

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES SOLUTIONS DE SELS D'URANYLE
DANS LES PHOSPHATES BUTYLIQUES**

par

Alain COULON

Rapport CEA - R 2882

CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES
DE FONTENAY-AUX-ROSES

CEA-R 2882 — COULON Alain

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SOLUTIONS DE SELS D'URANYLE DANS LES PHOSPHATES BUTYLIQUES

Sommaire

Une étude spectroscopique dans l'infrarouge moyen portant sur les associations: — phosphates trialcoyliques (tributylique — triéthylrique — triméthylrique) — sels d'uranyle (nitrate, chlorure, acétate) a confirmé l'existence d'une interaction entre le groupement phosphoryle et l'atome d'uranium, se manifestant par un déplacement de la bande d'absorption de la vibration de valence $P = O$ de $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$.

Une étude préparative, analytique et spectroscopique des solides obtenus par précipitation de sels d'uranyle par les phosphates butyliques acides a été effectuée.

La spectrophotométrie infrarouge met en évidence l'association, antérieure à toute introduction d'uranium, des phosphates tributylique et dibutylique dans des diluants non polaires.

L'extraction de sels d'uranyle, d'une solution aqueuse acide par un mélange dilué de phosphates tributylique et dibutylique, s'effectue suivant des processus différents à la nature de l'anion (nitrate ou chlorure).

1966

91 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

CEA-R 2882 — COULON Alain

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF URANYL SALTS IN BUTYL PHOSPHATE SOLUTIONS

Summary :

A spectroscopic study in the normal infra-red region and involving the following associations : tri-alkyl phosphates (tri-butyl, tri-ethyl, tri-methyl), uranyl salts (nitrate, chloride, acetate) has confirmed the existence of an interaction between the phosphoryl group and the uranium atom, as shown by a movement of absorption band for the valency $P = O$ from $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ to $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$.

A study of the preparation, analysis and spectroscopy of the solids obtained by the precipitation of uranyl salts by acid butyl phosphates has been carried out.

By infra-red spectrophotometry it has been shown that the tri-butyl and di-butyl phosphates are associated in non-polar diluents even before the uranium is introduced.

The extraction of uranyl salts from acid aqueous solutions by a diluted mixture of tri-butyl and di-butyl phosphates proceeds by different mechanisms according to the nature of the ion (nitrate or chloride).

1966

91 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

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

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

SÉRIE A,

N° D'ORDRE : 962

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Alain COULON

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des solutions de sels d'uranyle
dans les phosphates butyliques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'effet MÖSSBAUER et ses applications à la chimie

Soutenues le 19 juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. PRÉVOST

Président

BRUSSET

BARCHEWITZ

} Examinateurs

Qu'il me soit permis d'exprimer mes remerciements respectueux à M. le Professeur Henry BRUSSET, Directeur de cette thèse, qui m'a accueilli dans ses laboratoires et qui n'a cessé de manifester un vif intérêt à l'égard de mon travail.

Je tiens à assurer M. PREVOST, mon Professeur de Chimie organique à l'Ecole Centrale, qui me fait le grand honneur de juger ce travail, de ma respectueuse gratitude.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance envers M. le Professeur BARCHEWITZ, dont l'enseignement de spectroscopie infrarouge me fut précieux, et qui a bien voulu participer à ce jury.

Je remercie bien vivement le Commissariat à l'Energie Atomique pour l'aide matérielle efficace qu'il nous a apportée, tout au long de notre étude. Que MM. HURE, PRUGNARD, LEDORAY, et Mme BLANCHARD en soient personnellement remerciés.

Je n'oublierai pas mes compagnons des laboratoires dont l'aide morale et technique m'a été utile.

