pas de celles concernant les systèmes renfermant du thorium (fig. 6 et 7).

b) Système mononitrate-dinitrate-complexe métallique (de plutonium).

Nous effectuons également deux essais pour ce système, en préparant des mélanges se situant dans la zone d'hétérogénéité et comportant donc une phase liquide et une phase solide. Pour cela, nous agitons à chaud (environ 50°C) des binaires mononitrate-dinitrate avec des solutions acides de nitrate de plutonium. Après refroidissement à 25°C et centrifugation, la phase organique liquide est prélevée et analysée. Les résultats obtenus sont, là encore, identiques à ceux relatifs aux thorium (fig.8).

C - Modes opératoires et manipulations.

1) Détermination des limites de miscibilité par mélange direct.

a) Systèmes binaires. Pour déterminer les limites de miscibilité de deux composés on prépare des mélanges de 10, 20 30 ... 90 % en masse de l'un et de 90, 80, 70 ... 10 % de l'autre et on note les valeurs extrêmes des compositions correspondant à l'existence de deux phases. Une deuxième série d'essais avec des variations de compositions plus faibles permet ensuite une meilleure précision.

Pour deux composés liquides à 25°C les différents mélanges sont placés dans des tubes à centrifugeuse, immergés pendant 15 minutes dans un bain à 25°C, agités 3 minutes, de nouveau immergés 5 minutes et enfin centrifugés pendant 5 minutes. Les binaires TLA-dodécane et "dinitrate"-dodécane sont ainsi étudiés.

Si l'un ou les composés sont sous forme solide (ou trop visqueux) à 25°C, on utilise un mode opératoire différent; les mélanges sont d'abord portés dans un bain à 60-70°C où ils sont agités pendant 10 minutes. Ils sont ensuite placés dans un bain à 25°C où ils sont d'abord agités pendant 10 minutes, puis laissés au repos pendant le même temps avant d'être centrifugés pendant 5 minutes. Les binaires mononitrate-dodécane, mononitrate-complexe, mononitrate-"dinitrate", dodécane-complexe, "dinitrate"-complexe et TLA-mononitrate sont étudiés de cette façon. Ils présentent tous, lorsqu'il y a immiscibilité, une phase constituée par un seul composé; l'autre phase peut donc être considérée comme la solution saturée de ce composé dans le second; on effectue, lorsque cela est possible, son analyse pour confirmer le résultat obtenu.

b) Systèmes ternaires. Pour déterminer les limites de miscibilité des systèmes ternaires, nous ajoutons des quantités mesurées croissantes de l'un des trois composés à des mélanges, de composition variable connue, des deux autres jusqu'à ce qu'un changement intervienne dans le nombre de phases. Le mode opératoire est proche de celui décrit ci-dessus : chaque addition est suivie d'une agitation à 65°, puis 25°, d'un repos et d'une centrifugation.

Les opérations suivantes sont réalisées de cette manière :

dodécane - mononitrate	+ trilaurylamine
dodécane - mononitrate	+ dinitrate
dodécane - mononitrate	+ complexe métallique
mononitrate - complexe métallique	+ dodécane
dodécane - complexe métallique	+ mononitrate
dodécane - complexe métallique	+ dinitrate
mononitrate - complexe métallique	+ dinitrate
mononitrate - dinitrate	+ complexe métallique

Le mode opératoire pour l'addition de mononitrate à un mélange TLA - dodécane est différent; dans ce cas des quantités croissantes pesées de solide sont ajoutées, dans différents tubes, à la même quantité d'une solution à 50 % en volume de TLA dans le dodécane, puis les mélanges sont agités 20 minutes à 25°C et centrifugés 5 minutes. Les phases liquides sont ensuite prélevées et analysées pour déterminer leur teneur en mononitrate.

2) Extractions liquide - liquide.

Le système dodécane -TLA- acide nitrique est étudié en introduisant l'acide dans le système à partir d'une phase

aqueuse selon le mode opératoire suivant. Des solutions à 0, 10, 20 ... 100 % en masse de TLA dans le dodécane sont préparées dans des tubes à centrifugation; ces solutions sont mises en contact avec des quantités croissantes connues d'acide nitrique aqueux. Après chaque addition les tubes sont plongés 10 minutes dans le bain à 25°C puis agités 5 minutes, replongés 10 minutes dans le bain et enfin centrifugés pendant 5 minutes. La quantité d'acide présent dans le milieu organique au moment d'un changement dans le nombre de phases est déterminée par différence entre la quantité totale introduite et celle restant en phase aqueuse. Quelques dosages directs sur la solution organique sont effectués pour vérifier la validité de cette méthode de détermination.

La détermination des limites de miscibilité est effectuée par approximations successives avec trois séries consécutives d'essais.

L'étude des binaires TLA-mononitrate, dinitrate-mononitrate, dodécane-mononitrate et dodécane-dinitrate, formés par extraction, est incluse dans cette série de manipulations.

Pour déterminer la solubilité maximale de l'acide nitrique dans les mélanges dodécane-TLA, on opère de la même façon, en employant de l'acide concentré (#14 N) et en prenant des précautions spéciales pour éviter tout échauffement. Dans ce cas, deux essais sont effectués pour chaque mélange organique : le premier avec un volume de solution d'acide et le second avec deux volumes; dans tous les cas ces deux essais donnent des résultats identiques.

Des extractions d'acide sont également effectuées pour préparer des solutions organiques de concentration définie dans le but d'étudier les compositions des deux phases liquides à l'équilibre soit dans le système TLA-dodécane-mononitrate, soit dans les systèmes renfermant le complexe métallique.

Dans le premier cas, des mélanges TLA-dodécane de composition convenable sont agités 15 minutes avec des quantités déterminées d'acide nitrique aqueux, puis les phases aqueuses sont éliminées et les phases organiques sont portées 10 minutes à 25°C, agitées 5 minutes, reportées 10 minutes à 25°C, et enfin centrifugées pendant 5 minutes. Les phases lourdes sont ensuite séparées avec soin des phases légères et les unes et les autres sont pesées et analysées pour déterminer leur teneur en amine et en mononitrate, les quantités de dodécane étant obtenues par différence. La connaissance des quantités initiales de chacun des trois composés permet une vérification, en faisant le bilan. Comme la neutralisation complète de l'amine n'est pas atteinte, tout l'acide introduit passe en phase organique et il n'est pas nécessaire de doser la phase aqueuse après extraction.

Pour préparer des systèmes dodécane - complexe métallique-mononitrate ou dinitrate, ou mélange des deux, comportant deux phases liquides, on procède en deux étapes. En premier lieu, on prépare des solutions de TLA salifiée, par extraction. Pour cela des mélanges de compositions définies sont agités 15 minutes avec des quantités convenables de phase aqueuse renfermant 1 mole d'acide nitrique et 4 moles de nitrate d'aluminium par litre. Ces phases sont ensuite séparées et dosées pour vérifier la quantitativité de l'extraction d'acide (due à la présence du relargant). On dissout ensuite des quantités déterminées de

nitrate de thorium pulvérisé dans les phases organiques en agitant dans un bain à 60-70°C; après dissolution du sel minéral, les mélanges sont maintenus 10 minutes à 25°C, agités 5 minutes, portés à nouveau 10 minutes à 25°C, et, enfin, centrifugés pendant 5 minutes. Les deux phases liquides de chaque système sont séparées soigneusement, pesées, puis analysées pour déterminer leur teneur en thorium et en amine totale.

Ces résultats permettent de déduire leur composition complète; une vérification est faite en effectuant un bilan en comparaison avec les quantités introduites au départ.

Tous les essais sont réalisés avec des volumes totaux de l'ordre de 5 ml. Les quantités de solide sont déterminées par pesée, celles des liquides par pesée ou à l'aide de burettes à piston : nous n'utilisons pas les burettes ordinaires ni les pipettes (sauf pour phases aqueuses), afin d'éviter des erreurs avec les liquides trop visqueux.

Essais avec plutonium.

Les modes opératoires décrits ci-dessus ne concernent pas les essais relatifs au plutonium qui doivent être effectués de façon spéciale en raison de la nature de ce métal.

Les systèmes ternaires mono- ou dinitrate-dodécane-complexe de plutonium sont préparés en deux étapes; 10 ml de solution de TLA à environ 20 et 30 % en volume dans le dodécane sont agités pendant 5 minutes avec un volume à peu près égal de phase aqueuse 1 N ou 2,5 N en acide nitrique et renfermant 40 g/l de plutonium. Après centrifugation, on élimine la phase aqueuse et on effectue une analyse complète de la phase organique lourde

après avoir isolé celle-ci. On remélange ensuite les deux phases organiques dans leurs proportions initiales et on ajoute à l'ensemble une quantité calculée de TLA afin de neutraliser l'acidité en excès par rapport au mononitrate ou au dinitrate. Après 10 minutes d'agitation, les deux phases sont de nouveau séparées par centrifugation puis pesées et analysées.

Les systèmes ternaires mononitrate-dinitrate-complexe de plutonium sont préparés en équilibrant des mélanges immiscibles mononitrate-dinitrate avec des solutions aqueuses à 20 g/l de plutonium et 0,5 N ou 1 N en acide nitrique. L'agitation est effectuée pendant 5 minutes dans un bain à environ 60°C; après centrifugation, on élimine la phase aqueuse et on laisse les deux phases organiques en contact à 25°C pendant 15 minutes. On les agite ensuite pendant 5 minutes et, après centrifugation, on procède à l'analyse de la phase liquide.

Ces manipulations sont effectuées dans une boîte à gants où la température est maintenue entre 24 et 26°C.

III - AMELIORATION DE LA MISCIBILITE

DANS LES SOLUTIONS ORGANIQUES DE TRILAURYLAMINE.

Après avoir effectué l'étude des phénomènes d'immiscibilité dans l'ensemble du domaine de concentrations des systèmes à base de TLA, nous allons maintenant tenter d'interpréter qualitativement ces phénomènes à partir de notions théoriques pouvant par la suite, guider le choix d'additifs capables d'améliorer la miscibilité.

Les phénomènes d'immiscibilité intervenant dans les milieux liquides sont des manifestations de l'écart que présentent ces milieux avec les solutions idéales. Plus précisément, on peut dire que l'immiscibilité entre deux ou plusieurs constituants d'une phase liquide résulte d'une déviation positive importante par rapport à la loi de Raoult; cette déviation est causée par une valeur positive élevée de la différence entre la moyenne des forces d'interaction moléculaire des composants individuels et la moyenne de ces forces dans leur mélange. Les forces physico-chimiques intermoléculaires concernées sont les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals, la présence des premières classant le milieu dans la catégorie spéciale des liquides "associés", (bibliographie générale : /41/, /42/, /43/).

Dans les systèmes où les liaisons hydrogène n'interviennent pas, la cohésion entre les molécules peut être assurée par un ou plusieurs des trois types d'interaction du Van der Waals /42/

l'interaction de Keesom entre deux molécules de moment dipolaire permanent μ ; l'énergie moléculaire (ϵ_K) est obtenue par l'équation :

$$\epsilon_K = - \frac{2}{3} \frac{1}{r^6} \frac{\mu^4}{k T}$$

l'interaction de Debye entre une molécule constituant un dipole permanent et une molécule constituant un dipole par l'effet inducteur du premier

$$\epsilon_D = - \frac{2 \alpha \mu^2}{r^6}$$

l'interaction de London entre deux molécules sans moment dipolaire permanent mais possédant un moment dipolaire instantané

$$\epsilon_L = - \frac{3}{4} \frac{I \alpha^2}{r^6}$$

Dans ces formules, les symboles représentent les grandeurs suivantes :

- Γ : distance d'interaction
- μ : moment dipolaire
- k : constante de Boltzman
- T : température absolue
- α : polarisabilité moléculaire
- I : énergie d'ionisation (considérée approximativement comme une constante pour les composés organiques /42/).

L'énergie cohésive (U) d'un système liquide non associé résulte de l'ensemble de ces interactions; elle est égale à la chaleur molaire de vaporisation à volume constant (ΔU_V). Pour l'étude des phénomènes d'immiscibilité on emploie une grandeur comparative dénommée énergie cohésive spécifique

$$\left(\frac{\Delta U_V}{V : \text{volume molaire}} \right)$$

En simplifiant les équations exposées ci-dessus, on obtient les relations qui lient les éléments de la cohésion spécifique d'un composé liquide à ses caractéristiques moléculaires, en supposant V proportionnel à (r^3) /42/ :

$$\begin{aligned} \epsilon_K &= f_1 \left(\frac{\mu^2}{V} \right)^2 \\ \epsilon_D &= f_2 \left(\frac{\alpha}{V} \right) \left(\frac{\mu^2}{V} \right) \\ \epsilon_L &= f_3 \left(\frac{\alpha}{V} \right)^2 \end{aligned}$$

Un composé sera donc miscible avec un milieu donné si il présente des valeurs de $\frac{\mu^2}{V}$ et de $\frac{\alpha}{V}$ peu différentes de celles du milieu, ce qui assure une énergie cohésive spécifique du mélange peu différente de celles de chacun des deux constituants séparés.

En conséquence, la miscibilité avec le milieu doit être une fonction de deux variables caractéristiques des composés considérés ($\frac{\mu^2}{V}$ et $\frac{\alpha}{V}$).

Quand les liaisons hydrogène participent à la cohésion d'un liquide, il n'est plus possible de relier l'énergie de cohésion à des données physico-chimiques simples car celles-ci ne peuvent pas indiquer directement la force de la liaison hydrogène, ni celles des interactions de Van der Waals à cause de l'existence de formes "polymérisées" /41/, /42/, /43/.

Cependant, il est possible que la miscibilité d'un tel composé avec un milieu donné soit en relation avec son énergie de cohésion spécifique, à condition que celle-ci soit fortement influencée par la force des liaisons hydrogène, surtout si le milieu considéré est capable de présenter ces liaisons /41/.

Dans les systèmes binaires et ternaires étudiés au cours de la première partie de ce travail, les immiscibilités doivent provenir de différences importantes entre les valeurs $\frac{\alpha}{V}$, $\frac{\mu^2}{V}$ et du potentiel de liaison hydrogène des constituants. Ces valeurs sont difficiles à déterminer mais les caractères de miscibilité des constituants avec des composés divers donnent des indications précieuses sur la nature et l'importance des forces inter-moléculaires assurant la cohésion à l'état pur. Par ailleurs, les composés dont l'addition augmente la miscibilité entre les constituants des milieux organiques renfermant la TLA sont, à priori, bien miscibles à chacun de ces constituants.

Donc, pour le choix d'un additif convenable, nous procédons d'abord à la détermination de la solubilité de chacun des constituants dans différents solvants; puis, nous confirmons les résultats en mesurant l'aptitude d'une série de composés organiques à améliorer la miscibilité dans un mélange donné.

Préalablement, il nous a paru intéressant de connaître approximativement la nature et la grandeur des interactions moléculaires des liquides organiques utilisés dans cette partie de notre travail.

1) Caractéristiques des solvants utilisés.

Le choix des solvants est guidé par un impératif d'ordre chimique : la passivité vis-à-vis des constituants du système étudié, et aussi par un impératif d'ordre pratique : la facilité d'approvisionnement. La liste de ceux que nous avons retenus figure dans le tableau n° 1 (voir à la fin).

Pour chaque composé se trouvent indiquées, tirées d'ouvrages spécialisés /42 à 47/, les caractéristiques suivantes : volume molaire en litres à 25°C (rapport de la masse molaire à la masse volumique), polarisabilité moléculaire (α , 10^{-25} cm³) et rapport α/V , moment dipolaire (μ , debyes) et rapport μ^2/V , chaleur d'évaporation à volume constant, à 25°C ($\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT$) (kcal/l).

Les nombreuses valeurs qui ne se trouvent pas dans les ouvrages cités sont déterminées ainsi (x)

pour α , à l'aide des polarisabilités des liaisons et la règle d'additivité /46/

pour μ , par des extrapolations et des comparaisons

pour ΔH_{vap} à 25°C, à l'aide de ΔH_{vap} , à d'autres températures et des capacités calorifiques, ou encore par des extrapolations.

Pour obtenir, à l'aide de ces valeurs, des renseignements sur les liaisons intermoléculaires au sein des différents composés, à l'état pur, nous portons sur un diagramme à coordonnées rectangulaires (fig. 9) les valeurs de $\frac{\Delta U}{V}$ en ordonnées et celles de $\frac{\alpha}{V}$ en abscisses. Nous constatons ainsi que les points représentant les corps des moments dipolaire nul (xx) se placent régulièrement sur une courbe dont l'allure est compatible avec l'équation :

$$\frac{\Delta U}{V} = f \left(\frac{\alpha}{V} \right)^2$$

(x) Exemples page 57.

(xx) Les numéros portés sur les figures sont ceux affectés aux composés correspondants sur le tableau n° 1.

Nous pouvons donc dire que cette courbe représente la variation de la contribution de l'énergie de London à la cohésion spécifique en fonction de $\frac{\alpha}{V}$.

Tous les autres points se situent au-dessus de ce premier tracé, ce qui est la conséquence logique du fait que les composés qu'ils figurent ont, en plus de l'énergie de London, les énergies des interactions de Keesom et de Debye, et, éventuellement des liaisons hydrogène qui participent à leur cohésion.

En portant en ordonnées (fig. 10), pour chacun des composés (à l'exception de ceux capables de former des liaisons hydrogène), la valeur de leur énergie cohésive spécifique, non assurée par interaction de London ($\frac{\Delta U}{V}$ totale - $\frac{\Delta U}{V}$ de London) et en abscisses celle de $\frac{\mu^2}{V}$ (x), on voit que les points obtenus se placent, très irrégulièrement, autour d'une courbe moyenne de même allure que la première. Cette courbe peut être la représentation de la variation de l'apport des énergies de Keesom et de Debye à la cohésion, en fonction de $\frac{\mu^2}{V}$ (xx). La dispersion des points peut être la conséquence de l'approximation faite pour le tracé et de l'imprécision des valeurs de μ obtenues par déduction, imprécision qui s'accroît sur la valeur de μ^2 .

Malgré cette incertitude, on peut tirer de ces deux figures (9 et 10) un certain nombre de conclusions générales :

(x) Les composés se trouvant sur la courbe précédente (fig. 9) et pour lesquels ($\frac{\Delta U}{V}$ totale - $\frac{\Delta U}{V}$ de London) = 0 sont volontairement omis.

(xx) L'énergie de Debye est une fonction de $\left(\frac{\alpha}{V} \times \frac{\mu^2}{V} \right)$ mais, comme le premier terme varie peu (de 800 à 1200) par rapport au second (de 0 à 290) dans cette série de composés, on peut dire sans grande erreur que $(\epsilon_K + \epsilon_D) = f\left(\frac{\mu^2}{V}\right)$.

- La cohésion des composés non polaires et des composés peu polaires et assez polarisables (toluène, chlorobenzène, bromohexane, -pentane, -butane, diméthyl 2,6 heptanone 4) est assurée totalement, ou presque, par interactions de London.
- La cohésion des composés très polaires et peu polarisables (acétone, nitrométhane, nitro-éthane, acétonitrile) est assurée au moins par moitié, par interactions de Keesom et de Debye.
- Un corps classé comme très polarisable possède une cohésion spécifique inférieure à un corps classé comme très polaire (même peu polarisable) et très inférieure à un corps fortement associé par liaisons hydrogène :

$$\frac{\Delta U}{V}(\text{benzène}) < \frac{\Delta U}{V}(\text{nitrométhane}) < \frac{\Delta U}{V}(\text{méthanol})$$

2) Solubilités des cinq espèces des systèmes étudiés.

Cette étude vise à établir une relation entre la solubilité d'une espèce donnée dans un composé organique et les caractéristiques de celui-ci. Trois familles de composés, parmi ceux du tableau n° 1, sont étudiées successivement pour évaluer l'influence de chacun des paramètres énoncés plus haut :

Pour l'étude de l'influence du rapport α/V , nous utilisons une série de corps de moment dipolaire identique, et égal à zéro, et dont le rapport α/V varie de 904 à 1160. Ce sont les n-hexane, le n-octane, le n-décane, le n-dodécane, le n-tétradécane, le n-hexadécane, le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone et le benzène.

Pour l'étude de l'influence du rapport μ^2/V , nous utilisons une série de corps présentant des valeurs de α/V semblables (de 949 à 963) et dont le rapport μ^2/V varie de 0 à 227. Ce sont l'octane, la méthyl 4 pentanone 2, l'acétate d'amyle, le nitrométhane et l'éther n-butylique.

Nous étudions en plus deux alcools primaires dont l'un (l'éthanol) a une faculté plus grande que l'autre (l'octanol) à donner des liaisons hydrogène.

Les résultats (exprimés en fractions volumiques à 25°C) aboutissent aux conclusions suivantes :

- La TLA est miscible à tous les solvants étudiés, à l'exception de l'éthanol et du nitrométhane. L'immiscibilité est totale avec le nitrométhane et partielle avec l'éthanol (les solutions saturées renferment respectivement 7 % de TLA et 15 % d'alcool).

- Le dodécane présente les mêmes caractéristiques de solubilité que la TLA; cependant, il est totalement miscible à l'éthanol.

- Le "dinitrate" a également des solubilités peu différentes puisqu'il n'est immiscible qu'avec le nitrométhane (les solutions saturées renferment respectivement 4 % de dinitrate et 25 % de nitrométhane).

- Le mononitrate a, dans les solvants étudiés, une solubilité qui croît avec $\frac{\mu^2}{V}$ (fig.11) pour atteindre une valeur limite, mais, dans les solvants non polaires, le phénomène semble être plus complexe; en effet, la solubilité dans les alcanes varie en fonction inverse de $\frac{\alpha}{V}$, avec des irrégularités

importantes (fig. 11), alors que pour les autres solvants non polaires (cyclohexane, benzène, tétrachlorure) elle croît régulièrement avec cette variable. Par ailleurs, la solution saturée dans l'éthanol renferme 94 % de sel d'amine alors que dans le cas de l'octanol-1 elle n'en renferme que 44 %.