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette étude trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
LISTE DES SYMBOLES UTILISES	9
INTRODUCTION	11
I - PURIFICATION DU NITRATE D'URANYLE : EXTRACTION PAR SOLVANT ORGANIQUE..	13
1 - Technique industrielle	13
2 - Validité de la loi d'action de masse (cas d'une extraction liquide-liquide).....	13
3 - Extractions par le phosphate tributylque	14
a) nitrate d'uranyle	14
b) acide nitrique	16
c) nitrate d'uranyle d'une solution aqueuse acide	16
4 - Dégradation du phosphate tributylque.....	17
a) phosphate dibutylque	18
b) phosphate monobutylque	19
II - BIBLIOGRAPHIE DES ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGES.....	21
1 - Etude du groupement uranyle UO_2	22
a) prévisions théoriques	22
b) résultats expérimentaux.....	23
2 - Etude du groupement phosphoryle $\text{P} = \text{O}$	24
a) prévisions théoriques	24
b) résultats expérimentaux	26
3 - Vibrations des phosphates organiques	26
4 - Spectres infrarouges des phosphates butyliques	26
5 - Associations moléculaires : phosphate tributylque - sels d'uranyle.....	27
6 - Structure du nitrate d'uranyle en phase organique	27
7 - Détermination du nombre de coordinence et des constantes d'équilibre par spectrophotométrie infrarouge.....	29

	Pages
8 - Rôle de l'acide nitrique et de l'eau dans l'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate tributylque	32
III - ETUDES EXPERIMENTALES	35
A - Préparation des réactifs	35
1 - Esters phosphoriques	35
2 - Sels d'uranyle	36
3 - Diluants	38
B - Spectrophotométrie infrarouge	38
1 - Matériel et méthodes	38
a) appareillage	38
b) traitement des échantillons	39
2 - Etude des phosphates butyliques purs	40
a) liaisons C - H	40
b) liaisons P - O	40
c) liaisons O - H	41
d) liaisons P = O	41
3 - Etude des sels d'uranyle	44
a) nitrate d'uranyle	44
b) chlorure d'uranyle	45
c) acétate d'uranyle	45
d) fluorure d'uranyle	45
e) sulfate d'uranyle	45
4 - Etude des solutions de sels d'uranyle dans les phosphates butyliques	46
a) phosphate tributylque	48
b) phosphate dibutylque	52
c) phosphate monobutylque	55
5 - Association moléculaire phosphate tributylque - phosphate dibutylque	55
6 - Extraction de sels d'uranyle par un mélange de phosphates butyliques	67
a) nitrate	67
b) chlorure	71
7 - Préparations et Etude du phosphate d'uranyle	71
8 - Préparations et Etudes des phosphates mixtes d'uranyle et de butyle	73
a) à partir du phosphate dibutylque	73
b) à partir du phosphate monobutylque	75
9 - Solution de sels d'uranyle dans les phosphates triéthylque et triméthylque	76
a) phosphate triéthylque	76
b) phosphate triméthylque	78
c) structure du composé d'addition phosphate triéthylque - nitrate d'uranyle ...	83

	Pages
IV - CONCLUSIONS	85
1 - Solution de nitrate d'uranyle dans le phosphate tributylque	85
2 - Solutions de sels d'uranyle dans le phosphate tributylque.....	86
3 - Solutions de sels d'uranyle dans les phosphates dibutylque et monobutylque	86
4 - Synergie des phosphates butylques	87
5 - Solutions de sels d'uranyle dans les phosphates triéthylque et triméthylque	88

SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

a_A	activité thermodynamique du corps A.
aq	aqueux.
Bu	radical butylique C_4H_9 normal.
C	concentration, exprimée en moles.l ⁻¹ .
c	célérité de la lumière dans le vide.
D	densité optique (absorbance).
d	distance interatomique.
Et	radical éthylique C_2H_5 .
H.D.B.P.	phosphate dibutylique, $(BuO)_2PO(OH)$.
H ₂ M.B.P.	phosphate monobutylique, $(BuO)PO(OH)_2$.
K	constante d'équilibre de la loi d'action de masse.
K_a	constante d'équilibre, rapportée aux activités.
K_c	constante d'équilibre, rapportée aux concentrations.
K_d	coefficient de partage.
k_f	constante de force d'une liaison en dynes. cm ⁻¹ .
k'_f	constante de force d'une liaison en mdynes. Å ⁻¹ .
l	épaisseur traversée par le rayonnement.
log	logarithme décimal.
ln	logarithme népérien.
M	molarité, moles l ⁻¹ .
Me	radical méthylique CH_3 .
N	normalité.
N	ordre d'une liaison.
org	organique.
pH	potentiel hydrogène = - log [H ⁺]
pK	- log K.
R	constante des gaz parfaits.
s	nombre de solvation.
T	température absolue.
T.B.P.	phosphate tributylque normal.
T.E.P.	phosphate triéthylique.
T.M.P.	phosphate triméthylique.
X	groupement anionique monovalent.