- Pour le complexe de thorium (fig. 12), l'immiscibilité, quand elle existe, conduit à deux phases dont l'une est constituée par le composé étudié pur et l'autre par une solution saturée de ce composé dans le complexe. La solubilité, ainsi considérée, varie en fonction de $\frac{\alpha}{V}$ comme dans le cas du mononitrate, avec le même comportement particulier des alcanes; en fonction de $\frac{\mu^2}{V}$ elle passe par un maximum, correspondant à une miscibilité totale, dans une zone difficile à définir (fig. 12). Enfin, le complexe est totalement miscible aux deux alcools.

En considérant la miscibilité d'un binaire comme le résultat de faibles différences entre les valeurs des rapports α/V et μ^2/V et de la tendance à donner des liaisons hydrogène des deux constituants, on peut avoir, d'après les résultats ci-dessus, des renseignements approximatifs sur l'origine des forces de cohésion de chacun des cinq constituants des systèmes étudiés.

Les solubilités du dodécane, de la TLA et du dinitrate ne diffèrent que vis-à-vis des composés possédant un rapport μ^2/V grand (nitrométhane) ou ayant une forte tendance à former des liaisons hydrogène (éthanol). Comme on connaît les caractéristiques du dodécane ($\frac{\mu^2}{V} = 0$, $\frac{\alpha}{V} = 1000$ (*), tendance nulle à donner des liaisons hydrogène), on peut, par comparaison, imaginer celles des deux autres composés.

(*) En assimilant le dodécane technique, dont il est question ici, au n-dodécane.

- La TLA, moins miscible à l'éthanol, doit avoir un rapport μ^2/V peu différent de zéro, un rapport α/V faible (*) et une tendance nulle à former des liaisons hydrogène.

- Le "dinitrate", plus miscible au nitrométhane que le dodécane, doit présenter des rapports α/V et μ^2/V moyens et peut-être une certaine tendance à donner des liaisons hydrogène.

- Le mononitrate a, de manière générale, une solubilité qui croît avec les valeurs des rapports α/V et μ^2/V et la faculté de donner des liaisons hydrogène des composés dans lesquels on le dissout. Cette variation est régulière (sauf pour les alcanes) et les meilleurs solvants sont le benzène, le nitrométhane et l'éthanol. On est donc amené à penser que le mononitrate est caractérisé par des valeurs élevées des rapports α/V et μ^2/V ; par ailleurs, sa tendance à former des liaisons hydrogène est reconnue (voir page 5).

- Le complexe de thorium présente les mêmes caractéristiques de solubilité que le mononitrate, cependant il est moins miscible aux composés possédant un rapport μ^2/V élevé (nitrométhane). Il doit donc présenter un rapport μ^2/V moyen, un rapport α/V fort

et, peut-être, une certaine faculté de donner des liaisons hydrogène.

Ces considérations peuvent conduire à une interprétation générale des immiscibilités dans les systèmes binaires qui nous intéressent : ces immiscibilités semblent être les conséquences des incompatibilités existant entre des espèces de caractère essentiellement ou uniquement polarisable (TLA, dodécane) et des espèces de caractère fortement polaire (complexe métallique mononitrate).

* Nous appliquons les définitions arbitraires suivantes :

$\frac{\alpha}{V} < 900$: faible, $900 < \frac{\alpha}{V} < 1100$: moyen, $\frac{\alpha}{V} > 1100$ fort

$\frac{\mu^2}{V} < 50$: faible, $50 < \frac{\mu^2}{V} < 150$: moyen, $\frac{\mu^2}{V} > 150$ fort

La formation de deux phases liquides dans les systèmes ternaires résulte, dans ce cadre, des différences entre les propriétés de la TLA et celles du mononitrate ou entre les propriétés du dodécane et celles du complexe métallique. Dans le second cas (systèmes renfermant du métal), l'inclinaison des droites de conjugaison (fig. 6 et 7) indique l'influence d'un facteur secondaire qui est l'existence d'interactions relativement fortes entre deux des trois composés et qui conduit à une grande différence entre les compositions des deux phases en équilibre (l'une est formée d'un constituant pratiquement pur : le dodécane). Ce phénomène, dénommé "Solvation spécifique", est fréquent dans les systèmes ternaires comportant deux constituants polaires et un non polaire, et de nombreux travaux ont montré son importance /48/ à /52/.

Après avoir cherché à mettre en évidence les causes des phénomènes d'immiscibilité sur des bases théoriques, nous allons maintenant étudier, par les mêmes méthodes, la possibilité d'atténuer ces phénomènes par l'emploi d'additifs.

Les résultats obtenus concernant les solubilités de chacune des cinq espèces, prises isolément, nous permettent d'avancer que les composés présentant des rapport α/V élevés ou les composés présentant des rapports μ^2/V ou des tendances à former des liaisons hydrogène moyens seront des additifs valables; cependant, une étude plus complète s'impose pour un choix précis.

3) Influence des caractéristiques d'un additif sur son aptitude à homogénéiser un système donné.

Cette étude vise à établir une relation entre les caractéristiques de divers composés organiques (κ) et leur efficacité dans la suppression de l'immiscibilité dans un système ternaire donné. Nous choisissons comme référence un mélange ternaire renfermant du thorium dont nous fixons la composition de façon à avoir une quantité suffisante de ce complexe métallique sans entraîner une viscosité trop forte et, par ailleurs, de manière à ce que l'addition d'environ 10 % en masse de dinitrate assure l'homogénéisation ($\kappa\kappa$).

Le système retenu a la composition massique suivante :

- dodécane	65 %
- "dinitrate" de trilaurylammonium	22,8 %
- Complexe mononitrate de trilauryl-ammonium- nitrate de thorium	12,2 %

Il se situe dans la zone d'immiscibilité (fig. 7) avec un rapport massique phase lourde/phase légère égal à 2,0.

A une quantité donnée (3,21 g ou 3,93 m/l) nous ajoutons des quantités mesurées de divers solvants jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'une seule phase à 25°C, et nous définissons l'efficacité d'amélioration de la miscibilité pour chaque additif comme l'inverse du volume (ml) ajouté à ce moment ($\kappa\kappa\kappa$), en

(κ) Ceux figurant sur le tableau n° 1.

($\kappa\kappa$) Ce qui doit permettre d'assurer l'homogénéisation avec des quantités relativement faibles d'additifs.

($\kappa\kappa\kappa$) Nous avons élaboré cette méthode afin de pouvoir chiffrer de manière comparative l'intérêt présenté par les divers composés employés comme additifs.

vérifiant à chaque fois la réversibilité de l'homogénéisation avec la température.

Les résultats (efficacité = $\frac{1}{v \text{ (ml)}}$) sont portés sur le tableau n° 1 (voir à la fin).

En portant sur un diagramme à coordonnées rectangulaires (fig. 13), pour chaque composé figurant dans le tableau n° 1 (κ) les valeurs de l'efficacité en ordonnées et celles de α/V en abscisses, on constate que les points représentatifs des composés non polaires ($\mu = 0$) se placent assez régulièrement autour d'une même courbe de pente positive, ainsi que les points représentatifs de certains dérivés aromatiques polaires (mono et di-chlorobenzène et nitrobenzène). Tous les autres points se trouvent au-dessus de cette courbe et, approximativement, dans la zone du diagramme où elle se trouve confondue avec l'axe des abscisses (efficacité = $f\left(\frac{\alpha}{V}\right) = 0$). Ils sont donc représentatifs des composés polaires dont l'efficacité ne doit varier qu'avec la valeur du rapport μ^2/V ($\kappa\kappa$).

Nous portons sur un second diagramme (fig. 14) les valeurs de l'efficacité de chacun de ces corps en ordonnées et celles du rapport μ^2/V en abscisses; il apparaît que l'on peut relier la plupart des points par une courbe passant par un maximum, ceux qui s'en écartent étant représentatifs des dérivés bromés (bromo-éthane, -propane, -butane, -pentane et -hexane).

En comparant ces deux courbes figurant les variations de l'efficacité avec celles donnant les variations de l'énergie

(κ) Exceptés les alcools et l'acide acétique.

($\kappa\kappa$) Composés polaires du tableau n° 1, exceptés les alcools, l'acide acétique, le monochlorobenzène, le dichlorobenzène et le nitrobenzène.

cohésive spécifique, en fonction des mêmes variables (fig. 9 et 10), on peut tirer les conclusions suivantes (*):

Les composés dont la cohésion est reliée essentiellement à la polarisabilité ont une efficacité qui croît avec α/V , à l'exception des bromo-butane, -pentane et -hexane et de la diméthyl 2,6 heptanone 4.

Les composés dont la cohésion est reliée à la fois à la polarisabilité et au moment dipolaire ont une efficacité qui varie en fonction de $\frac{\mu^2}{V}$, à l'exception des bromo-éthane et -propane et du nitrobenzène.

Dans les exceptions, le nitrobenzène semble avoir une efficacité attribuable à l'action de sa polarisabilité uniquement, alors que sa cohésion est reliée à la fois à $\frac{\alpha}{V}$ et $\frac{\mu^2}{V}$; pour la diméthyl 2,6 heptanone 4 l'inverse se produit; la cohésion n'est apparemment due qu'à l'influence de $\frac{\alpha}{V}$ tandis que l'efficacité semble être reliée à $\frac{\mu^2}{V}$. Quant aux dérivés bromés, ils forment un groupe particulier dont l'efficacité croît en fonction de $\frac{\mu^2}{V}$ mais d'une manière différente de celle des autres composés (fig. 14).

Ceci nous amène à considérer, vis-à-vis de leurs caractéristiques, cinq groupes de solvants :

- Dans les composés non polaires ($\mu = 0$) ceux qui sont peu polarisables (alcane) ont une efficacité peu différente de zéro et ceux qui sont très polarisables (benzène, tétrachlorure

-(*) Valable dans la série des composés du tableau n° 1.

de carbone ...) ont une efficacité qui croît avec la valeur du rapport α/V .

- Dans les composés polaires, ceux qui sont peu polarisables (acétate d'éthyle, acétone, nitropropane ...) ont une efficacité qui varie en fonction de $\frac{\mu^2}{V}$ en passant par un maximum et pour ceux qui sont très polarisables (nitrobenzène, chlorobenzène, dichlorobenzène) l'efficacité semble varier avec α/V comme si ces composés n'étaient pas polaires (*).

Les composés ayant la faculté d'échanger des liaisons hydrogène ne peuvent être étudiés de la même manière, nous avons représenté (fig. 15) la variation de l'efficacité en fonction de l'énergie de cohésion spécifique dans une série d'alcools primaires. Dans ce cas, l'efficacité varie régulièrement en fonction inverse de $\frac{\Delta U}{V}$.

A notre connaissance, aucune étude systématique n'a été décrite concernant l'influence des caractéristiques moléculaires des "solvants secondaires" ou des additifs sur leur efficacité vis-à-vis des systèmes d'extraction à base d'amines à longues chaînes. Certains auteurs ont envisagé l'existence de relations entre le moment dipolaire ou la polarisabilité et la miscibilité dans de tels systèmes /15/, /21/, /26/, /27/, /34/, /55/, /57/, mais les études ont surtout porté sur l'influence de la constante diélectrique et les résultats fragmentaires concernent généralement l'agrégation des sels d'amines /10/, /12/, /13/, /18/, /22/, /36/, /48/, /49/, /58/.

(*) Les résultats concernant ce dernier groupe étant plus restreints il est possible qu'ils constituent des cas particuliers.

D'autre part, l'action homogénéisante des alcools, connue depuis longtemps /56/, /57/ est interprétée de diverses façons :

- diminution du caractère polaire du sel d'amine à la suite du branchement de nouvelles chaînes hydrocarbonées (fixation de l'alcool par liaisons hydrogène) /26/, /59/,
- augmentation du caractère polaire du "solvant secondaire" /60/.
- diminution de la taille des micelles /25/.

Nos résultats permettent une interprétation plus générale : l'efficacité particulièrement élevée des alcools semble être attribuable à la grande capacité d'interaction moléculaire qui est elle-même la conséquence de leur forte énergie de cohésion.

Un composé comme le nitropropane dont la cohésion spécifique est peu différente de celle du dodécanol 1 a une efficacité un peu moins élevée que celui-ci; par contre le chlorobenzène, qui agit selon sa polarisabilité, est nettement moins efficace.

Tableau n° 2

	$\frac{\Delta U}{V}$ (kcal/l)	Facteur essentiel d'interaction	Efficacité (ml) ⁻¹
dodécanol 1	92	$\frac{\alpha}{V}$ et liaisons hydrogène	15,90
nitropropane	93	$\frac{\mu^2}{V}$	12,50
chlorobenzène	90	$\frac{\alpha}{V}$	5,60

Le même classement se trouve à d'autres valeurs de $\frac{\Delta U}{V}$ et indique une décroissance relative de l'efficacité des additifs dans l'ordre : alcools primaires > composés de caractère polaire > composés de caractère polarisable (pour une même énergie cohésive spécifique).

L'ensemble de ces résultats peut faciliter le choix d'un additif soit, de façon générale, en permettant de prévoir l'efficacité d'un composé quelconque, d'après ses caractéristiques moléculaires, soit en donnant la possibilité de choisir un des composés les plus efficaces parmi ceux étudiés. Cependant, un additif ne peut être choisi uniquement en fonction de son efficacité; d'autres qualités sont requises, dont la principale est la passivité vis-à-vis de l'extraction. En effet, un additif convenable ne doit pas modifier de façon importante le coefficient de distribution du plutonium, et nous allons maintenant effectuer quelques essais afin d'avoir des renseignements généraux sur ce problème.

4) Influence des caractéristiques d'un additif sur le coefficient de partage du thorium ou du plutonium.

Les qualités extractives des sels d'amines, vis-à-vis des acides et des sels métalliques, sont très influencées par la nature du "solvant secondaire" dans lequel ils sont dissous /8/, /19/, /64/, /68/. Les résultats dont nous avons connaissance semblent indiquer, bien qu'il y ait des exceptions /61/, que les composés qui ont les meilleurs pouvoirs solubilisants amènent les plus faibles coefficients de distribution en faveur de la phase organique (E_a^0). Ceci peut très bien s'expliquer par la diminution de l'affinité entre l'espèce à extraire et le "solvant",

causée par l'augmentation de l'interaction entre celui-ci et le "solvant secondaire" /14/, /62/, /63/, /65/.

Il est normal qu'un additif ait une influence identique à celle du "solvant secondaire" puisqu'ils ne diffèrent que par leurs quantités relatives. Effectivement, l'addition de petites quantités d'alcools a un effet dépressif notable sur l'extraction du thorium et du plutonium par les sels d'amines, ce qui peut s'expliquer par la "neutralisation" des groupements sur lesquels se fixent les métaux, à la suite de la formation de liaisons hydrogène /36/.

Pour confirmer ces résultats nous déterminons les coefficients de partage entre une solution aqueuse de thorium ou de plutonium (0,5 ou 0,1 g/l) dans l'acide nitrique 2 N et une solution de TLA à 20 % dans le dodécane, prééquilibrée avec de l'acide nitrique aqueux 2,5 N, et additionnée de 10 % en volume de divers composés organiques (x).

Pour obtenir des renseignements directement utilisables sur la nature du phénomène, nous portons les valeurs trouvées pour E_a^0 du thorium en fonction de l'efficacité d'homogénéisation, pour chacun des additifs (fig. 16). Il apparaît qu'il existe une relation, très grossièrement linéaire, entre les deux séries de chiffres, le coefficient de partage variant en fonction inverse de l'efficacité; cela est en parfait accord avec les données bibliographiques citées plus haut.

Les résultats obtenus au cours des essais de vérification confirment d'ailleurs l'allure de cette variation pour le plutonium

(x) Ces composés, figurant dans le tableau n° 1, ont des solubilités dans l'eau inférieures à 1 g/l. La quantité ajoutée représente 10 % du volume initial de la solution de TLA.

Tableau n° 3

Additif	Efficacité	E_a^0 Pu
n-dodécane	0,1	340
chlorobenzène	5,60	250
dodécanol 1	15,90	90
déca-hydro-naphtalène	0,85	320

5) Choix d'un additif.

Vis-à-vis du mode de variation de l'efficacité, on peut distinguer, parmi ceux que nous avons étudiés, trois groupes d'additifs (x).

L'efficacité croît avec $\frac{\alpha}{V}$ pour les composés chez lesquels la valeur de ce rapport est supérieure à 1000 (limite approximative).

L'efficacité croît avec $\frac{\mu^2}{V}$ (entre 0 et 150) pour les composés présentant un rapport $\frac{\alpha}{V}$ inférieur à 1000.

Pour les composés susceptibles de former des liaisons hydrogène nous ne connaissons que la variation de l'efficacité chez les alcools primaires.

Un additif efficace doit donc posséder soit une valeur élevée du rapport α/V , soit une valeur élevée (mais inférieure à 150) du rapport μ^2/V , ou bien, être capable de former des liaisons hydrogène comme l'octanol 1 et le dodécanol 1. Parmi les composés

(x) Ce classement est une simplification de celui effectué p.43.

figurant sur le tableau n° 1, un certain nombre répondent à ces conditions mais, en tenant compte des autres facteurs qui doivent guider le choix d'un additif (x) et qui sont : la très faible solubilité dans l'eau, la bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'acide nitrique et des radiations et la faible volatilité, il n'y a que quelques corps qui nous semblent intéressants : le chloro 1 nitro 1 propane, la diméthyl-2,6 heptanone-4, l'octanol 2 et le déca-hydro-naphtalène. Les trois premiers sont très efficaces mais il n'en est pas de même pour le dernier et l'emploi de celui-ci ne peut s'envisager qu'en quantités importantes par rapport aux solutions d'extraction. L'étude sélective a donc été divisée en deux parties :

a) Etude des composés efficaces.

Nous effectuons les déterminations des caractéristiques essentielles de chacun des trois composés. La première mesure effectuée est celle de l'efficacité vis-à-vis des systèmes employés en pratique. Pour cela, nous déterminons la quantité maximale de thorium que peuvent extraire, en restant homogènes à 25°C (xx), des solutions de TLA à 20 % dans le dodécane, pré-équilibrées avec de l'acide nitrique 2,5 N et additionnées de quantités variables du composé à étudier. Les résultats (fig.17) montrent que l'augmentation de la limite de charge en fonction de la concentration en additif évolue d'une manière particulière pour l'octanol 2 (xxx). De ce fait, il est le moins efficace des trois aux fortes concentrations en thorium, sans que les écarts soient importants.

- (x) Autres que l'efficacité et la passivité vis-à-vis de l'extraction.
- (xx) Cette quantité maximale est couramment dénommée "limite de charge".
- (xxx) Nos résultats concernant l'octanol 2 sont parfaitement compatibles avec ceux que l'on trouve dans les publications antérieures (/7/).

En ce qui concerne la miscibilité à l'eau, elle est déterminée par les coefficients de partage entre la phase organique (de même nature que ci-dessus) et une solution aqueuse 2 N d'acide nitrique. Les résultats sont les suivants :

octanol 2	$E_{aO}^o = 80$
chloro 1 nitro 1 propane	$E_{aO}^o = 20$
diméthyl 2,6 heptanone 4	$E_{aO}^o = 150$

Pour le dérivé halogéné, quelques déterminations de masse volumique à 25°C montrent que cet additif n'augmente pas de manière gênante la densité du milieu et que, d'autre part, la mesure de cette grandeur permet un dosage précis de l'additif (5 % en volume provoquent une augmentation de 0,790 g/ml à 0,810 g/ml de la masse volumique de la solution acidifiée d'amine).

b) Etude du déca-hydro-naphtalène.

Ce composé, couramment dénommé "décaline", étant d'efficacité faible, doit être employé en quantités importantes; on ne peut donc le considérer comme un additif mais plutôt comme un "solvant tertiaire". Les études en vue de son utilisation sont effectuées sur des bases différentes de celles décrites ci-dessus, la variable employée étant le rapport volumique :

$$\frac{\text{décaline}}{\text{décaline} + \text{dodécane}}$$

Les variations de la limite de charge en thorium et des masses volumiques à 25°C des solutions acidifiées (courbe A) ou basiques (courbes B) sont portées sur la figure 18.

L'ensemble des résultats nous permet de dresser le tableau comparatif suivant :

Tableau n° 4

	Décaline	Diméthyl 2,6 heptanone 4	Chloro 1 nitro 1 propane	Octanol 2
Quantité (✱) nécessaire	440 ml	85 ml	43 ml	53 ml
E _a ^o de l'additif	Sans importance pratique	150	20	80
Dosage	Précis, par mesure de masse volumique		Précis par mesure de masse volumique.	Très imprécis, par le bichromate
Avantages et inconvénients divers	Augmentation légère de la viscosité (✱✱) et de la masse volumique des phases organiques.	Très peu stable devant l'acide nitrique /72/.	Susceptible d'extraire des produits de fission /70/, /71/	Forte diminution du coefficient de partage du plutonium

(✱) Quantité nécessaire pour qu'un litre de TLA à 20 % dans le dodécane (ou mélange dodécane-décaline) puisse extraire, sans immiscibilité, 15 g de thorium.

(✱✱) Viscosité d'une solution à 20 % de TLA dans le dodécane : 2,1 centipoises /7/, viscosité du dodécane technique : 1,2 centipoises /7/, viscosité de la décaline : 1,9 centipoises /73/.

Il nous semble que cette comparaison est favorable à la décaline, bien que ce composé ne soit pas un véritable additif. Pour compléter les renseignements à son sujet, nous étudions son influence sur la température de cristallisation du mononitrate de trilaurylammonium et sur le coefficient de partage du thorium (fig. 19). Enfin, nous vérifions, en sa présence, les valeurs de la distribution de l'acidité libre puis du plutonium; ceci est effectué en équilibrant des solutions à 20 % de TLA dans divers mélanges dodécane-décaline avec des solutions aqueuses, de volumes égaux, 2,5 N en acide nitrique puis, après dosage de l'acidité libre organique, en mesurant le coefficient de partage du plutonium entre ces solutions. Les résultats sont portés sur le tableau n° 5; ils sont, comme les précédents, très encourageants et nous conduisent à envisager l'emploi de la décaline dans le procédé industriel.

Tableau n° 5

Rapport volumique : décaline décaline+dodécane	Acidité libre en phase organique	E _a ^o Pu
0	0,138 N	320
30 %	0,138 N	340
60 %	0,140 N	280
100 %	0,140 N	280

MODES OPERATOIRES ET MANIPULATIONS.

a) Détermination des limites de miscibilité des systèmes binaires.