χ	électronégativité.
γ	coefficient d'activité.
$\varepsilon(\nu)$	coefficient molaire d'extinction, au nombre d'ondes ν .
ε'	constante diélectrique.
λ	longueur d'onde en microns.
μ	masse réduite d'une liaison, rapportée aux masses des atomes.
μ'	masse réduite d'une liaison, rapportée aux masses atomiques.
μ	potentiel chimique.
μ°	potentiel chimique standard.
ν	nombre d'ondes d'absorption en cm^{-1} .
[]	concentration en moles.l ⁻¹ .

INTRODUCTION

L'uranium naturel est un combustible très employé dans les réacteurs nucléaires. Cet emploi exige un métal de très grande pureté, de "pureté nucléaire" ; des impuretés, ayant une grande section de capture, risquent de ralentir la réaction de fission en absorbant les neutrons.

La métallurgie de l'uranium comporte deux stades : purification et élaboration.

Au cours du premier stade (purification) l'élément uranium provenant des minerais uranifères est successivement :

- concentré par enrichissement mécanique
- mis en solution dans l'acide nitrique
- extrait par un solvant organique sélectif
- réextrait par l'eau déminéralisée
- précipité par l'ammoniaque
- calciné à l'état de trioxyde d'uranium.

Au cours du second stade (élaboration) l'élément uranium est :

- réduit par l'ammoniaque
- fluoré par l'acide fluorhydrique
- réduit par le magnésium ou le calcium à l'état d'uranium métallique.

Nous avons entrepris une étude de la troisième étape du premier stade : l'extraction sélective du nitrate d'uranyle, dissous en phase aqueuse, par un solvant organique dilué dans un diluant organique inerte.

Les propriétés recherchées dans le choix d'un solvant

- sélectivité pour l'uranium
- solubilité dans les diluants usuels
- faible solubilité en phase aqueuse
- rapidité de passage de l'uranium en phase organique
- coalescence rapide des phases aqueuse et organique
- stabilité chimique suffisante
- facilité de récupération (réextraction)
- sécurité d'emploi
- prix raisonnable

sont rassemblées dans le phosphate tributylque normal.

Cependant, sa densité, très voisine de l'unité (0,976 à 25°C), oblige à le diluer dans un hydrocarbure (hexane, benzène, cyclohexane) ou dans un diluant chloré (tétrachlorure de carbone, chloroforme), pour accélérer la coalescence.

La sélectivité de l'extraction assure à l'uranium une "pureté nucléaire" qu'il importe de ne plus souiller dans les opérations ultérieures.

Les phosphates acides, dibutylque et monobutylque, possèdent également la propriété de se combiner aux sels d'uranyle.

Dans le présent travail, nous avons étudié les solutions de sels d'uranyle dans les phosphates butyliques (tri, di et mono) dilués dans des diluants organiques ; nous avons tenté de mettre en évidence la nature des associations moléculaires qui y interviennent. La spectrophotométrie infrarouge s'est révélée être une méthode extrêmement féconde dans l'investigation des liaisons interatomiques.

Les perspectives politiques et économiques offertes par la chimie nucléaire ont attiré de nombreux chercheurs dans l'étude de la métallurgie de l'uranium. Notre sujet a été l'objet de nombreuses études, tant antérieures que simultanées. Les deux premiers chapitres résumeront les points essentiels qui se dégagent d'une bibliographie extrêmement abondante, disséminée et très souvent technologique.

C'est en 1947 que WARF [1] note pour la première fois l'emploi du phosphate tributylque dans le rôle de solvant du nitrate d'uranyle, joué jusqu'alors par l'éther éthylique ou l'hexone (méthyl 4 pentanone 2). En 1951, MOORE [2] propose un mécanisme de solubilité. La même année WAGNER [3] constate la dégradation du phosphate tributylque et ses effets néfastes, quant à la marche de l'extraction. En 1955, BURGER [4] rassemble les résultats obtenus sur les propriétés du phosphate tributylque.

Des équipes de chercheurs, travaillant dans le cadre d'établissements, tant gouvernementaux que privés, de recherche nucléaire, échangeant leurs points de vue à l'échelon national et international (Symposium sur la chimie de l'extraction par solvants : Oak Ridge - Octobre 1962 [5], Conférences de Genève : 1955 - 1958 - 1964) ont précisé certaines particularités du phénomène.

Le Laboratoire de Harwell (Grande Bretagne) [6], [7], [8], [9], a démontré l'existence du solvate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{T.B.P.})_2$, soluble en phase organique tandis qu'en collaboration FLEMING [10] déterminait la structure du composé analogue : phosphate triéthylique - nitrate d'uranyle par radio-cristallographie.

L'Institut Royal de Technologie de Stockholm étudie les propriétés dissolvantes du phosphate dibutylque vis à vis des cations (UO_2^{++} en particulier) [11], [12], [13], [14], [15].

Les Laboratoires d'Argonne (Illinois) [16], [17], [18], [19], [20] et de l'Iowa University [21], [22], étudient la modification des liaisons interatomiques par la solvation. Ils montrent que la liaison s'effectue grâce au groupement phosphoryle, ainsi que la nature covalente du nitrate dissous en phase organique.

A la seconde Conférence de Genève (1958), BLAKE et BAES [23] emploient, pour la première fois dans ce domaine scientifique, le terme "synergie" (en anglais synergism) pour caractériser l'augmentation, parfois considérable, d'extraction lorsque l'agent d'extraction est un mélange de solvants. Les causes de ce phénomène ne sont pas encore élucidées.

Des travaux japonais [24], [25] ont confirmé la formation du solvate et mis en évidence le rôle de l'acide nitrique ajouté en phase aqueuse.

Les travaux russes [26], [27], [28], confirment les résultats acquis par les équipes occidentales.

I - PURIFICATION DU NITRATE D'URANYLE : EXTRACTION PAR SOLVANT ORGANIQUE

Le premier paragraphe décrit le processus industriel d'extraction liquide-liquide, tel qu'il existe à l'usine du Commissariat à l'Energie Atomique, au Bouchet. Les paragraphes suivants exposent les fondements théoriques de cette extraction.

I - TECHNIQUE INDUSTRIELLE

Industriellement [29], [30], [31], l'extraction du nitrate d'uranyle s'effectue dans des colonnes pulsées de 40 à 50 cm de diamètre et de 5 à 6 m. de haut. Une solution aqueuse impure de nitrate d'uranyle (400 g.l⁻¹) acidifiée par l'acide nitrique (0,5 M), est amenée à la partie supérieure de la colonne tandis qu'une solution organique de phosphate tributylque diluée (30 % en volume) dans un diluant inerte : kérosène, dodécane, ... circule ascensionnellement à contre-courant de la solution aqueuse sous une agitation entretenue, ayant un produit : amplitude × fréquence voisin de 3 cm.s⁻¹. Le rapport des volumes des phases organique et aqueuse est voisin de 3. Dans ces conditions, la saturation du solvant organique est supérieure à 90 %, la concentration en nitrate d'uranyle de la phase aqueuse épuisée est de l'ordre de 20 mg.l⁻¹.

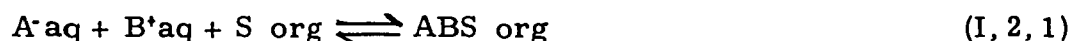
La phase organique riche en uranium est alors lavée à l'aide d'une solution aqueuse, pure, de nitrate d'uranyle ou d'une solution d'acide nitrique afin d'assurer la coalescence des gouttelettes d'eau émulsionnées.

Après l'opération de réextraction, au cours de laquelle la phase organique est mise en contact d'eau déminéralisée dissolvant le nitrate d'uranyle, le solvant récupéré est lavé par une solution de carbonate de sodium, afin de le débarrasser de ses produits de dégradation : phosphates dibutylque et monobutylque.