Ces essais sont effectués par mélange direct selon des méthodes analogues à celles décrites au cours du précédent chapitre. Ils concernent les solubilités des cinq espèces des systèmes étudiés (TLA, dodécane, mononitrate, "dinitrate", complexe organo-métallique de thorium) dans divers composés organiques.

b) Mesure de l'efficacité d'homogénéisation.

Nous rappelons que nous définissons l'efficacité d'homogénéisation comme étant l'inverse du volume d'additif nécessaire pour rendre homogène un système de référence initialement composé de deux phases liquides. Ce système a la composition massique suivante :

dodécane	65	%
"dinitrate"	22,8	%
complexe de thorium	12,2	%

Il est préparé par extraction d'acide et dissolution de nitrate de thorium (selon la méthode décrite au cours du précédent chapitre) et est constitué par 177 ml de phase légère (133 g) et 310 ml de phase lourde (265 g).

Après la préparation, les deux phases sont conservées séparément. Pour chaque essai, on reconstitue un échantillon du système en rassemblant certaines quantités des deux liquides en respectant leur rapport initial (2,50 ml de phase lourde et

1,43 ml de phase légère). Cet échantillon est placé dans un tube à essais, lui-même immergé dans une cellule en verre, thermostatée par circulation d'eau à 25°C, derrière laquelle se trouve un dispositif d'éclairage. On obtient une agitation convenable à l'aide d'un barreau magnétique pendant que l'on ajoute lentement l'additif, avec une microburette à piston, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'une seule phase.

Quand deux phases sont en présence, la dispersion, due à l'agitation, provoque une diffusion de la lumière, tandis que, quand l'homogénéisation est réalisée, le milieu est limpide. Le passage de l'aspect trouble à l'aspect transparent permet, avec une grande précision, de noter la quantité d'additif nécessaire. Après l'opération, on retire le tube de la cellule thermostatée et on vérifie qu'une petite diminution de température (0,5 °C) provoque à nouveau la séparation des phases.

Les résultats de ces essais sont portés sur le tableau n° 1.

c) Détermination des coefficients de partage du thorium et du plutonium.

Les coefficients de partage sont calculés à partir des concentrations en métal des deux phases (aqueuse et organique); après 10 minutes d'agitation vigoureuse et 3 minutes de centrifugation. Les solutions aqueuses renferment initialement 0,1 g/l de plutonium ou 0,5 g/l de thorium, elles ont toutes une concentration en acide nitrique égale à 2 mol/l. Les résultats portés sur la figure n° 16 et les tableaux n° 3 et n° 5 sont déterminés de cette façon.

d) Détermination des limites de charge en thorium.

Ces déterminations sont effectuées successivement par deux modes opératoires qui se recoupent.

α) Un volume de solution de TLA à 20 % dans le dodécane, prééquilibrée avec une solution aqueuse 2,5 N d'acide nitrique, est additionné d'une quantité donnée de composé étudié. On dissout ensuite dans le milieu, à 70°C, du nitrate de thorium par fractions pesées, chaque addition étant suivie d'une immersion du tube, pendant 10 minutes, dans un bain à 25°C. On note la quantité totale de thorium introduite quand une seconde phase apparaît à cette température.

β) Pour confirmer le résultat obtenu, on ajoute directement dans la solution acidifiée de TLA la quantité totale de nitrate de thorium déterminée ci-dessus. Après dissolution à 70°C, le tube est plongé dans une cellule thermostatée à 25°C pendant 10 minutes, après quoi on effectue, comme plus haut, une coulée progressive d'additif jusqu'à ce qu'il n'y ait qu'une seule phase; on vérifie que le volume ainsi versé correspond à celui ajouté au départ dans la première manipulation.

Dans l'étude de la décaline, le premier mode opératoire est seul employé, avec des solutions de TLA à 20 % dans différents mélanges dodécane-décaline.

Les résultats de ces essais sont portés sur les figures n° 17 et 18.

e) Détermination des coefficients de partage des composés organiques.

Ces coefficients sont mesurés entre 500 ml de solution aqueuse 2 N d'acide nitrique et 20 ml de solution de TLA à 20 % dans le dodécane, prééquilibrée avec de l'acide nitrique 2,5 N

et additionnée de quantités déterminées des composés à étudier.

Après 2 heures d'agitation, puis 30 minutes de décantation, on déduit la teneur en additif de la phase organique à partir de la limite de charge de celle-ci; cette limite de charge (en thorium) est elle-même déterminée à l'aide du premier des deux modes opératoires décrits ci-dessus. Ce procédé évite le dosage chimique tout en donnant des résultats très valables, au point de vue pratique.

Pour chacun des trois composés étudiés, on effectue trois essais, les quantités ajoutées au départ étant celles nécessaires pour assurer une charge en thorium de 15 g/l, soit :

- 0,86 ml de chloro 1 nitro 1 propane
- 1,68 ml de diméthyl 2,6 heptanone 4
- 1,06 ml d'octanol 2.

Les coefficients de partage, portés sur le tableau n° 4, sont exprimés, à l'équilibre, par la relation :

$$E_a^0 = \frac{\text{concentration de l'additif dans la phase organique}}{\text{concentration de l'additif dans la phase aqueuse}}$$

la concentration dans la phase aqueuse étant égale au produit par $\frac{20}{500}$ (rapport des volumes) de la différence entre les concentrations initiales et finales de la phase organique :

$$E_a^0 = \frac{\phi_{eq}}{\phi_i - \phi_{eq}} \times \frac{500}{20}$$

(ϕ_i et ϕ_{eq} représentent respectivement les concentrations en volume initiale et à l'équilibre de l'additif dans la phase organique).

f) Détermination des températures de cristallisation.

Les températures de cristallisation du mononitrate dans des solutions de TLA à 20 %, prééquilibrées avec de l'acide nitrique 2,5 N aqueux, sont déterminées au cours du réchauffement. Des volumes d'environ 2 ml de solutions sont portés à -5°C puis placés dans une cellule à circulation d'eau froide où la température s'élève d'un demi degré par minute. L'agitation est obtenue avec un barreau magnétique.

On note ainsi, à 0,5°C près, les températures de disparition des derniers cristaux qui sont portées sur la figure n° 19.

Exemples de détermination approximative des valeurs physico-chimiques figurant sur le tableau n° 1.

La polarisabilité moléculaire du bromo-1 hexane est déterminée à partir de celle de l'hydrocarbure correspondant ($118.10^{-25} \text{ cm}^3$) /46/ et à l'aide des polarisabilités partielles des liaisons C-H ($6,5.10^{-25} \text{ cm}^3$) et C-Br (36.10^{-25} cm^3) /46/ :

$$\alpha = (118 + 36 - 6,5) \neq 148.10^{-25} \text{ cm}^3$$

Les moments dipolaires de l'octanol 1 et du dodécanol 1 sont obtenus à partir des valeurs de ceux des alcools primaires légers, par extrapolation :

méthanol	:	= 1,70 debye		
éthanol	:	1,69	octanol 1	: # 1,63 debye
propanol 1	:	1,68	/44/	
butanol 1	:	1,67	dodécanol 1	: # 1,60 debye

On utilise les capacités thermiques pour la détermination de la chaleur de vaporisation à 25°C de l'acétate d'éthyle:

$$\Delta H_v \text{ à } 0^\circ\text{C} = 102 \text{ cal/g. } /44/$$

capacités thermiques /44/ :

liquide à 20°C	:	0,46 cal/g
gaz entre 35 et 190°C	:	0,37 cal/g

masse molaire : 88 g

volume molaire à 25°C : 0,0978 l

$$\Delta H_v \text{ à } 25^\circ\text{C} = 102 + \left\{ (0,37 - 0,46) \times 25 \right\} \neq 100 \text{ cal/g}$$

$$\text{ou } (100 \times 88) = 8.800 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ à } 25^\circ\text{C} = 8.800 - (2 \times 298) \neq 8.200 \text{ cal/mol}$$

$$\text{ou } \left\{ \frac{8.200}{0,0978} \right\} \neq 85.000 \text{ cal/mol, soit}$$

$$85 \text{ kcal/mol.}$$

IV - AMELIORATION DU PROCEDE DE PURIFICATION

DU PLUTONIUM PAR L'EMPLOI DE LA DECALINE.

L'appareillage utilisé dans le procédé classique se compose essentiellement de deux batteries de mélangeurs-décanteurs comportant chacune une douzaine d'étages; la première assure l'extraction du plutonium par le milieu organique puis le lavage de celui-ci. Cette dernière opération est destinée à améliorer la qualité de la purification et à faciliter la réextraction du métal par une solution aqueuse sulfurique, ce qui est réalisé dans la seconde batterie. Le "solvant" employé est une solution de trilaurylamine à 20 % en volume, soit environ 0,31 mol/l. Il peut extraire, en se saturant, 37 g/l de plutonium mais l'emploi du dodécane comme "solvant secondaire" limite cette charge maximale à 5 g/l, à 25°C, une seconde phase organique apparaissant pour des valeurs supérieures.

Le remplacement, en totalité, du dodécane par la décaline multiplie presque par cinq ce chiffre; une telle amélioration peut étendre les possibilités du procédé de purification par extraction liquide-liquide en permettant le traitement et la production de solutions plus concentrées sans modification de l'appareillage.

Nous nous proposons donc de faire fonctionner, à l'échelle du laboratoire, une installation analogue à celle décrite plus haut en utilisant la décaline afin de vérifier l'intérêt de l'emploi de ce composé dans les conditions de son utilisation ultérieure éventuelle.

Le procédé que nous mettons en oeuvre (fig. 20) ne diffère du procédé classique que par les compositions de certains courants :

- Le "solvant" est une solution à 20 % de TLA dans un mélange de dodécane et de décaline en proportions égales (en volume); d'après nos résultats précédents (fig. 18) sa charge limite en plutonium (à 25°C) est de 14 g/l, ce qui nous conduit à l'utiliser à 10 g/l, afin de conserver une marge de sécurité suffisante.

- Le plutonium est introduit à 1,92 g/l et doit sortir de la réextraction à 48 g/l, le facteur de concentration étant de 5 dans chaque batterie.

- Les concentrations en acides nitrique et sulfurique qui dirigent la partition du métal sont déterminées par des essais préliminaires.

1) Etude préliminaire de l'extraction.

Dans les conditions classiques, la teneur en acide nitrique de la solution aqueuse d'alimentation est 2,5 N et celle de la solution de lavage 0,5 N.

Comme nous avons constaté que le remplacement du dodécane par la décaline ne change pas notablement les valeurs des coefficients de distribution du plutonium, il nous paraît possible de conserver ces concentrations dans notre procédé. Pour nous en assurer, nous traçons les courbes de distribution pour des acidités aqueuses de 0,5 N et 2 N (x) (fig. 21).

(x) Le mélange de deux courants aqueux d'alimentation et de lavage dans les proportions et aux concentrations admises sur la figure 20 forme un courant global dont la teneur en acide nitrique est peu différente de 2 N.

Ces courbes et les deux droites opératoires déterminées à partir des rapports de débits permettent de porter sur la même figure les étages théoriques de l'extraction et du lavage, en admettant que les acidités aqueuses sont constantes le long de chacune de ces deux zones, ce qui n'est pas tout à fait exact mais permet une bonne approximation. Les résultats graphiques montrent que l'extraction est possible dans les conditions envisagées et qu'elle est pratiquement complète en deux étages théoriques.

2) Etude préliminaire de la réextraction.

La réextraction est basée sur la formation d'un complexe sulfurique du plutonium, soluble en phase aqueuse et non extractible par le nitrate de trilaurylammonium. La mise en contact du solvant, chargé avec une solution d'acide sulfurique, conduit à la réextraction du métal, des ions nitrates qui l'accompagnent et de l'acidité libre organique /74/. Par ailleurs, le coefficient de partage du plutonium dépend à la fois des concentrations en ions nitrates et sulfates, ce qui rend la prévision de la distribution particulièrement délicate; comme les résultats publiés ne concernent pas les solutions très concentrées, nous sommes dans l'obligation de reprendre une partie de l'étude.

La réextraction conduisant, dans nos conditions, à une solution à 48 g/l de plutonium, amène, dans cette même solution, la présence de 0,8 mol/l d'ions (NO_3^-) qui suivent le métal. De plus, dans une solution de TLA renfermant 10 g/l de thorium et équilibrée avec un volume d'acide nitrique aqueux 0,5 N nous dosons 0,012 mol/l d'acide nitrique libre (κ).

(κ) Ceci est compatible avec certains résultats antérieurs /75/.

L'ensemble donne une teneur de 0,86 mol/l en ions (NO_3^-) à la solution sulfurique aqueuse. Ces ions ayant un effet défavorable sur la réextraction, le problème à résoudre consiste à déterminer la concentration en H_2SO_4 pouvant, dans ces conditions assurer un coefficient de partage du plutonium inférieur à 0,2(κ).

Nous traçons une première série de courbes représentant les variations de ce coefficient de partage en fonction de la concentration en acide sulfurique aqueux à l'équilibre pour diverses teneurs en acide nitrique, ceci avec du plutonium à l'état de traces (fig. 22). Les résultats semblent indiquer que la réextraction n'est pas réalisable avec des concentrations en H_2SO_4 inférieures à 10 N.

Cependant, une seconde série d'essais montre que, à acidité sulfurique constante égale à 4 N, la présence des ions (NO_3^-) a un effet défavorable beaucoup moins grand quand ceux-ci sont ajoutés par l'intermédiaire d'un nitrate non extractible (NaNO_3) et non par celui de l'acide nitrique (fig. 23).

Ceci nous conduit finalement à étudier l'influence des ions (NO_3^-) apportés par le plutonium sur la distribution de celui-ci, pour diverses acidités sulfuriques (fig. 24). Les courbes ainsi tracées peuvent aussi être considérées comme les représentations des variations du coefficient de partage en fonction de la quantité de métal en phase aqueuse (κκ); elles sont donc délicates à interpréter, mais elles possèdent un

(κ) Pour réaliser la réextraction du plutonium en doit avoir :

$$\left[E_a^0 \times \frac{\text{débit solvant}}{\text{débit aqueux}} \right] < 1, \text{ soit } /5.E_a^0/ < 1 \text{ ou } E_a^0 < 0,2$$

(κκ) Les ions NO_3^- apportés par l'acidité libre sont en petite quantité devant ceux apportés par le plutonium.

intérêt au point de vue pratique car les déterminations dont elles sont issues ont été effectuées dans des conditions proches de celles devant exister dans l'opération de contre courant.

Les conditions de réextraction employées dans le procédé classique ont d'ailleurs été définies à partir de tracés analogues.

On remarque d'après ces derniers résultats (fig. 24), qu'une solution aqueuse 3 N (ou mieux, 4 N) en acide sulfurique doit être capable d'assurer la réextraction, en lui ajoutant des traces d'acide nitrique pour maintenir un coefficient de partage suffisamment bas aux faibles teneurs en plutonium.

Les résultats de la dernière série d'essais peuvent être utilisés pour le tracé d'une courbe de distribution hypothétique qui permet, à l'aide d'une droite opératoire de pente égale à 5, de représenter les étages théoriques (fig. 25) et d'avancer que quatre étages sont apparemment nécessaires pour effectuer la réextraction.

3) Mise en oeuvre du procédé.

Le procédé, tel qu'il est décrit (fig. 20), est mis en oeuvre dans une installation micro-industrielle comprenant essentiellement deux batteries de 12 mélangeurs-décanteurs et un certain nombre de pompes doseuses. Les capacités des mélangeurs sont d'environ 20 ml pour l'extraction et 3 ml pour la réextraction, et celles des décanteurs 80 ml et 8 ml. Le mélange est assuré, dans les deux cas, par des hélices à axes verticaux. Les décanteurs sont munis de déversoirs mobiles réglés de manière /^{à ce} que le rapport des volumes des deux phases soit le même, approximativement, que celui de leurs débits respectifs.

Après un prééquilibrage pendant deux périodes de 9 heures, en l'absence de plutonium, on fait fonctionner l'installation de manière continue pendant 56 heures, dans les conditions prévues. Pendant ce temps, chaque batterie est parcourue par un volume de liquide de l'ordre de 10 fois sa capacité totale et l'on peut considérer que les conditions d'équilibre sont atteintes. Nous effectuons alors le prélèvement, dans chacun des 24 décanteurs, des deux phases séparées. La teneur en plutonium de chacune de celles-ci est ensuite déterminée par comptage. Les résultats ainsi obtenus nous permettent de représenter la répartition du métal dans l'installation (fig. 26 et 27) et d'obtenir, par comparaison avec les prévisions théoriques, des renseignements sur le fonctionnement de celle-ci et du procédé.

Les concentrations aux extrémités du lavage (3 étages) sont conformes à ce qui pouvait être attendu :

- Solvant entrant : 9,79 g/l au lieu de 9,82 g/l
- Solvant sortant : 9,50 g/l au lieu de 9,60 g/l

Il en est de même pour l'extraction :

- Phase aqueuse sortante : $5,1 \cdot 10^{-3}$ g/l
- Solvant sortant : 9,79 g/l au lieu de 9,82 g/l.

La perte en plutonium dans cette partie est très faible :

$$\frac{0,0051}{1,92} \times \frac{187}{150} \times 100 = 0,33 \%$$

Pour la réextraction, on trouve une perte en plutonium plus forte :

- Phase aqueuse sortante : 47,9 g/l au lieu de 48 g/l
- Phase organique sortante : 0,080 g/l
- Phase organique entrante : 9,50 g/l au lieu de 9,60 g/l

$$\text{Perte} = \frac{0,080}{9,50} \times \frac{30}{30} \times 100 = 0,84 \%$$

Cette perte peut être due uniquement à la faible efficacité de la batterie dont les 12 étages sont utilisés alors que le tracé théorique indique 4 étages. Pour vérifier cette éventualité, nous déterminons l'efficacité des étages 1 et 2 (efficacité d'étage de Murphree); pour cela nous effectuons un nouveau dosage de plutonium sur chacune des deux phases du décanteur après avoir agité manuellement celles-ci pendant 10 minutes, avec un rapport de volume égal à celui des débits. En comparant les résultats et ceux obtenus précédemment, on déduit la valeur de l'efficacité d'étage :

$$\begin{aligned} \text{- Etage 1 : } \eta(\text{solvant}) &= \frac{S_A - S_1}{S_A - S'_1} = \frac{9,50 - 7,86}{9,50 - 6,95} = 0,64 \\ \eta(\text{Phase aqueuse}) &= \frac{A_1 - A_2}{A'_1 - A_2} = \frac{47,9 - 39,3}{52,6 - 39,3} = 0,65 \end{aligned}$$

S et A : concentrations de plutonium en g/l, respectivement en phase organique et en phase aqueuse, dans la batterie,

S' et A' : nouvelles valeurs après agitation manuelle.

$$\begin{aligned} \text{- Etage 2 : } \eta(\text{solvant}) &= \frac{S_1 - S_2}{S_1 - S'_2} = \frac{7,86 - 7,12}{7,86 - 6,28} = 0,47 \\ \eta(\text{Phase aqueuse}) &= \frac{A_2 - A_3}{A'_2 - A_3} = \frac{39,3 - 35,0}{43,0 - 35,0} = 0,54 \end{aligned}$$

Ces faibles valeurs de l'efficacité ne sont pas surprenantes puisque l'on calcule que le temps de contact moyen dans un mélangeur de réextraction est de 5 minutes, ce qui est, avec une agitation manuelle très efficace, juste le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre avec des solutions 4 fois moins concentrées /74/. La finesse de la dispersion produite dans la batterie n'étant visiblement pas très grande, il est normal que les concentrations des solutions sortant d'un mélangeur soient nettement différentes de celles correspondant à l'équilibre.

Dans ce cas de l'extraction, l'efficacité d'étage, déterminée comme ci-dessus, est bien meilleure :

$$\begin{aligned} \eta(\text{solvant}) &= \frac{S_4 - S_5}{S'_4 - S_5} = \frac{9,79 - 3,63}{11,18 - 3,63} = 0,82 \\ \eta(\text{phase aqueuse}) &= \frac{A_A - A_4}{A_A - A'_4} = \frac{1,58 - 0,42}{1,58 - 0,083} = 0,77 \end{aligned}$$

On peut expliquer cela à la fois par une meilleure qualité de mélange et par le fait que le temps de contact, qui est également peu différent de 5 minutes, est nettement supérieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre avec une agitation manuelle : 1 minute /74/.

Après ces déterminations concernant le procédé, nous vérifions la stabilité de la composition du "solvant" utilisé. Une partie de celui-ci (environ 1,2 l) se trouve dans un flacon de réserve placé entre la sortie de la batterie de réextraction et l'entrée de la batterie d'extraction. On effectue dans ce flacon une prise d'essai que l'on agite avec un égal volume de soude aqueuse 3 N afin de régénérer l'amine. On dose ensuite

celle-ci et on mesure la masse volumique de la phase organique basique; les résultats montrent que la composition volumique n'a pas changé notablement :

TLA	20 %
dodécane	53 %
décaline	47 %

4) Conclusions.

A l'issue de cette série de travaux, exécutés en laboratoire, il apparaît que le procédé de purification du plutonium utilisant un "solvant" composé de 20 % de TLA, 40 % de dodécane et 40 % de décaline (concentrations volumiques) donne des résultats satisfaisants avec une charge de 10 g/l de la phase organique. En particulier, le comportement hydraulique du "solvant" n'est pas modifié par le remplacement d'une partie du dodécane par la décaline.

Les avantages apportés par l'emploi de la décaline peuvent être exploités pour deux buts différents : l'amélioration de la sécurité qui permet un fonctionnement de l'installation à température plus basse et assure de ce fait une meilleure stabilité chimique de la TLA ou l'augmentation des concentrations en plutonium des solutions traitées et produites qui peut étendre les possibilités du procédé.

Selon la nature et l'importance de l'effet désiré, la décaline peut être ajoutée en quantité relativement faible par rapport au dodécane ou bien en quantité plus importante; elle semble même pouvoir remplacer totalement cet alcane et être alors considérée comme un nouveau "solvant secondaire" dans les systèmes d'extraction à base de trilaurylamine.