2 - VALIDITE DE LA LOI D'ACTION DE MASSE (CAS D'UNE EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE)

Soient une solution aqueuse d'un sel AB dissocié ioniquement en A⁻ et B⁺ et un solvant organique S dilué dans un diluant inerte. Supposons qu'il existe un composé défini, organique, ABS, mis en évidence en phase organique.

[]_{aq} et []_{org} désignant respectivement les concentrations des corps en phases aqueuse et organique, K_c étant une constante ne dépendant que de la température et de la pression, a-t-on le droit d'écrire:



$$\frac{[ABS]_{org}}{[A^-]_{aq} \cdot [B^+]_{aq} \cdot [S]_{org}} = K_c \quad (I, 2, 2)$$

Les ions A⁻ et B⁺ sont susceptibles de s'associer en phase aqueuse suivant les équilibres ioniques :



.....

Désignons par a_{A^-} , a_{B^+} et a_{AB} les activités respectives des ions A^- , B^+ et des molécules AB en phase aqueuse. Soit K_1 la constante du premier équilibre (I, 2, 3). La loi de masse s'écrit :

$$\frac{a_{AB}}{a_{A^-} \cdot a_{B^+}} = K_1 \quad (I, 2, 6)$$

Supposons que les molécules AB existent en phase organique : les potentiels chimiques μ_{AB} du corps AB sont égaux dans les deux phases ; nous appellerons μ_{AB}^{aq} et μ_{AB}^{org} les potentiels chimiques de référence.

$$\mu_{AB}^{org} = \mu_{AB}^{org,0} + RT \ln a_{AB}^{org} \quad (I, 2, 7)$$

$$\mu_{AB}^{aq} = \mu_{AB}^{aq,0} + RT \ln a_{AB}^{aq} \quad (I, 2, 8)$$

$$\ln \frac{a_{AB}^{org}}{a_{AB}^{aq}} = \frac{\mu_{AB}^{aq,0} - \mu_{AB}^{org,0}}{RT} \quad (I, 2, 9)$$

Le second membre ne dépend que de la température et de la pression ; appelons le $\ln K_2$

$$\frac{a_{AB}^{org}}{a_{AB}^{aq}} = K_2 \text{ (constante de partage)} \quad (I, 2, 10)$$

En phase organique la formation du composé ABS implique la réaction :



et la relation :

$$\frac{a_{ABS}}{a_{AB}^{org} \cdot a_S} = K_3 \quad (I, 2, 12)$$

en groupant les relations (I, 2, 6 - 10 et 12) :

$$\frac{a_{AB}^{aq}}{a_{A^-} \cdot a_{B^+}} \cdot \frac{a_{AB}^{org}}{a_{AB}^{aq}} \cdot \frac{a_{ABS}}{a_{AB}^{org} \cdot a_S} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (I, 2, 13)$$

$$\frac{a_{ABS}}{a_{A^-} \cdot a_{B^+} \cdot a_S} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K_a \quad (I, 2, 14)$$

Cette étude met en lumière les conditions d'application de la loi d'action de masse à un tel équilibre.

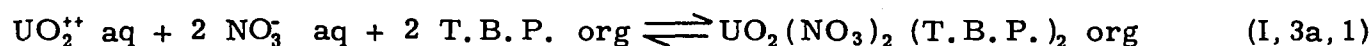
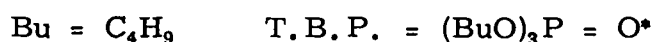
- La formation d'un composé organique défini unique doit être démontrée.
- Un processus unique de la formation de ce composé doit être mis en évidence.
- Les activités de la formule (I, 2, 14) ne peuvent être remplacées par les concentrations que lorsque le coefficient d'activité $\gamma = \frac{a}{[]}$ est voisin de 1 ou lorsque celui-ci reste constant dans la gamme des concentrations utilisées, lorsqu'on maintient la force ionique constante par exemple. A cet effet, remarquons que la variation du coefficient d'activité en fonction de la concentration du soluté est particulièrement rapide lorsque cette concentration est faible, de l'ordre du 10^{-2} M. Dans ces conditions, fréquemment utilisées par les auteurs, l'approximation consistant à remplacer les activités par les concentrations est très grossière ; elle ne peut fournir que des résultats qualitatifs.