MODES OPERATOIRES ET MANIPULATIONS.

1) Etude de la partition du plutonium en milieu nitrique.

Cette étude est destinée au tracé de deux courbes de distribution du plutonium dans des conditions d'acidité déterminées (fig. 21). Les déterminations sont effectuées en équilibrant 5 ml de "solvant" (TLA 20 %, dodécane 40 %, décaline 40 %) successivement avec trois solutions aqueuses d'acide nitrique 1 N ou 2,5 N, de même volume. La première ne contient pas de plutonium, la seconde contient du plutonium en quantités variables et la dernière est de nouveau une solution sans métal. Les contacts sont réalisés par 10 minutes d'agitation suivies de 3 minutes de centrifugation; après la troisième opération, le plutonium est dosé dans chacune des deux phases.

2) Mesure des coefficients de distribution avec du plutonium en traces.

5 ml de solvant (même composition que ci-dessus) sont équilibrés avec un volume égal de solution d'acide nitrique 1,5 N puis avec une phase aqueuse de composition différente selon les cas, une première fois sans métal, une seconde fois avec 0,2 g/l de plutonium et enfin une troisième fois avec une solution aqueuse exempte de cet élément. Les agitations et centrifugations sont effectuées comme ci-dessus. Après le dernier équilibre on effectue un comptage α sur chacune des phases.

Les compositions aqueuses considérées sont les suivantes :

- a) HNO_3 : 0,7 N; H_2SO_4 : 0 - 0,5 - 1 - 2 - 4 - 6 - 10 N
- b) HNO_3 : 1 N; H_2SO_4 : 0 - 0,5 - 1 - 2 - 4 - 6 - 8 N
- c) HNO_3 : 1,5 N; H_2SO_4 : 0 - 0,5 - 1 - 3 - 6 - 10 N
- d) H_2SO_4 : 4 N; NaNO_3 : 0 - 0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,8 - 1 N
et HNO_3 : 1 N - 0,9 - 0,7 - 0,5 - 0,2 - 0

Les résultats servent au tracé des courbes des figures n° 22 et 23.

3) Etude de la partition du plutonium en milieu sulfo-nitrique.

Un solvant de même composition que celle indiquée ci-dessus est chargé d'environ 10 g/l de plutonium, puis équilibré avec son volume d'acide nitrique 0,5 N. On agite ensuite des prises d'essais de ce solvant en présence de différentes solutions aqueuses sulfuriques (H_2SO_4 : 2 N, 3 N et 4 N), avec des rapports de volumes variables :

Phase organique : $\frac{2 \text{ ml}}{6 \text{ ml}}$, $\frac{3 \text{ ml}}{3 \text{ ml}}$, $\frac{3 \text{ ml}}{2 \text{ ml}}$, $\frac{5 \text{ ml}}{2 \text{ ml}}$, $\frac{6 \text{ ml}}{2 \text{ ml}}$, $\frac{10 \text{ ml}}{1 \text{ ml}}$
Phase aqueuse :

Une série de déterminations, avec des faibles quantités de plutonium, est effectuée en agitant à nouveau la phase organique des essais réalisés avec $\frac{2 \text{ ml}}{6 \text{ ml}}$ en présence d'un même volume d'acide sulfurique aqueux (sans changer la normalité de celui-ci).

Les équilibrages sont effectués par 10 minutes d'agitation et ils sont suivis de 3 minutes de centrifugation; le plutonium est ensuite dosé dans chacune des phases et les résultats servent à calculer les coefficients de distribution et les concentrations en ions NO_3^- (fig. 24).

4) Extraction liquide-liquide en contre-courant.

La surveillance du fonctionnement consiste en vérifications et, éventuellement, corrections des débits des pompes doseuses.

Ces contrôles, effectués toutes les deux heures, ne montrent jamais de déviations supérieures à 10 % par rapport aux débits fixés. On note par ailleurs que la température de l'installation oscille entre 18 et 23°C pendant la durée de l'expérience.

V - PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE.

1) Matériel utilisé.

En plus du matériel courant de laboratoire, nous utilisons :

- un potentiographe METROHM du type E 336, accompagné d'une burette automatique, d'une électrode indicatrice de verre et d'une électrode de référence à l'argent (Ag/AgCl).
- une centrifugeuse tournant à 4000 tours par minute
- un bain d'eau thermostaté à $\pm 0,1$ °C (ultrathermostat COLORA)
- un jeu de burettes à piston METROHM du type E 329
- un spectrophotomètre SAFAS type "Spectralux"
- un réfrigérateur à circulation de glycol (kälte-thermostat COLORA)
- deux batteries de mélangeurs-décanteurs à 12 étages, en plexiglas, avec déversoirs réglables et hélices en acier inoxydable ou en téflon
- une série de pompes doseuses à piston et à clapets commandés (SONAL)
- une installation de comptage α comportant un scintillateur.

2) Réactifs et produits.

La trilaurylamine est un produit commercial provenant d'un lot unique de fabrication. Elle est conservée en présence d'environ 2 % en masse de terre activée (κ) et à l'abri de la lumière /37/. On détermine à intervalles réguliers la teneur en dilaurylamine, qui est le produit prépondérant de la dégradation : la teneur de cette impureté ne dépasse jamais ; 1,5 % en masse.

Le dodécane est le coeur de distillation du dodécane technique, après élimination d'environ 20 % en tête et 10 % en queue; ce produit est plus comparable à celui utilisé industriellement car il ne contient pas d'impuretés accidentelles dont les teneurs varient suivant les lots.

Mononitrate de trilaurylammonium.

Une solution à environ 50 % de TLA dans l'hexane est agitée avec une solution aqueuse d'acide nitrique en quantité légèrement supérieure à celle nécessaire à la neutralisation. La phase organique est séparée puis neutralisée exactement par une solution 0,1 N de TLA dans l'hexane, la réaction étant suivie par potentiométrie /29/. La solution est ensuite concentrée par distillation sous vide à 60°C puis refroidie vers 5°C; le précipité obtenu est essoré puis recristallisé deux fois dans l'hexane et enfin séché sous vide à 50°C pendant 12 heures. Il se présente alors sous forme d'un solide blanc dont le point de fusion, peu net, se situe vers 55°C; il ne contient pas d'acidité "en excès" ni d'amine libre décelables

-(κ) Produit de la Société Française des Glycérines, dénommé ACTISIL TS.

par volumétrie et son titre alcalimétrique indique une pureté comprise entre 99 et 100,5 %.

"Dinitrate" de trilaurylammonium

(composé présentant un rapport $\frac{\text{moles HNO}_3}{\text{moles TLA}} = 2$)

On agite pendant 30 minutes, en refroidissant, un volume de TLA pure avec deux volumes d'acide nitrique 5 N aqueux; la phase organique, liquide, ainsi obtenue est un mélange de dinitrate et de trinitrate dans lequel on dose la basicité totale (groupement R_3N) et l'acidité totale (groupement NO_3^-). Les résultats de ces dosages permettent de calculer la quantité de TLA pure qu'il faut ajouter pour obtenir le rapport acide sur amine désiré.

Le produit obtenu est un liquide visqueux, incolore ou légèrement jaune, dont la masse volumique est égale à $0,915 \text{ g/cm}^3$.

Trinitrate de trilaurylammonium

Ce composé est obtenu en saturant en acide nitrique de la trilaurylamine pure; pour cela l'amine est mise en contact pendant 1 heure, en refroidissant, avec trois fois son volume d'une solution aqueuse renfermant environ 3 moles de nitrate d'aluminium (relargant) et 10 moles d'acide nitrique par litre.

On obtient un liquide légèrement jaune dont le rapport molaire acide sur amine est compris entre 2,95 et 3,00 et dont la teneur en trinitrate est comprise entre 98,5 et 99,5 %. Ce produit se décompose à l'air avec émission de vapeurs nitreuses, même à la température ordinaire.

Complexe nitrate de thorium - mononitrate de trilaurylammonium.

Ce composé est préparé par dissolution du nitrate métallique dans le nitrate d'amine fondu. Pour cela, on porte à environ 65°C le mononitrate préparé par la méthode décrite plus haut et on ajoute progressivement deux fois la quantité stoechiométrique de nitrate de thorium (sel cristallisé renfermant 82 % en masse de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) sous forme de poudre fine, en agitant fortement. Après l'addition, on maintient la température et l'agitation pendant 2 ou 3 heures puis on décante par centrifugation pendant 1 heure. La phase organique obtenue est un liquide très visqueux qui ne coule pas sous l'action de son poids; pour la séparer de la phase aqueuse et de l'excès de sel minéral qui se trouvent au fond du tube, on est obligé de casser celui-ci.

Le produit obtenu a la consistance d'une résine, il est incolore et les dosages d'amine et de thorium indiquent qu'il correspond à 1 % près à la stoechiométrie.

Les réactifs organiques utilisés sont des produits commerciaux, qualité RP, fournis par les établissements Prolabo, Carlo Erba, Merck, Eastman-Kodak et British Drug Houses. Nous les employons sans purification supplémentaire.

Les solutions nitriques de plutonium sont préparées par dissolution d'hydroxyde de cet élément, préalablement lavé avec de l'eau faiblement ammoniacquée.

3) Méthodes analytiques.

Les méthodes de dosage utilisées ont été éprouvées pendant plusieurs années, nous n'en décrivons donc que les principes généraux.

Le dosage de la dilaurylamine dans la TLA est effectué par spectro-colorimétrie /38/. Cette amine secondaire forme avec l'acide bromo-phénolphtaléine Magenta E (Eastman-Kodak) en solution dans le cyclohexane un sel coloré absorbant la lumière à 576 m; le dosage n'est réalisable que sur l'amine non salifiée.

Le dosage des solutions de TLA par l'acide perchlorique 0,1 N dans l'acide acétique (British Drug House) /38/ permet de déterminer la teneur en amine totale même après salification et extraction de métal. Les points équivalents sont déterminés par potentiométrie et le réactif titrant est étalonné avec des prises pesées de biphtalate de potassium pur, préalablement séché. Si l'amine n'est que partiellement salifiée on obtient deux virages successifs, le premier correspondant à la fraction libre de la trilaurylamine. Si l'amine n'est pas salifiée ou si le rapport $\frac{\text{moles HNO}_3}{\text{moles R}_3\text{N}}$ est égal ou supérieur à 1 on n'observe qu'un seul virage correspondant à la totalité des groupes (R_3N). Le même résultat est obtenu avec des solutions renfermant du métal à condition de détruire préalablement le complexe organo-métallique, soit en chauffant dans l'acide acétique, soit en traitant par une solution aqueuse de soude.

Le dosage de l'acidité extraite par le mononitrate de trilaurylammonium est effectué avec une solution titrante de TLA /29/ /38/ dans un mélange benzène-dichloro 1,2 éthane. L'étalonnage du réactif titrant est obtenu par dosage de celui-ci par l'acide perchlorique dans l'acide acétique. Les points équivalents sont déterminés potentiométriquement. Les résultats sont moins précis en présence de thorium.

Le dosage des solutions de TLA par le méthylate de potassium 0,1 N dans un milieu mixte méthanol-benzène (British Drug Houses) /38/ permet de différencier les différentes acidités présentes. Il y a successivement déplacement de l'acide lié au mononitrate, des groupes $/\text{NO}_3^-/$ liés à l'amine, puis des groupes $/\text{NO}_3^-/$ liés au métal. Les différents points équivalents sont décelés par potentiométrie; la solution titrante est étalonnée par dosage de prises pesées d'acide benzoïque.

Le dosage du thorium est effectué par spectrocolorimétrie, au moyen du complexe formé par le thorin (acide (O - arsénophényl-azo) - 1 naphthol - 2 disulfonique - 3,6) /39/ et qui absorbe à 548 m. Ce dosage étant réalisé en phase aqueuse il faut réextraire le métal par une solution d'acide perchlorique 3 N dans l'eau pour déterminer sa teneur en phase organique.

Le dosage de l'acide nitrique en phase aqueuse est effectué à l'aide de solutions convenables de soude, étalonnées avec des prises pesées de biphtalate de potassium sec. La fin de la neutralisation est détectée par l'indicateur phénolphtaléine.

Pour réaliser le dosage en présence de nitrate d'aluminium, il faut diluer la prise d'essai dans une solution saturée d'oxalate de potassium qui complexe l'ion (Al^{+++}) et évite son hydrolyse. Dans ce cas le virage est déterminé par potentiométrie /40/.

Le plutonium est dosé par mesure de l'activité α . La prise d'essai très faible, souvent prélevée sur une solution préalablement diluée, est déposée sur un petit verre de montre dans lequel elle est amenée à sec puis calcinée. Le dépôt est ensuite

compté dans une installation étalonnée. On prend comme valeur de l'activité spécifique 60.000 désintégrations par minute et par microgramme de plutonium.

4) Conditions particulières aux manipulations du plutonium.

En raison de la toxicité et de la radioactivité de cet élément, toutes les manipulations qui concernent le plutonium sont effectuées en boîtes étanches à parois transparentes munies de gants en caoutchouc. Ces boîtes sont constamment balayées par un courant d'air et leur pression intérieure est maintenue légèrement inférieure à celle régnant dans le laboratoire. Les entrées de matériel et de produits se font par l'intermédiaire de sas, tandis que les sorties pour transferts sont effectuées dans des sacs de vinyl soudés.

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ CHESNE A. - B.I.S.T. 1962, 66.
- /2/ de TRENTINIAN M. et CHESNE A. - CEA - R. 1426 (1960).
- /3/ SMITH E.L. et PAGE J.E. - J. Soc. Chem. Ind. (1948), 67; 48-51.
- /4/ MOORE F.L. - U.S. - A.E.C. - ORNL 1314 (1952).
- /5/ SHEPPARD J.C. - U.S. - A.E.C. - HW 51958 (1957).
- /6/ WILSON A.S. - A. CONF. 15/p.544 (1958).
- /7/ BATHELLIER A. et coll. - CEA - R - 2594 (1964).
- /8/ KEDER W.E., WILSON A.S. - Nucl. Sci. Engin. 1963, 17, 287.
- /9/ SATO T. - J. Appl. Chem. 1965, 15, 1, 10.
- /10/ GOURISSE D. - CEA - R. 3005 (1966).
- /11/ BARONCELLI F., SCIBONA G., ZIFFERERO M. - J. Inorg. nucl. chem. (1961), 24, 1, 405.
- /12/ VERTEGEN J.M.P.J. - Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 1878.
- /13/ VERTEGEN J.M.P.J. - J. Inorg. Nucl. Chem. 1963, 26-1, 1085.
- /14/ KEDER W.E., WILSON A.S., BURGER L.L. - HW - SA -2959 (1963).
- /15/ COLEMAN C.F. - Atomic Energy Review, 1964, 2, 2, 3.
- /16/ KEDER W.E., WILSON A.S. - HW - SA - 2797 (1963).
- /17/ ERBEN T. - NP - 12.619 (1961).
- /18/ VERSTEGEN J.M.P.J. - J. Inorg. Nucl. Chem. 1963, 26-1, 28.

- /19/ BURGER L.L., KEDER W.E., WILSON A.S. -
La chimie du traitement par voie aqueuse des combustibles
irradiés, 1963, P. 83.
Agence Européenne pour l'énergie nucléaire de l'OCDE
(Bruxelles).
- /20/ PEREZ J.J. - Communication personnelle.
- /21/ KERTES A.S. - J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, 27, 209.
- /22/ CHOI S.E., TUCK D.G. - J. Phys. Chem. 1964, 68, 2712.
- /23/ ERBEN T. - ETR - 83 (1960).
- /24/ KERTES A.S., HABOUSHA Y.E. - A. Conf. 28 - p. 755 (1964).
- /25/ KERTES A.S. - Solvent extraction chemistry of metals;
proceedings of the 1965 international conference
sponsored by the UKAEA. p. 377. Ed. by H.A.C. Mc Kay,
T.V. Healy, I.L. Jenkins and A. Naylor (Harwell).
- /26/ VERSTEGEN J.M.P.J. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 201.
- /27/ KERTES A.S., HABOUSHA Y.E. - J. Inorg. Nucl. Chem. 1963,
25, 1531.
- /28/ JENKINS I.L., WAIN A.G. - A.E.R.E. - M - 537 (1959).
- /29/ PEREZ J.J., SAEY J.C. - CEA - R. 2766 (1965).
- /30/ DUCLAUX J. - Colloïdes et gels. 1953. Gauthier-Villars. Paris
- /31/ JIRGENSONS B., STRAUMANIS M.E., - A short textbook of
colloid chemistry, 2nd ed., 1962, (p. 9-375).
Pergamon Press (New-York).
- /32/ BARONCELLI F., SCIBONA G., ZIFFERERO M. - J. Inorg. Nucl.
Chem., 1961, 24, 1, 541.
- /33/ KEDER W.E., SHEPPARD J.C., WILSON A.S. - J. Inorg. Nucl.
Chem. 1959, 12, 327.

- /34/ KEDER W.E., RYAN J.L., WILSON A.S. - J. Inorg. Nucl. Chem.
1961, 20, 131.
- /35/ WILSON A.S., KEDER W.E., - J. Inorg. Nucl. Chem. ,1961,
18, 259.
- /36/ VERSTEGEN J.M.P.J. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1589.
- /37/ PEREZ J.J., GINISTY C. - Communication personnelle.
- /38/ PEREZ J.J. - CEA - R. 2860 (1965).
- /39/ Méthodes d'analyse CETAMA (1962) - Presses Universitaires
de France (Paris).
- /40/ CHARLOT G., BEZIER D. - Analyse quantitative minérale,
3ème Ed. 1965, p. 113. Masson et Cie (Paris).
- /41/ TREYBAL R.E. - Chemical engineering series - Liquid extraction
1951, p. 38-96. Mc Graw. Hill Book Company (New-York).
- /42/ KETELAAR J.A.A. - Liaisons et propriétés chimiques, 1960,
p. 294-353. Dunod (Paris).
- /43/ MOORE W.J. - Chimie - physique, 1957, p. 510-535. Dunod(Paris)
- /44/ Handbook of Chemistry and physics, 47e édition, 1966.
Chemical Rubber Publishing Co (Cleveland, Ohio).
- /45/ LANGE - Handbook of chemistry, 10ème édition, 1961.
Mc Graw Hill Book Company (New-York).
- /46/ LANDOLT - BORNSTEIN - 6ème Edition, 1er volume, 3è partie,
Molécules II.
- /47/ Selected values of chemical thermodynamic properties, 1961,
part. I. National Bureau of Standards (Washington).
- /48/ FRIEDMAN H.L. - J. Phys. Chem. 1962, 66, 1595.
- /49/ BODENSEH H.K., RAMSEY J.B. - J. Phys. Chem. 1962, 67, 140.
- /50/ LARKIN F.S. - Trans. Faraday Soc. 1962, 85, 304.

- /51/ HYNE J.B. - J. Amer. Chem. Soc. 1962, 85, 304.
- /52/ d'APRANO A., FUOSS R.H. - J. Phys. Chem. 1963, 67, 1722.
- /53/ BARONCELLI F., ZIFFERERO M., SCIBONA G., J. Inorg. Nucl. Chem., 1961,25, 1, 205.
- /54/ ZIFFERERO M. - La chimie du traitement par voie aqueuse des combustibles irradiés, 1963, p. 107. Agence européenne pour l'énergie nucléaire de l'OCDE (Bruxelles).
- /55/ KERTES A.S. - J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, 26; 1764.
- /56/ BROWN K.B., COLEMAN C.F. - AECD - 4142 (1954).
- /57/ COLEMAN C.F. - ORNL - CF (61-5-74 (1961).
- /58/ OSTER G. - J. Amer. Chem. Soc. 1946, 68, 2036.
- /59/ Plutonium purification by trilaurylamine - KR - 94, 23 (1965).
- /60/ ERBEN T. - ETR - 129 (1961).
- /61/ GOBLE A.G., MADDOCK A.G. - J. Inorg. Nucl. Chem. 1958,7,106.5!
- /62/ DEPTULA C., MINC S. -J. Inorg. nucl. 1966, 29,
- /63/ ALIAN A., SOUKA N., Atompraxis (1966, 12, 87.
- /64/ MULLER W. - UCRL - 16 254 (1965).
- /65/ BROWN K.B. - ORNL - TM - 107 (1962).
- /66/ COLEMAN C.F. - KOPPELMANN F.A., WEAVER B. Nucl. Sci. Engin. 1960, 8, 516.
- /67/ CROUSE D.J., BROWN K.B. - ORNL - 2099 (1956).
- /68/ COLEMAN C.F. et coll. - Ind. Eng. Chem. 1958, 50, 1756.
- /69/ BURGER L.L. - HW - 19.065 (1950).
- /70/ ISHIARA T. - J. Nucl. Sci. Technol. 1966, 3, 243.
- /71/ STEVENSON C.E. - Reactor Fuel Processing, 1966, 9, 2,72.

- /72/ SARTORIUS R. - Génie Atomique, 1961, tome IV, volume 2, chapitre D. Presses universitaires de France (Paris)
- /73/ MARSDEN C. - Solvents guide, 2nd ed., 1963. Interscience Publishers.
- /74/ CHESNE A., KOEHLI G., BATHELLIER A. - Nucl. Sci. Engin. 1963, 17, 557.
- /75/ TSUJINO T. - Communication personnelle.

Manuscrit reçu le 29 janvier 1968

ABREVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

A/CONF.15/) Actes des conférences internationales des Nations
A/CONF.28/ (Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à
(des fins pacifiques (respectivement 1958 et 1964).

J. Appl. Chem. Journal of applied chemistry -(London).

J. Amer. Chem Soc. Journal of the american chemical society (U.S.)

J. Inorg. Nucl. Chem. Journal of inorganic and nuclear chemistry
Chem. (England)

J. Soc. Chem.Ind. Journal of the society of chemical industry (London)

J. Nucl. Sci. Technol. Journal of nuclear science and technology (Tokyo)

J. Phys. Chem. Journal of physical chemistry (U.S.)

Nucl. Sci. Engin. Nuclear Science Engineering

Trans. Faraday Soc. Transactions of the Faraday society (England)

B.I.S.T. Bulletin d'informations scientifiques et techniques
du Commissariat à l'énergie atomique.

CETAMA Commission d'établissement des méthodes d'analyses.
Commissariat à l'énergie atomique.

AEC-D Division of technical information extension
Atomic Energy Commission (U.S.)

AERE Atomic energy research establishment, Harwell,
Berks (England)

CEA Commissariat à l'énergie atomique (France)

ETR European company for the chemical processing of
irradiated fuels (Mol, Belgium)

HW- SA General electric company - Handford atomic products
operation (Richland, Washington)

K R Institutt for atomenergi (Kjeller, Norway)

N P Division of technical information extension, AEC

ORNL Oak Ridge national laboratory (Tennessee)

UCRL California university, Berkeley, Radiation
laboratory

Tableau n° 1 (a)

N°	Composé	Volume molaire V(litres)	Polarisabilité $\alpha(10^{-25} \text{ cm}^3)$	Moment dipolaire $\mu(\text{debyes})$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\mu^2}{V}$	$\frac{\Delta U \text{ vap.}}{V} (\text{kcal/l})$	Efficacité (ml ⁻¹)
1	Méthanol	0,0405	32	1,70	790	71	205	0,1
2	Ethanol	0,0587	51	1,69	868	49	163	8,70
3	Octanol 1	0,1578	160	1,63	1013	17	106	14,90
4	Dodécanol 1	0,2244	233	1,60	1038	11,5	92	15,90
5	Nitrométhane	0,0540	52	3,50	963	227	159	0,1
6	Nitro-éthane	0,0714	71	3,60	994	182	117	12,05
7	Nitro-1 propane	0,0891	89	3,65	998	150	93	12,50
8	Bromométhane	0,0548	56	1,80	1021	59	92	
9	Bromo-éthane	0,0753	75	2,03	997	55	80	7,50
10	Bromo-1 propane	0,0909	92	2,18	1012	52	73	6,50
11	Bromo-1 butane	0,1054	111	2,08	1053	41	69	5,90
12	Bromo-1 pentane	0,1241	129	2,20	1039	39	67	5,45
13	Bromo-1 hexane	0,1412	148	2,10	1048	31	66	5,20

TABLEAU n° 1 (b)

N°	Composé	Volume molaire V(litres)	Polarisabilité $\alpha(10^{-25} \text{ cm}^3)$	Moment dipolaire $\mu(\text{debyes})$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\mu^2}{V}$	$\frac{\Delta U \text{ vap.}}{V} (\text{kcal/l})$	Efficacité (ml ⁻¹)
14	Chloro-1,nitro-1 propane	0,1022	109	3,30	1067	107	-	11,80
15	Ether n-butylique	0,1682	160	1,17	952	8,2	64	2,80
16	Ether éthylique	0,1040	87	1,15	836	13	55	4,05
17	Acétone	0,0734	63	2,88	858	113	96	11,40
18	Méthyl-4 pentanone-2	0,1223	117	2,65	957	57	75	10,30
19	Diméthyl-2,6 heptanone-4	0,1763	173	2,45	982	34	60	8,25
20	Acétate d'éthyle	0,0978	88	1,78	900	32	85	9,35
21	Acétate d'amyle	0,1482	142	1,75	958	21	74	8,55
22	n-Hexane	0,1305	118	0	904	0	52	0,1
23	n-Octane	0,1623	154	0	949	0	47	0,1
24	n-Décane	0,1952	191	0	979	0	60	0,1
25	n-Dodécane	0,2267	227	0	1000	0	62	0,1
26	n-Tétradécane	0,2595	263	0	1013	0	64	0,1
27	n-Hexadécane	0,2920	299	0	1023	0	65	0,1

TABLEAU n° 1 (c)

N°	Composé	Volume polaire V (litres)	Polarisabilité α (10^{-25} cm^3)	Moment dipolaire (debyes) μ	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\mu^2}{V}$	$\frac{\Delta U \text{ vap.}}{V}$ (kcal/l)	Efficacité (ml^{-1})
28	Benzène	0,0869	103	0	1160	0	84	3,65
29	Toluène	0,1063	123	0,36	1156	1,2	80	3,55
30	Nitrobenzène	0,1028	129	4,30	1254	180	135	5,95
31	Chlorobenzène	0,1018	123	1,70	1208	28	90	5,60
32	o-Dichlorobenzène	0,1128	143	2,50	1258	56	-	7,20
33	Cyclohexane	0,1081	109	0	1008	0	67	0,55
34	Déca-hydro-naphtalène	0,1567	174	0	1110	0	-	0,85
35	Chloroforme	0,0798	82	1,02	1028	13	87	6,25
36	Tétrachlorure de carbone	0,0964	105	0	1089	0	75	1,35
37	Dichloro-1,2 éthane	0,0787	85	1,20	1081	18	96	7,75
38	Acétonitrile	0,0524	40	3,90	764	290	133	0,1
39	Acide acétique	0,0573	50	1,74	872	53	100	5,40
40	N-diméthyl formamide	0,0769	78	3,20	1013	133	-	0,1
41	Octanol-2	-	-	-	-	-	-	14,30

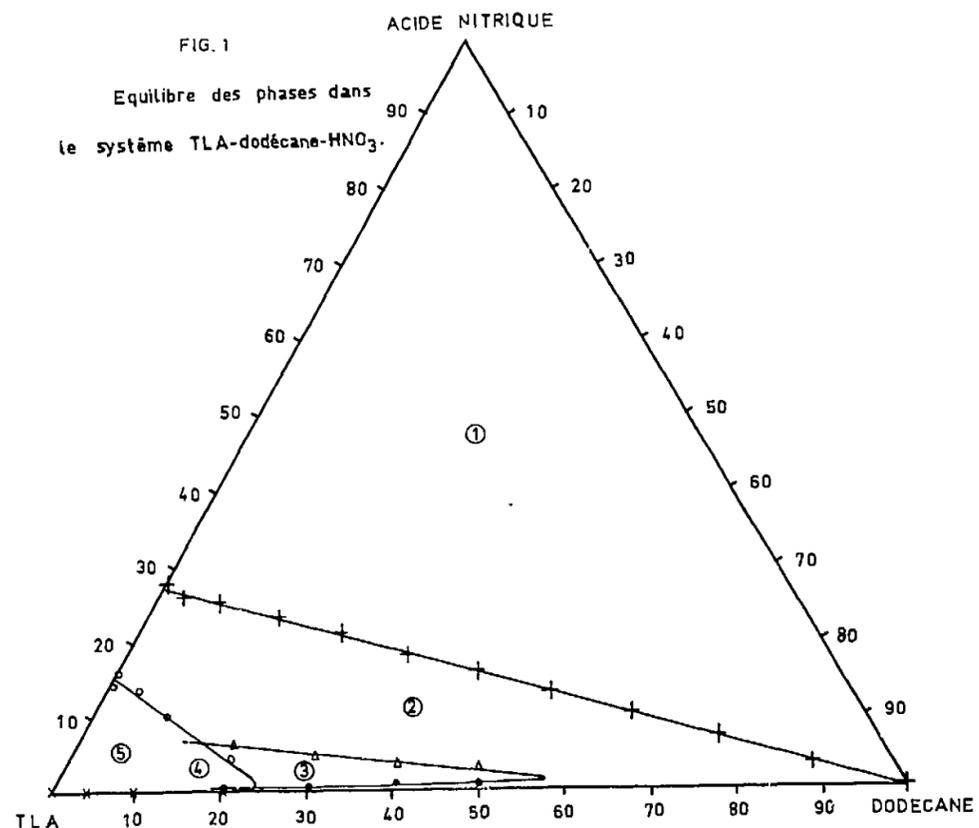
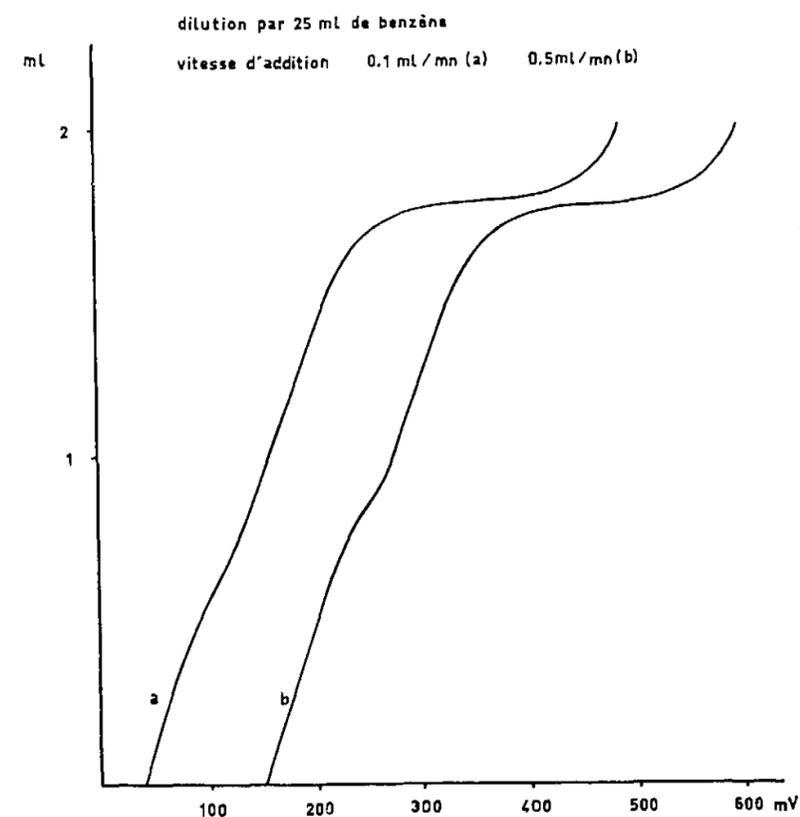
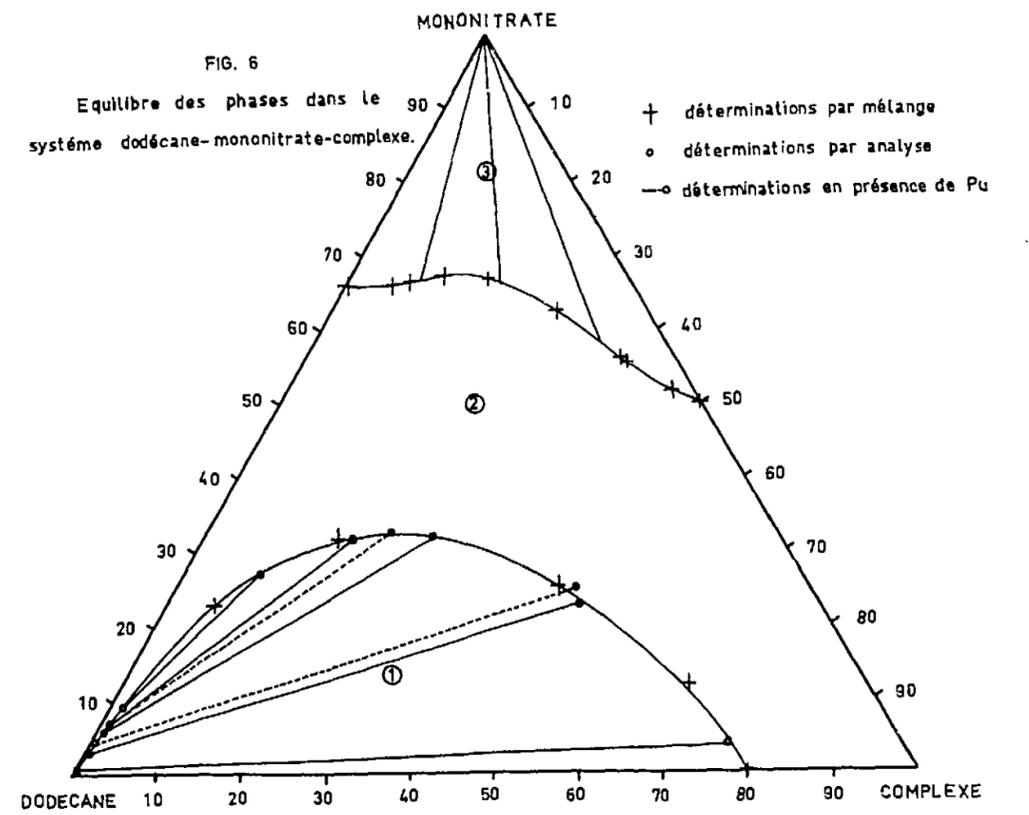
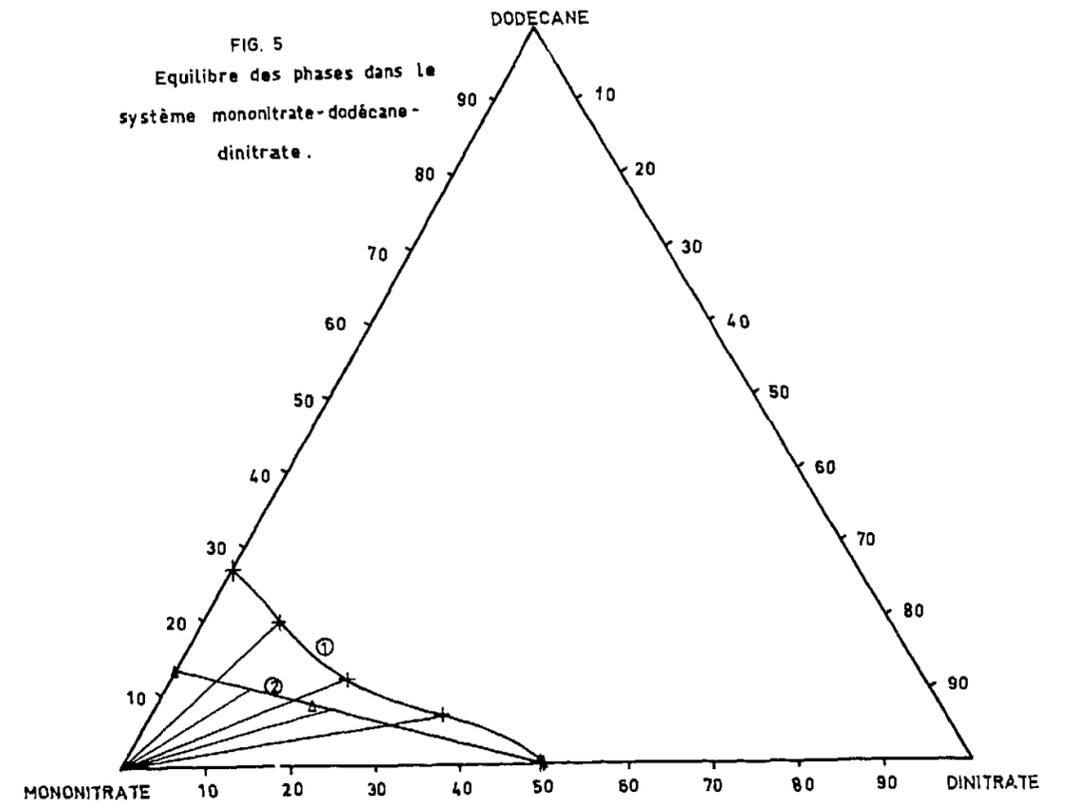
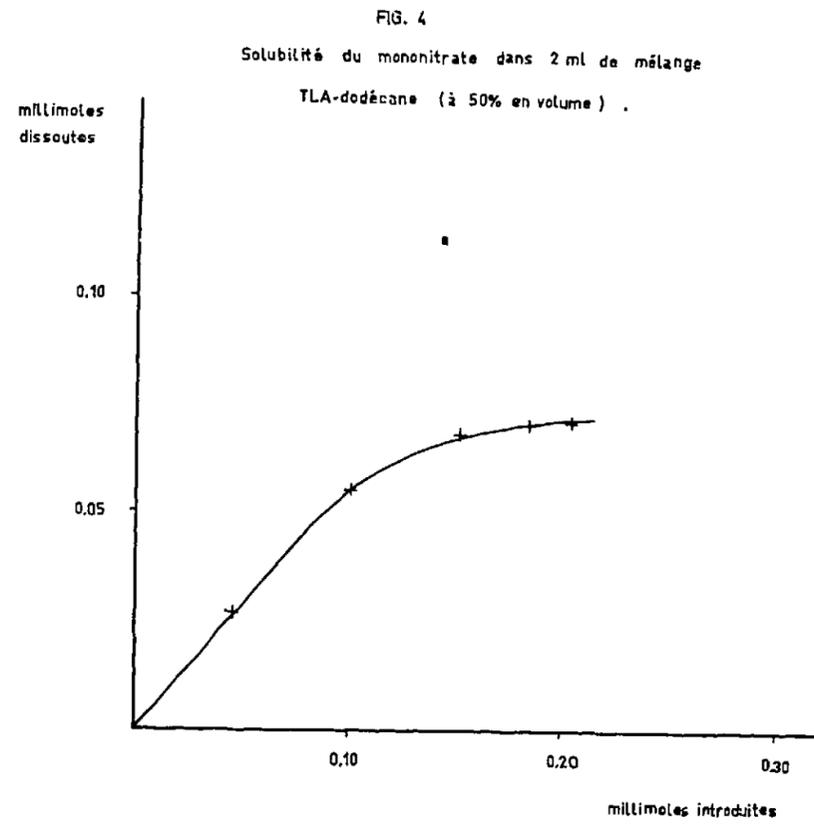
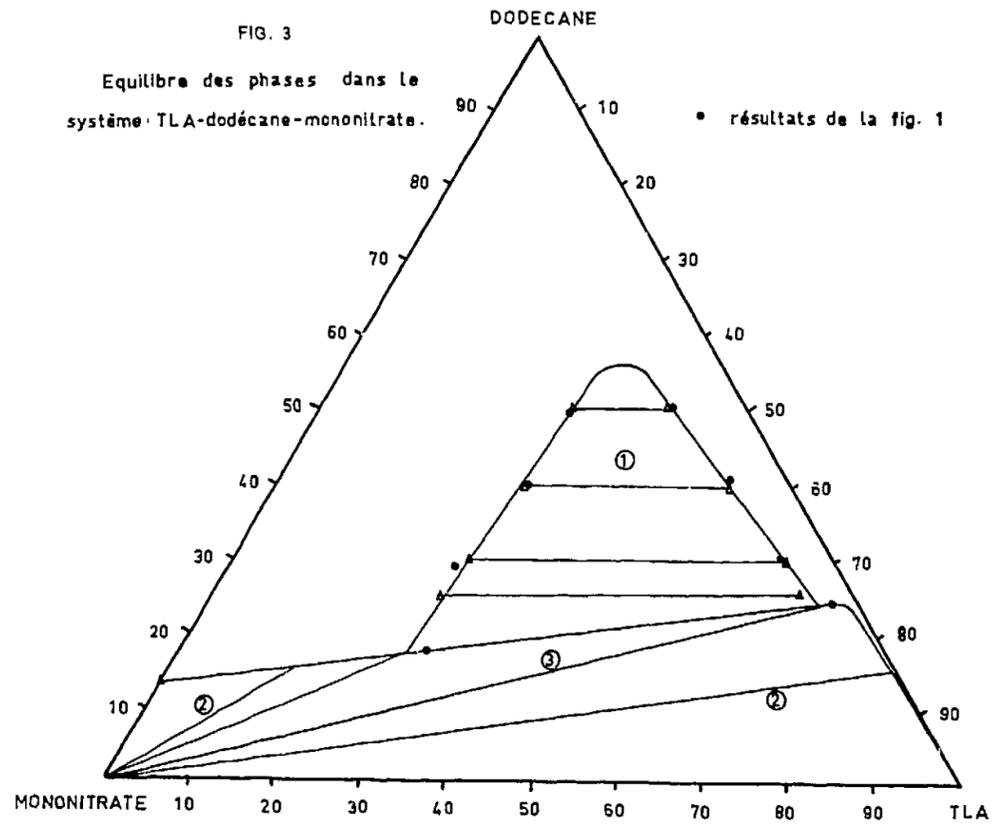
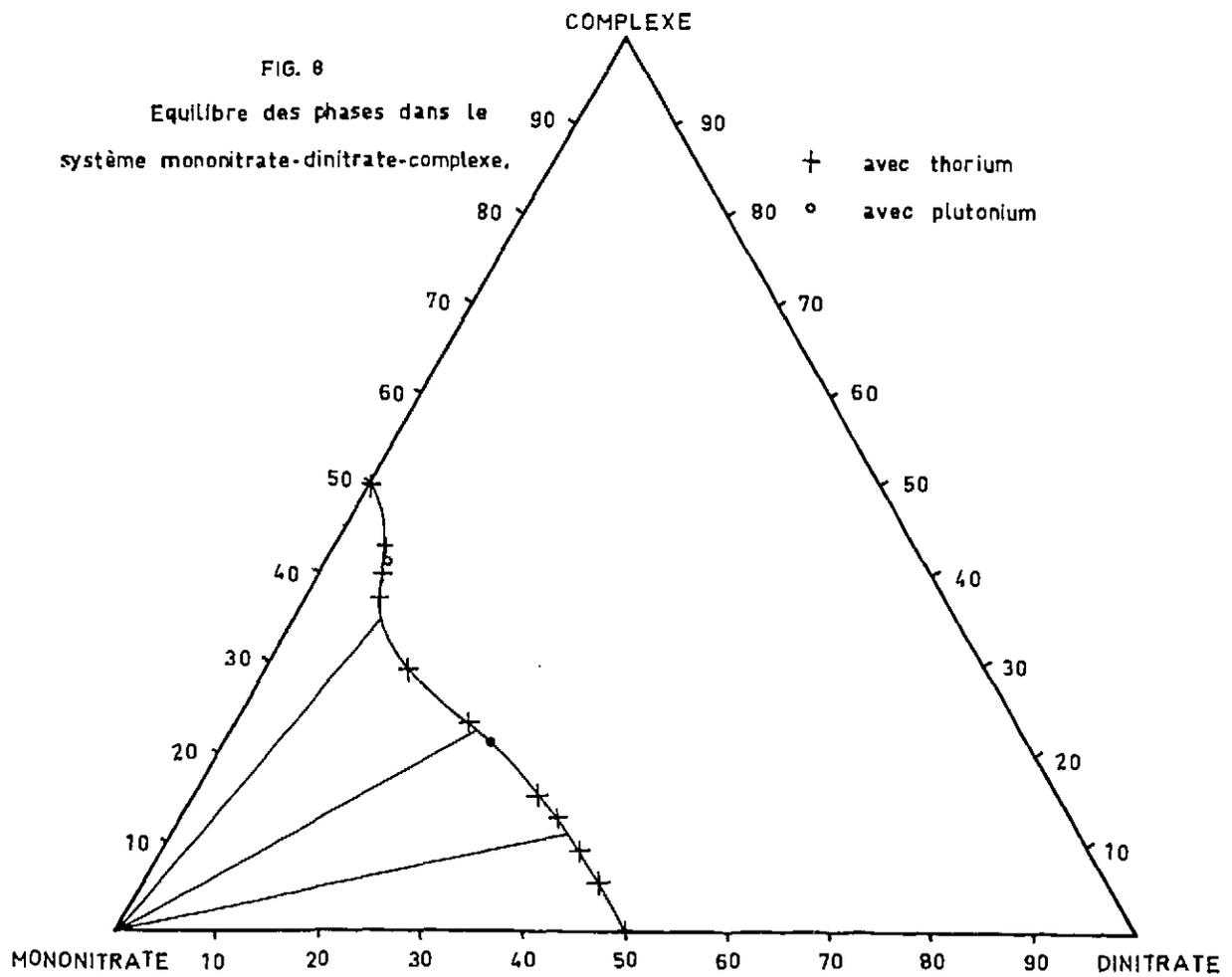
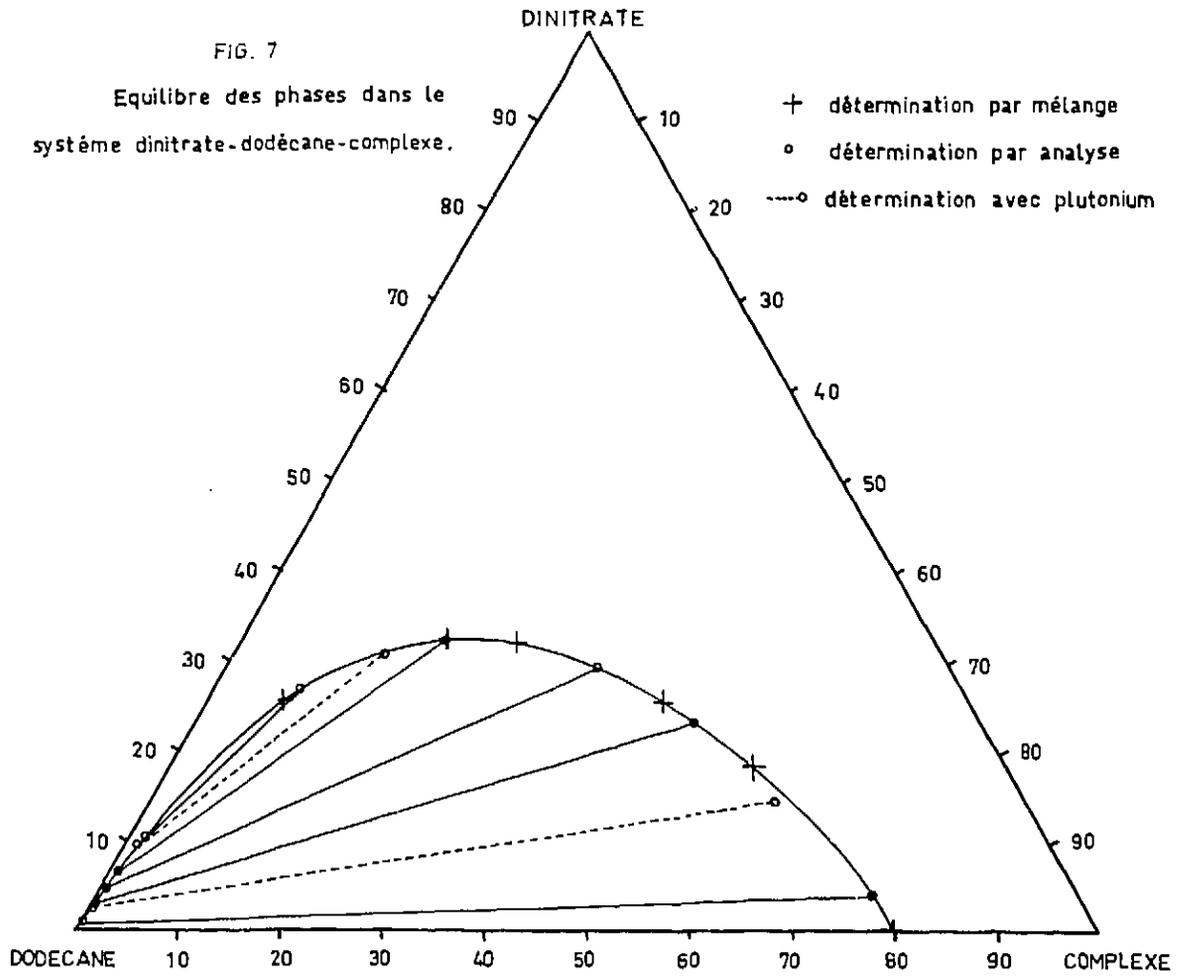
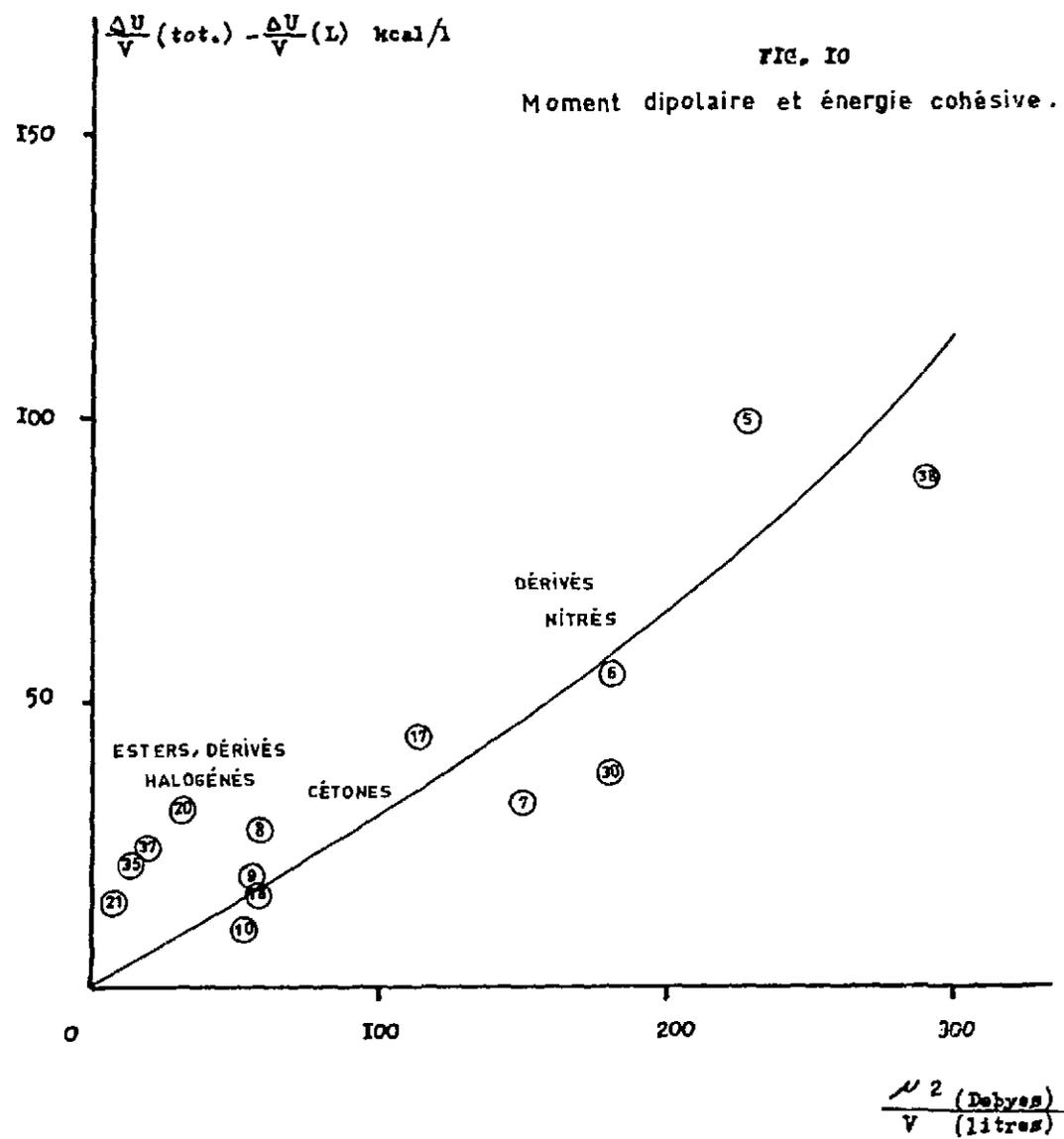
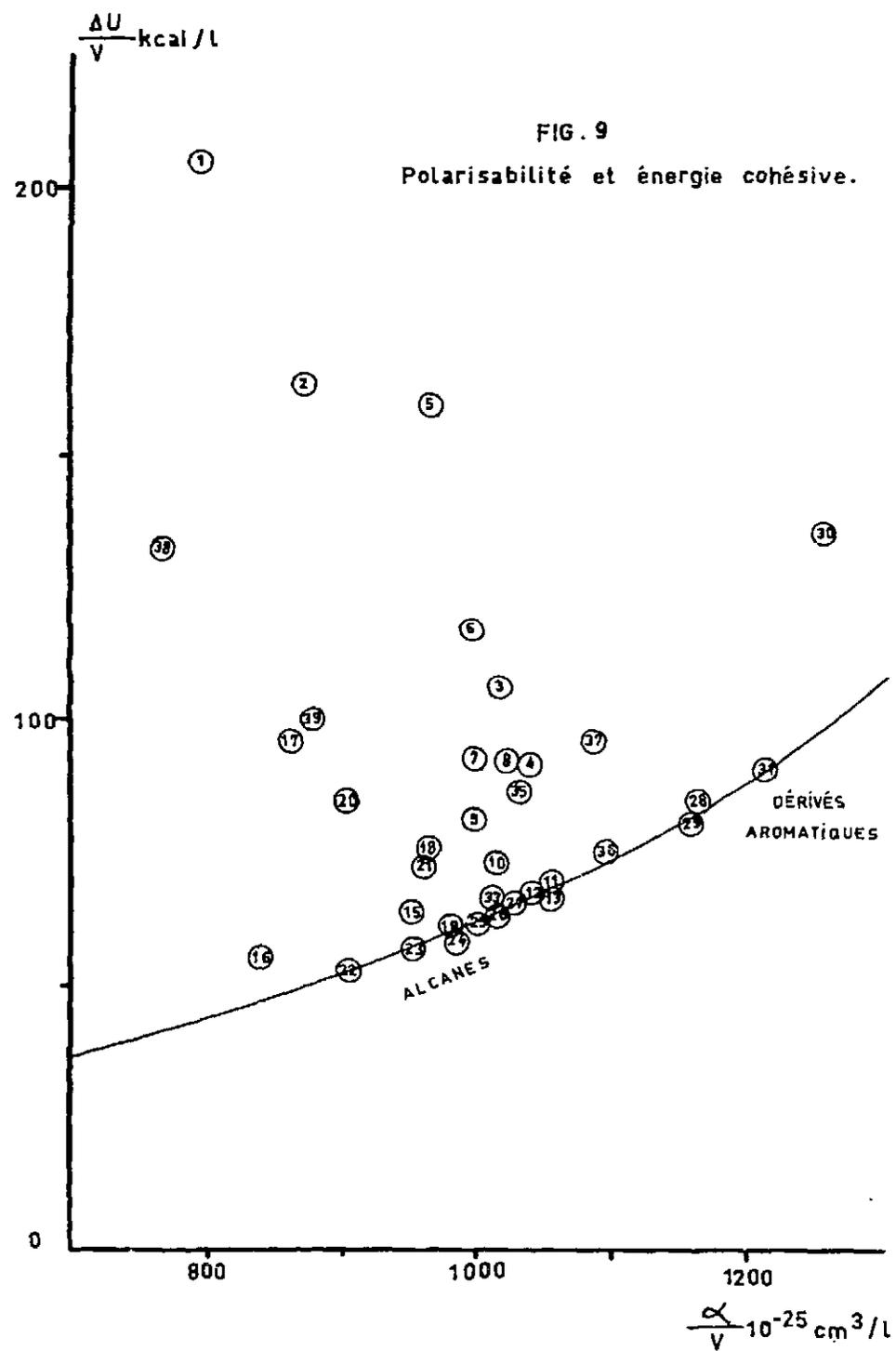