3 - EXTRACTIONS PAR LE PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE

a) Nitrate d'uranyle

Le processus d'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate tributylque proposé par MOORE [2] a été confirmé par HEALY [7] et NAITO [24]

Posons :



* Le groupement phosphoryle est désigné par le symbole $P = O$ de préférence à la notation $P \rightarrow O$

HEALY [7] a montré, par des mesures de solubilité, que le rapport molaire T.B.P./ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ tend vers 2 par valeurs décroissantes lorsqu'on sature le phosphate tributylque par le nitrate d'uranyle.

Après saturation du phosphate tributylque par l'eau ou l'acide nitrique, cette saturation intervenant pour un rapport molaire T.B.P./eau ou T.B.P./ HNO_3 , 1 : 1, HEALY [7] constate qu'une molécule de nitrate d'uranyle extraite déplace 2 molécules d'eau ou d'acide nitrique.

NAITO [24] détermine expérimentalement le coefficient de solvation s du composé $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (T.B.P.) $_s$.

Le coefficient de partage (ou coefficient de distribution) de l'uranium entre les phases organique et aqueuse est égal au rapport des concentrations en élément uranium de ces deux phases, il se note $K_d(\text{U})$

$$K_d(\text{U}) = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{T.B.P.})_s]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (\text{I}, 3\text{a}, 2)$$

La loi d'action de masse appliquée à l'équation (I, 3a, 1) en utilisant les concentrations, s'écrit :

$$\frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{T.B.P.})_s]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{NO}_3^-]^2_{\text{aq}} \cdot [\text{T.B.P.}]^s_{\text{org}}} = K_c(\text{U}) \quad (\text{I}, 3\text{a}, 3)$$

d'où
$$K_d(\text{U}) = K_c(\text{U}) \cdot [\text{NO}_3^-]^2_{\text{aq}} \cdot [\text{T.B.P.}]^s_{\text{org}} \quad (\text{I}, 3\text{a}, 4)$$

Si l'on maintient constante la concentration en NO_3^- de la phase aqueuse

$$\log K_d(\text{U}) = s \cdot \log [\text{T.B.P.}]_{\text{org}} + \text{constante} \quad (\text{I}, 3\text{a}, 5)$$

A faible concentration de phosphate tributylque en phase organique, la représentation graphique de cette fonction est une droite de pente 2 [24].

Différents facteurs agissent sur la valeur du coefficient de partage.

Un relargant (nitrate non extractible ajouté au nitrate d'uranyle) augmente la concentration en ions NO_3^- de la phase aqueuse et par conséquent (I, 3a, 4) le coefficient de partage [24], [32] (fig. I, 3a, 1).