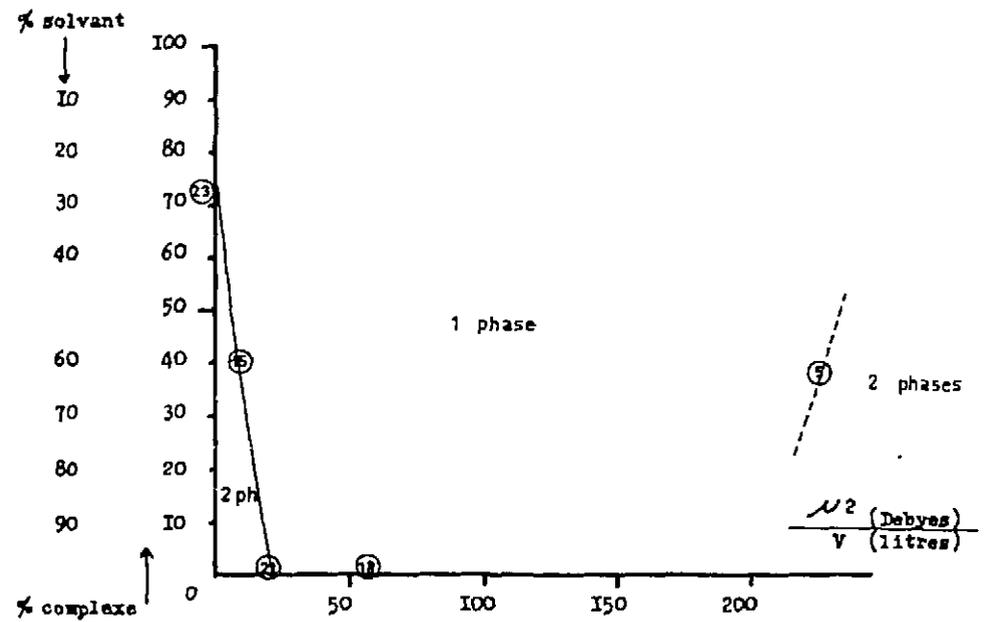
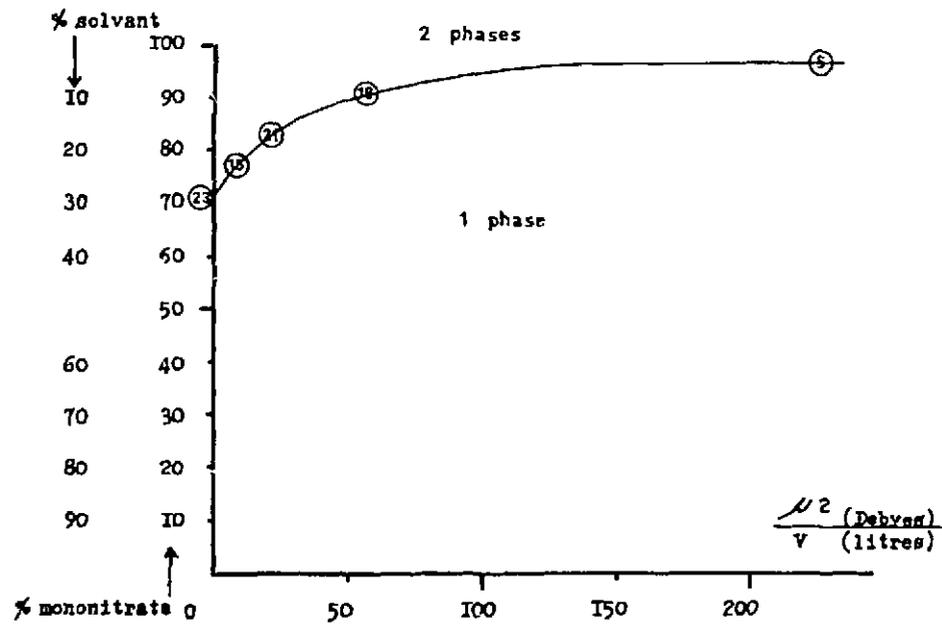
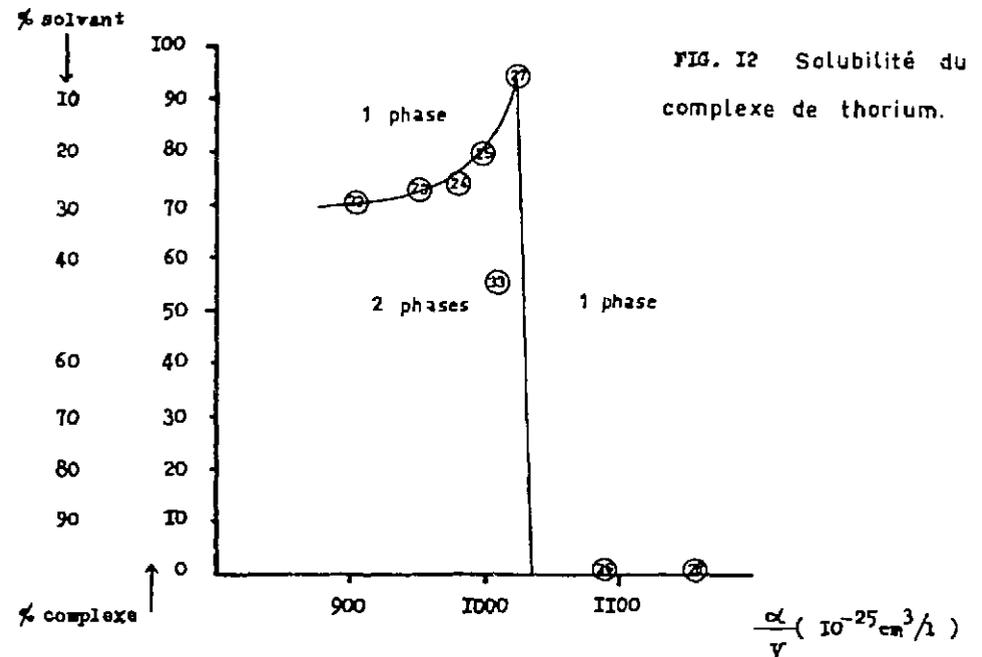
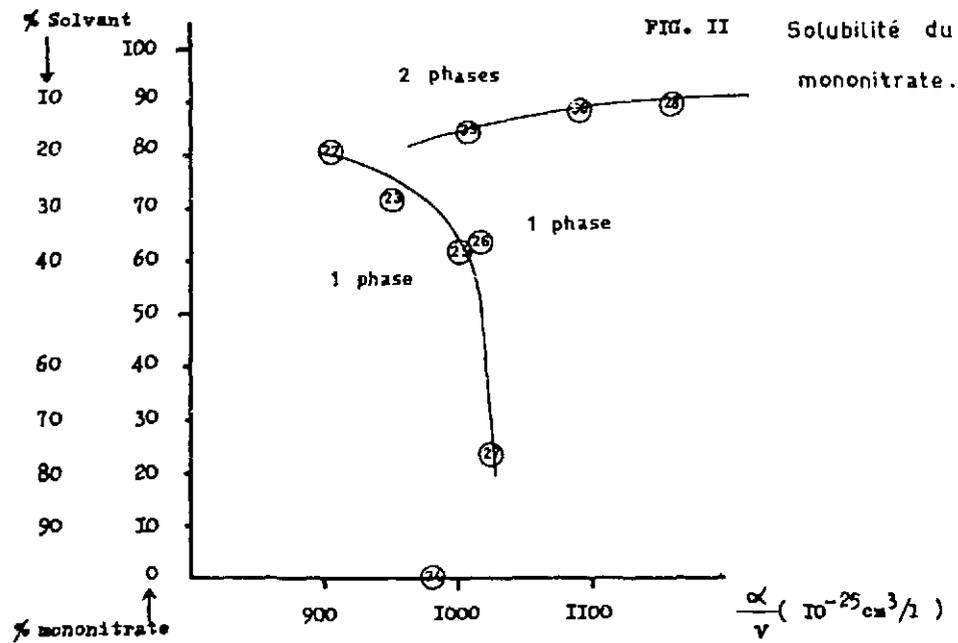
FIG. 2 Dosage de 1.004g de trinitrate par la TLA pure (1.57 N)

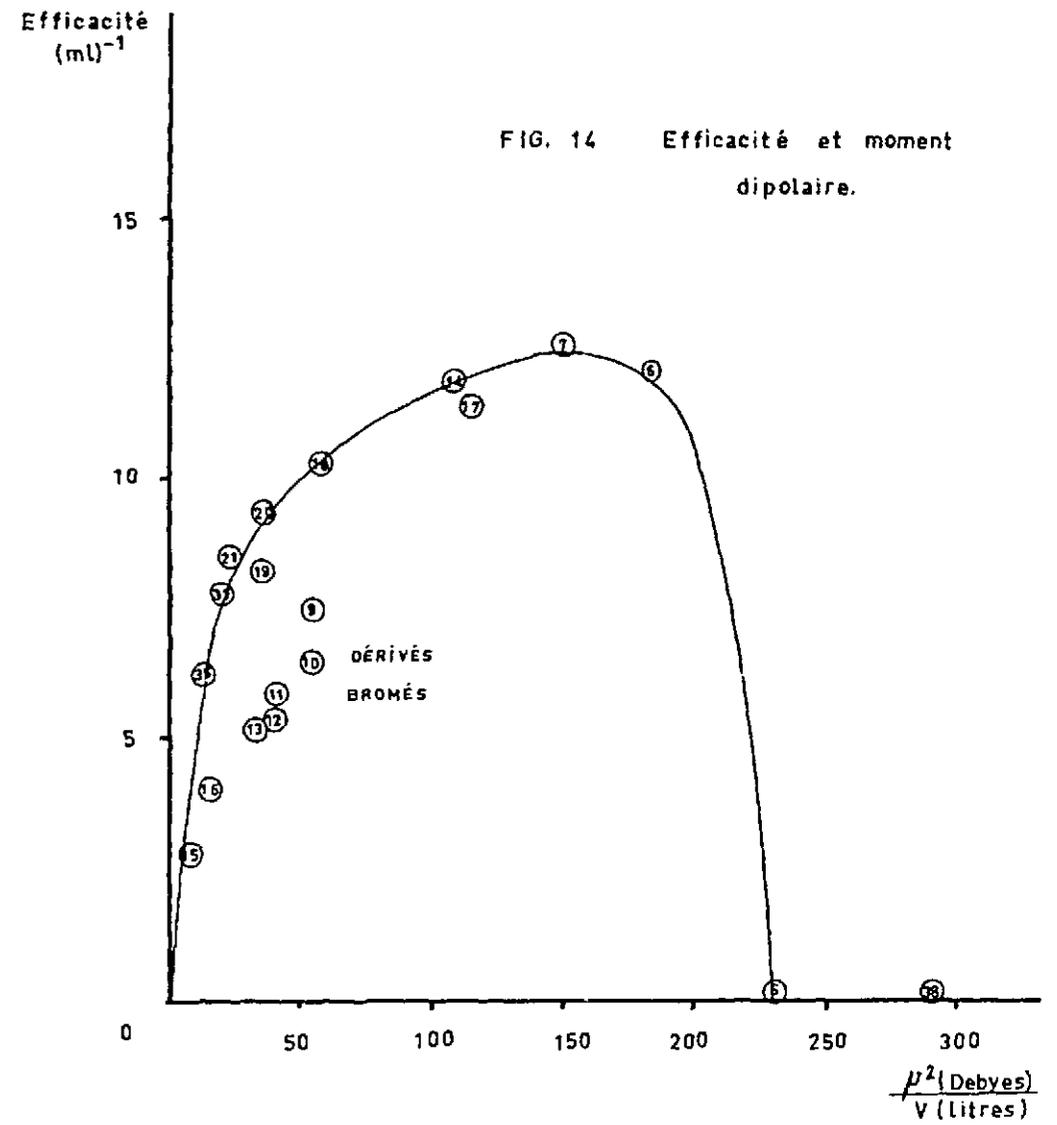
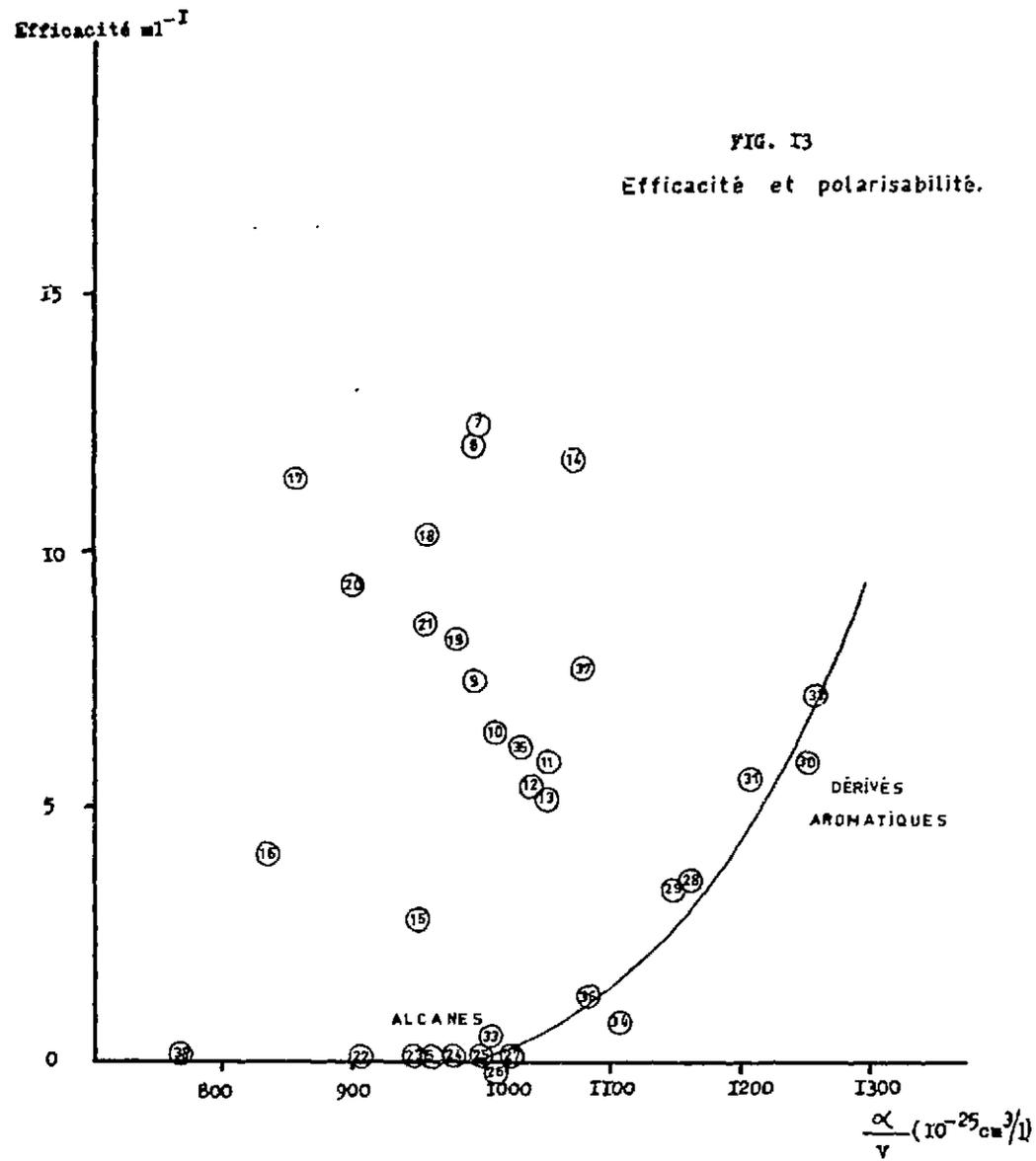












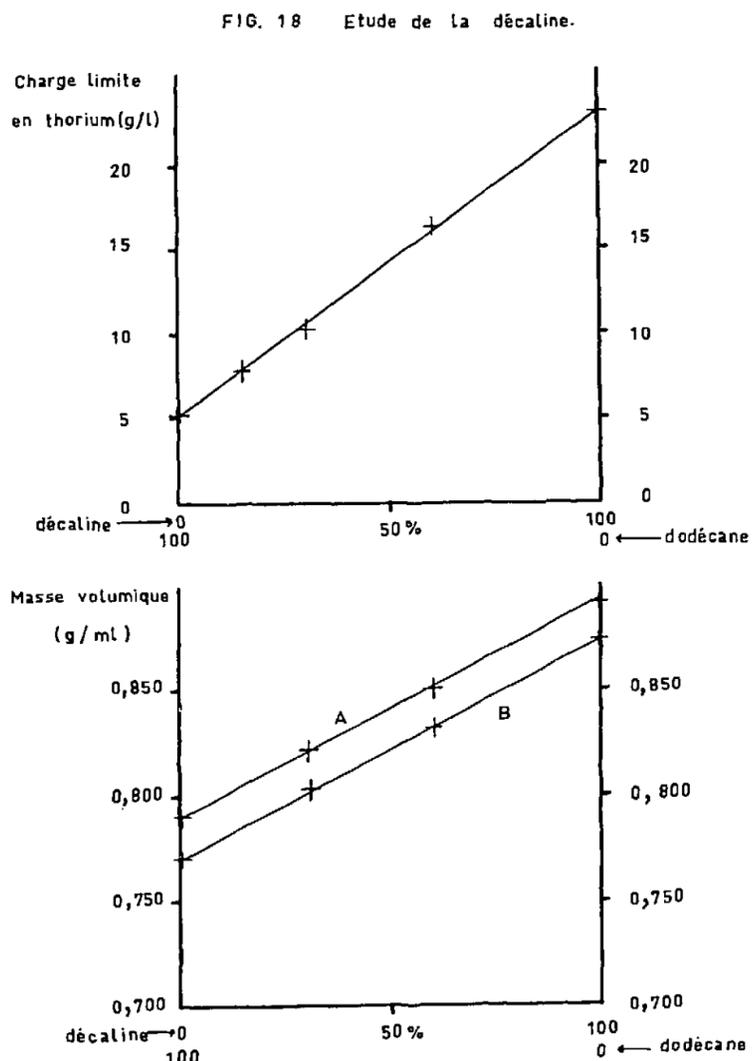
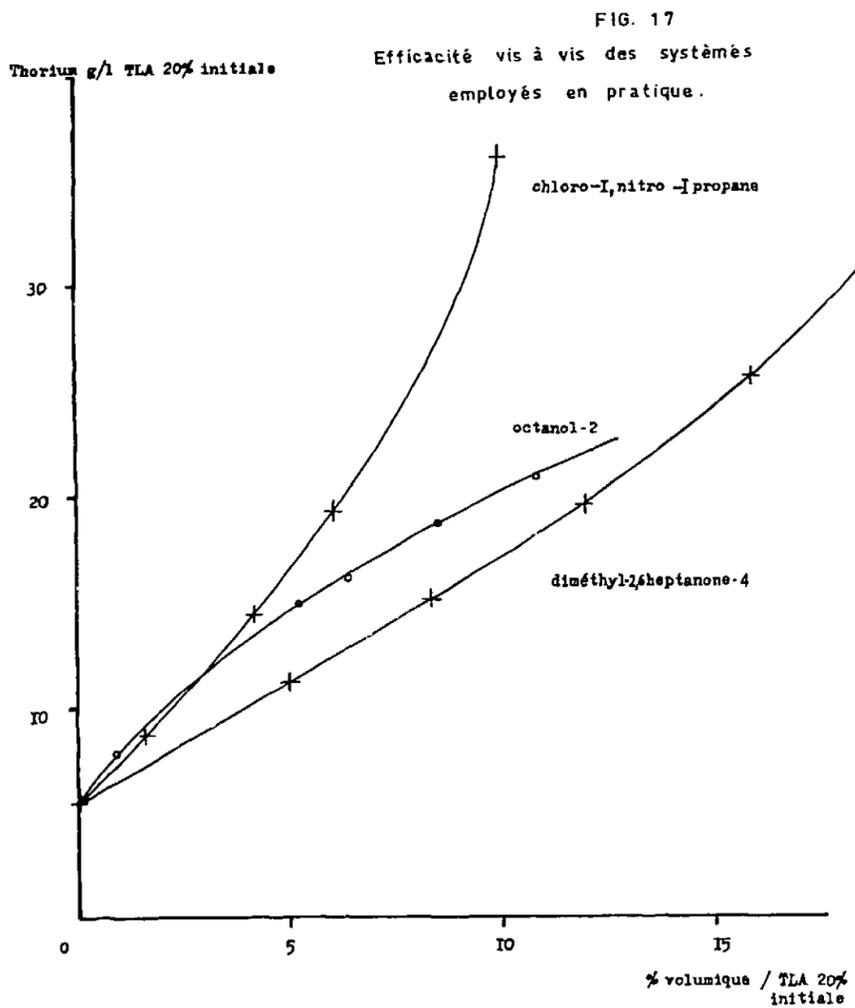
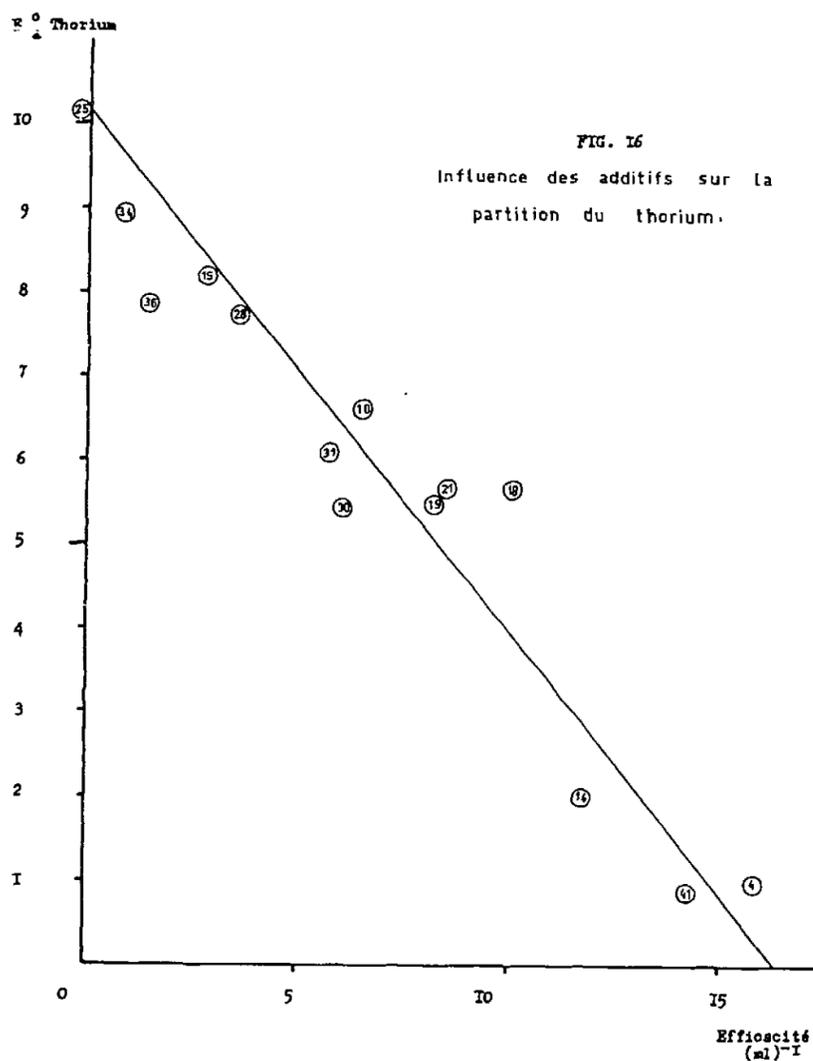
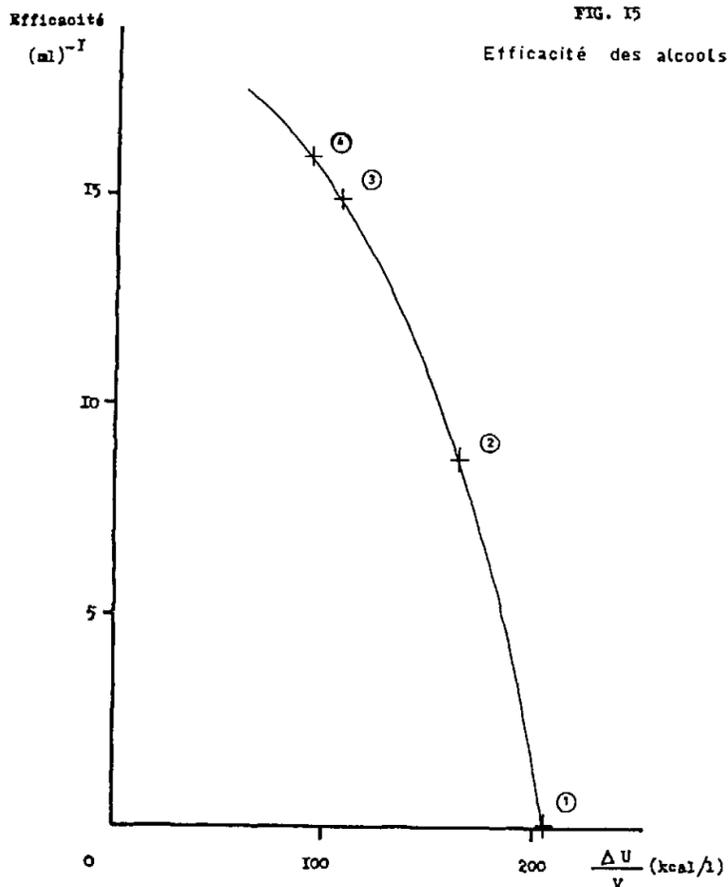


FIG. 19 Etude de la décaline.