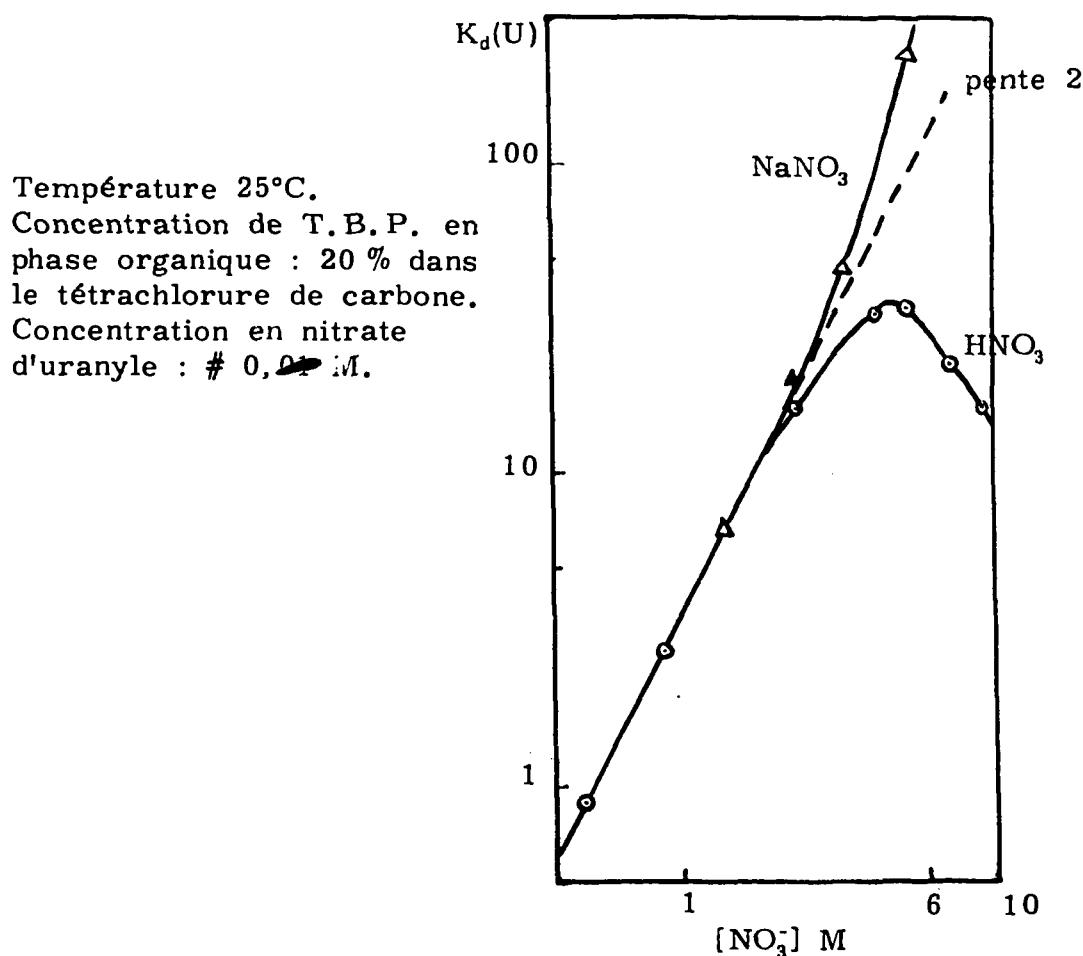


Fig. I, 3a, 1 - d'après NAITO [24]. Mise en évidence de l'effet relargant du nitrate de sodium Δ et de l'acide nitrique ○ (dans le cas du nitrate de sodium, une concentration 0,5 M d'acide nitrique est ajoutée afin d'empêcher l'hydrolyse du nitrate d'uranyle).

Une forte concentration d'acide nitrique en phase aqueuse joue un rôle relargant, empêche l'hydrolyse du nitrate d'uranyle (sel d'acide fort et de base faible), favorise la formation de nitrate d'uranyle moléculaire en déplaçant l'équilibre (1, 2, 3). Son rôle sera étudié au paragraphe (I, 3c).

Un abaissement de température augmente le coefficient de partage ; la réaction (I, 3a, 1) étant exothermique, la variation d'enthalpie dans l'état standard, à 25°C vaut -4,3 KCal. mole⁻¹ [24].

Une augmentation de la concentration en phosphate tributylque en phase organique provoque une augmentation du coefficient de partage et ce jusqu'à ce que l'on atteigne une concentration de l'ordre de 30 %, en volume, dans les hydrocarbures saturés car au delà de cette valeur on produit un engorgement défavorable [33], dû à un trop faible écart des densités entre les phases aqueuse et organique.

La polarité et la constante diélectrique du diluant influent sur le coefficient de partage de l'uranium entre les phases organique et aqueuse. DIZDAR [34] a classé les diluants usuels par ordre d'efficacité décroissante : tétrachlorure de carbone, xylène, kérosène, hexane, éther éthylique.

b) Acide nitrique

L'acide nitrique est extrait par le phosphate tributylque suivant la réaction proposée par MOORE [2] et confirmée par NAITO [24] et ALCOCK [6], par vérification des conséquences de la loi d'action de masse (méthode de partition).



Pour des concentrations d'acide nitrique en phase aqueuse supérieures à 10 M, la concentration d'acide extrait en phase organique se révèle supérieure à celle du phosphate tributylque [6], [24], [35]. Ce phénomène qui a reçu le nom "d'extraction moléculaire" a été observé et étudié dans le cas des amines aliphatiques par MATUTANO [36].