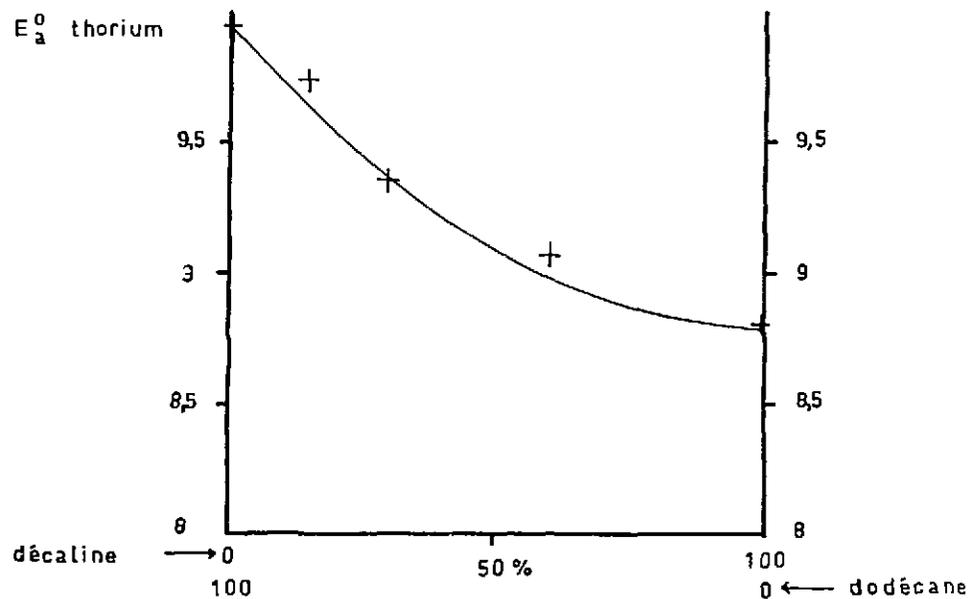
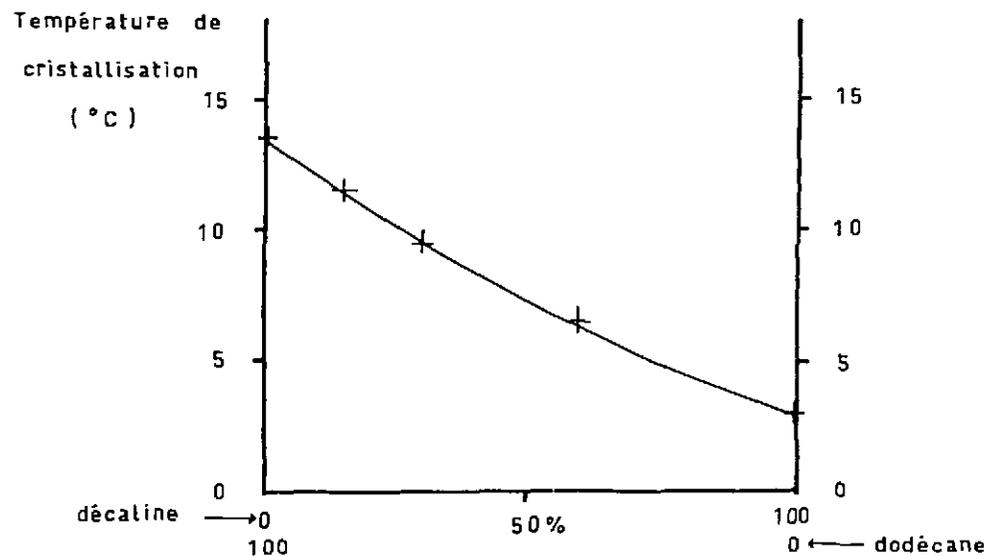
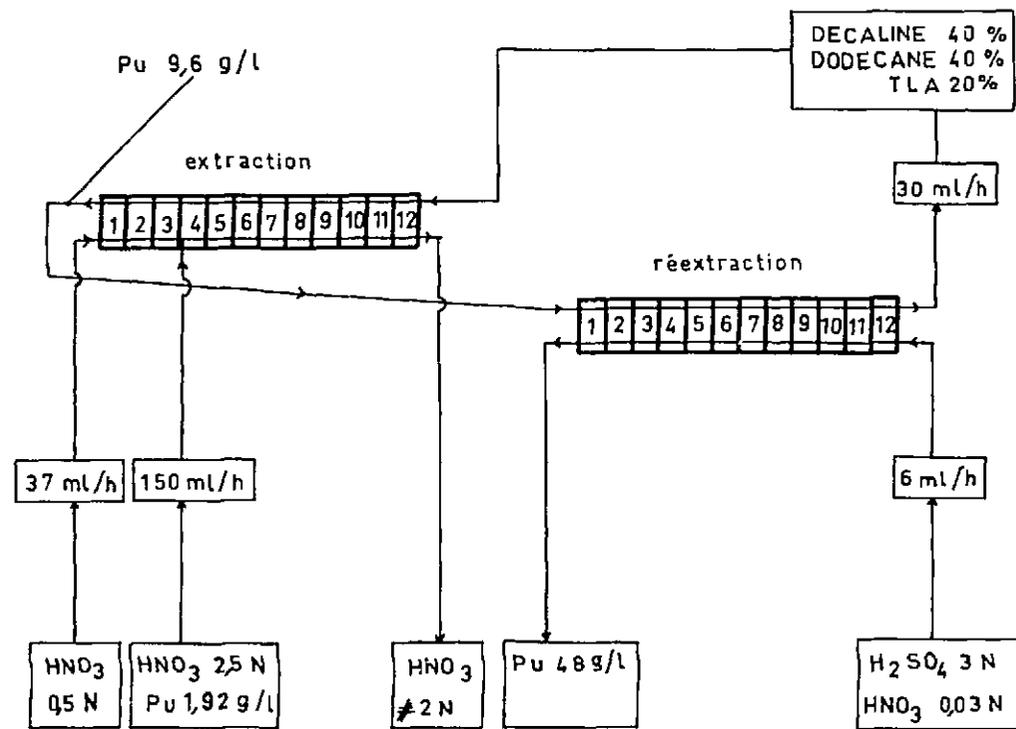
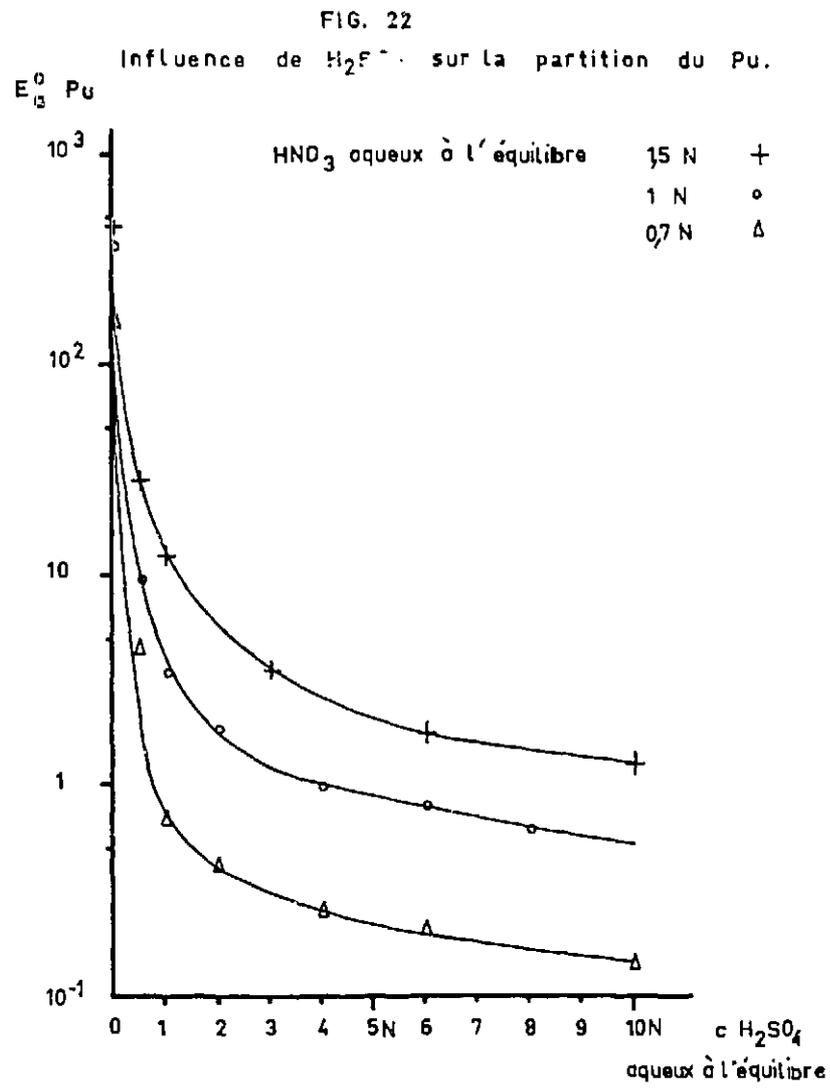
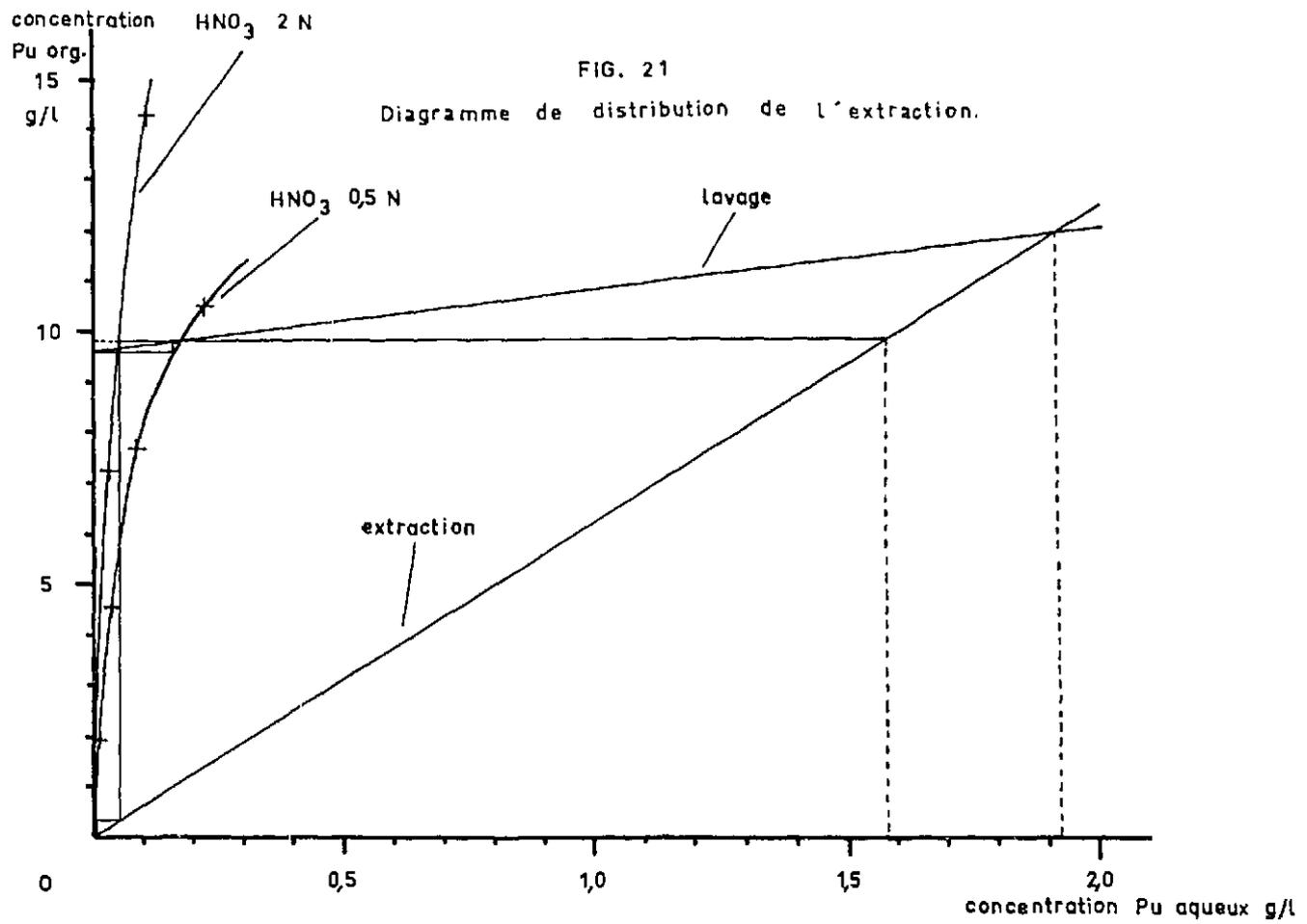
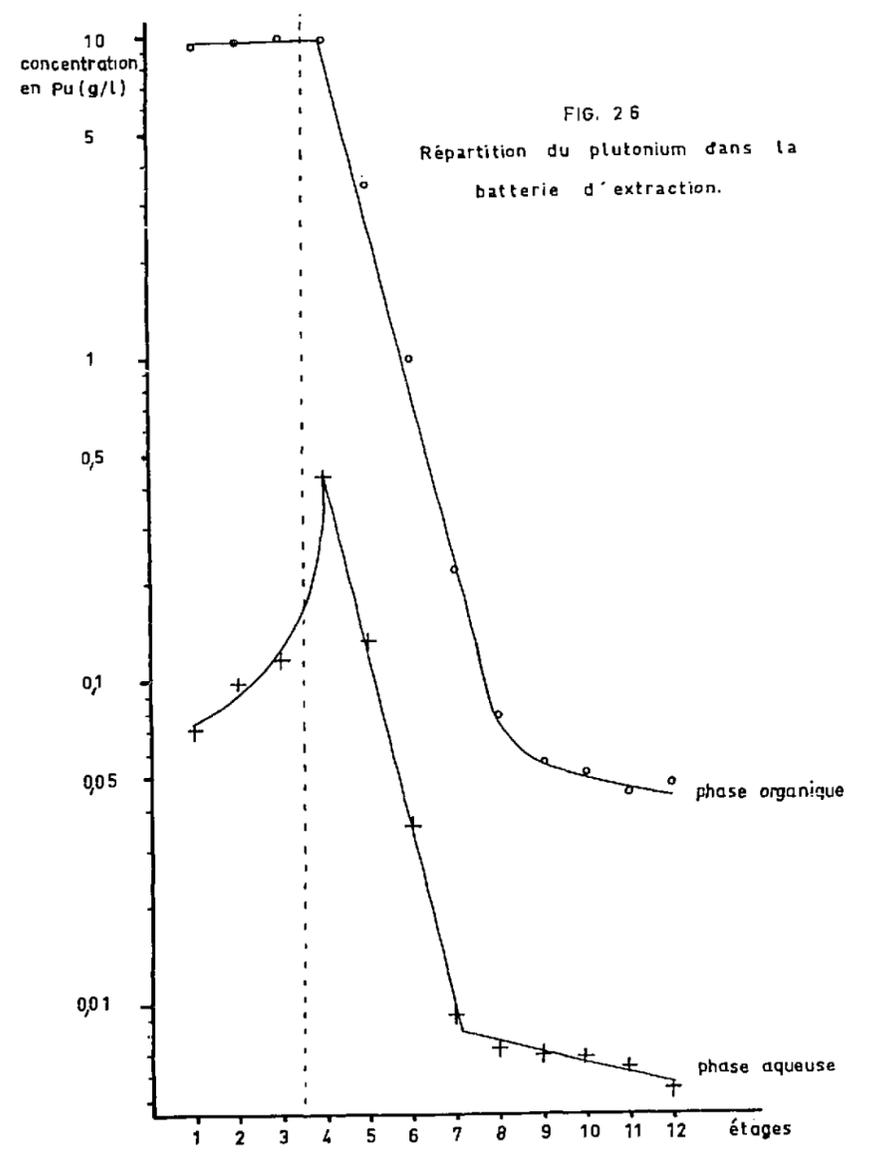
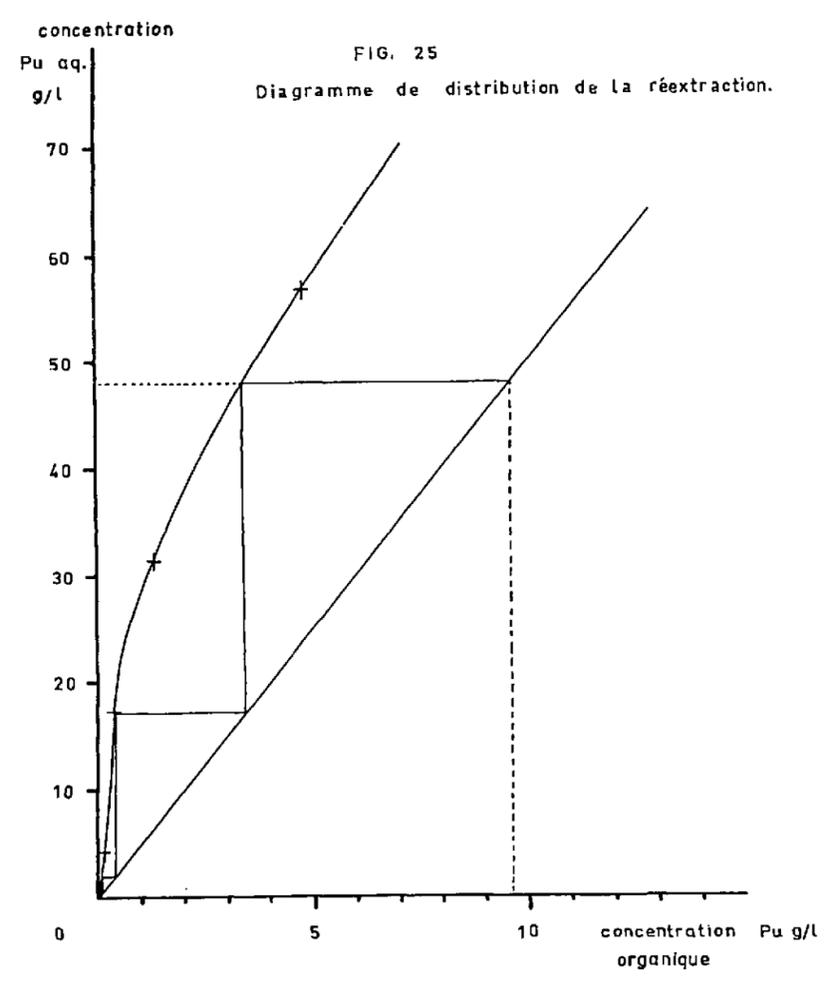
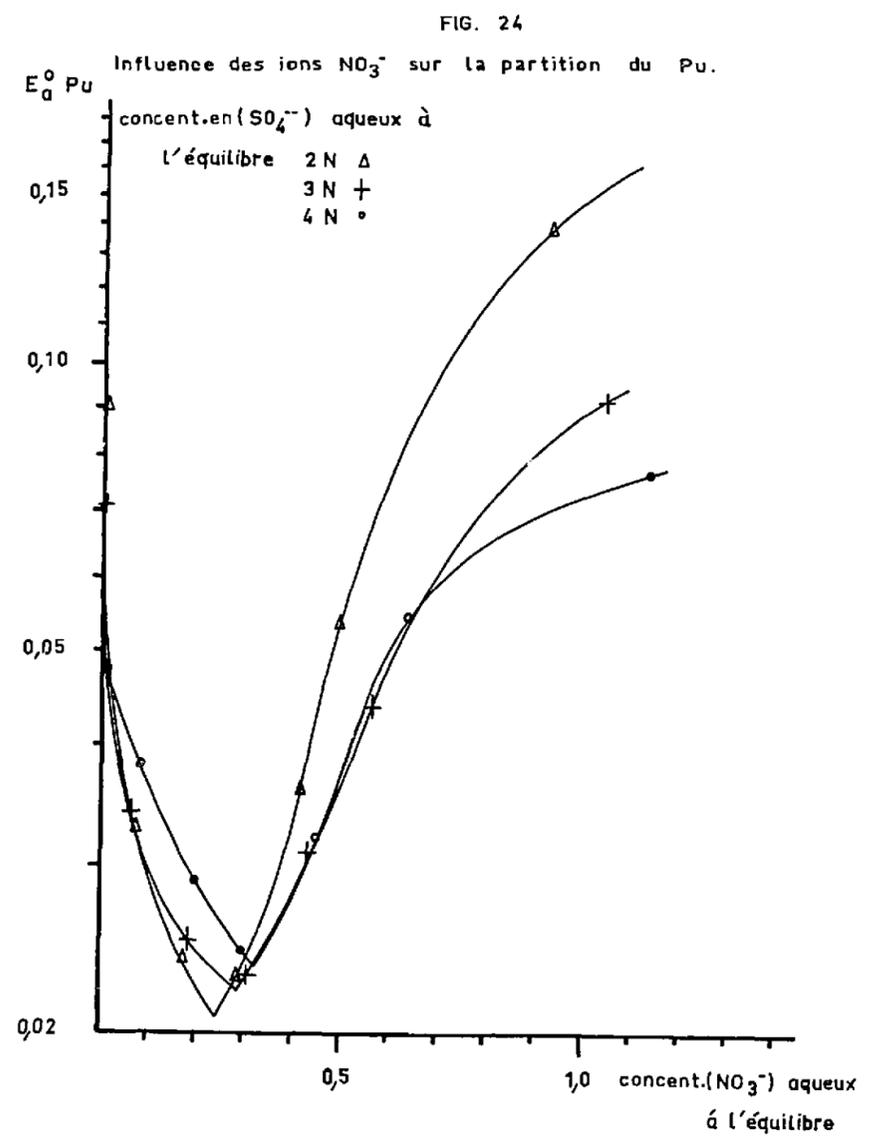
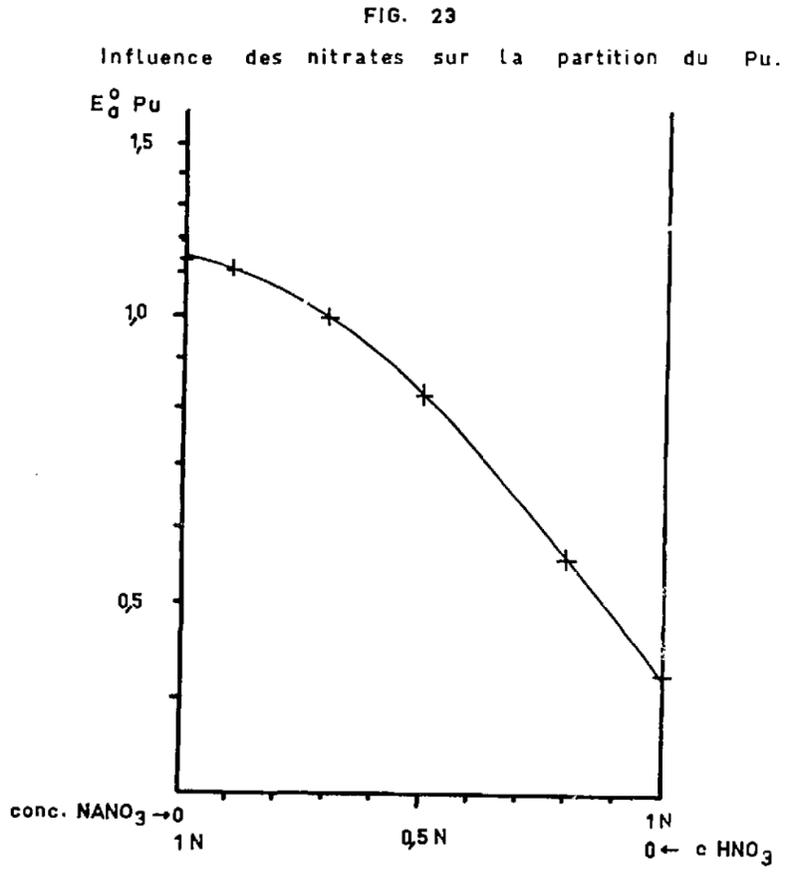


FIG. 20 Schéma du procédé de purification.







concentration
en Pu(g/l)

50

FIG. 27

Répartition du plutonium dans la
batterie de réextraction.

10

phase aqueuse

5

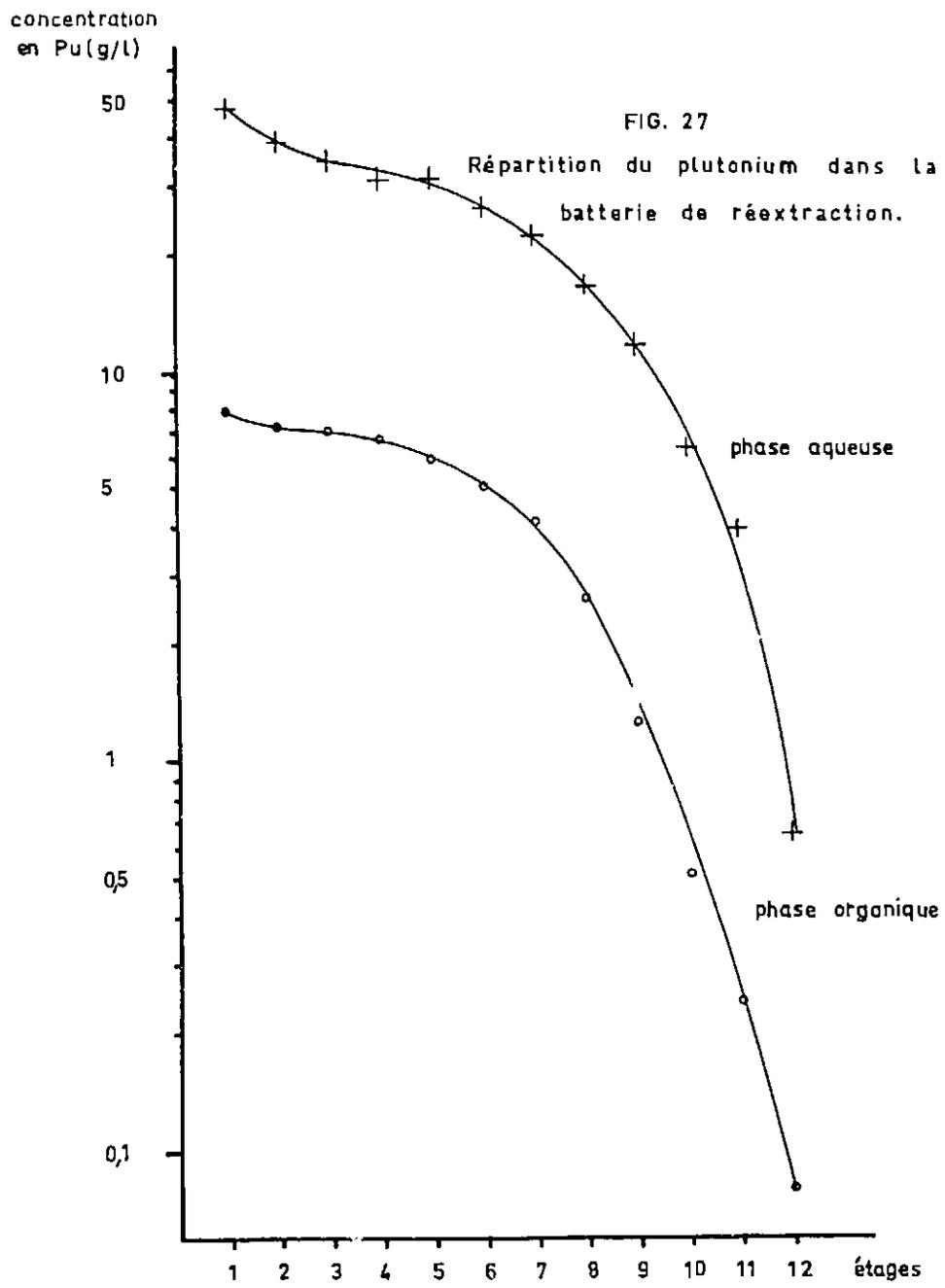
phase organique

1

0,5

0,1

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 étages



FIN