D'après l'hypothèse de TUCK [35], l'acide nitrique après avoir saturé les liaisons P = O, se fixerait sur les atomes d'oxygène des groupements oxybutyliques.

c) Nitrate d'uranyle en solution aqueuse acide

Des études expérimentales [24], [33], ont montré que le coefficient de partage de l'uranium entre les phases organique et aqueuse, en fonction de l'acidité de la solution aqueuse, passe par un maximum lorsque la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse est voisine de 5 M (fig. I, 3a, 1).

Une étude théorique de NAITO [24] que nous rapportons ci-dessous, supposant une extraction compétitive du nitrate d'uranyle et de l'acide nitrique, conduit à ce résultat.

En appliquant la loi d'action de masse aux concentrations, en appelant $K_c(\text{U})$ et $K_c(\text{H})$ les constantes d'équilibre relatives à l'extraction de l'uranyle et du proton, $K_d(\text{U})$ et $K_d(\text{H})$ les coefficients de partage correspondants, il vient :

$$\frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \text{ (T.B.P.)}_2] \text{ org}}{[\text{UO}_2^{2+}] \text{ aq} \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \text{ aq} \cdot [\text{T.B.P.}]^2 \text{ org}} = K_c(\text{U}) \quad (\text{I, 3c, 1})$$

$$\frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{T.B.P.}] \text{ org}}{[\text{H}^+] \text{ aq} [\text{NO}_3^-] \text{ aq} [\text{T.B.P.}] \text{ org}} = K_c(\text{H}) \quad (\text{I, 3c, 2})$$

$$\frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \text{ (T.B.P.)}_2] \text{ org}}{[\text{UO}_2^{2+}] \text{ aq}} = K_d(\text{U}) \quad (\text{I, 3c, 3})$$

$$\frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{T.B.P.}] \text{ org}}{[\text{H}^+] \text{ aq}} = K_d(\text{H}) \quad (\text{I, 3c, 4})$$

Les concentrations de nitrate d'uranyle sont faibles devant celles en acide nitrique :

$$[\text{NO}_3^-] \approx [\text{H}^+] \quad (\text{I, 3c, 5})$$

soit $[\text{T.B.P.}]_0 \text{ org}$ la concentration initiale du phosphate tributylque en phase organique.

$$[\text{T.B.P.}] \text{ org} = [\text{T.B.P.}]_0 \text{ org} - [\text{HNO}_3 \cdot \text{T.B.P.}] \text{ org} \quad (\text{I, 3c, 6})$$

Remplaçons $[\text{T.B.P.}] \text{ org}$ par sa valeur dans (I, 3c, 1) et (I, 3c, 2) et éliminons ensuite $[\text{HNO}_3 \cdot \text{T.B.P.}] \text{ org}$ entre ces deux équations

$$K_d(\text{U}) = \frac{K_c(\text{U}) \cdot [\text{H}^+]^2 \text{ aq} [\text{T.B.P.}]_0^2 \text{ org}}{(1 + K_c(\text{H}) \cdot [\text{H}^+]^2 \text{ aq})^2} \quad (\text{I, 3c, 7})$$

$K_d(U)$ passe par un maximum lorsque

$$\frac{dK_d(U)}{d[H^+]_{aq}} = 0 = [H^+]_{aq} - K(H) [H^+]^3_{aq} \quad (I, 3c, 8)$$

$$[H^+]_{aq} = \frac{1}{(K_c(H))^{1/2}} \quad (I, 3c, 9)$$

$$K_d(U) \text{ vaut alors } \frac{K_c(U)}{K_c(H)} \cdot \frac{[T.B.P.]^2_{org}}{4} \quad (I, 3c, 10)$$

En prenant les valeurs expérimentales à 25°C [24] :

$$K_c(U) = 27 \text{ (l. mole}^{-1}\text{)}^4 \quad K_c(H) = 0,08 \text{ (l. mole}^{-1}\text{)}^2$$

il vient : $[H^+]_{aq} = 3,5 \text{ M} \quad K_d(U) = 45$

Les valeurs expérimentales sont :

$$[H^+]_{aq} = 5 \text{ M} \quad K_d(U) = 34$$

L'accord est satisfaisant, compte tenu des approximations consenties.

4 - DEGRADATION DU PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE

Parmi les propriétés recherchées dans le choix d'un solvant organique, utilisable dans le processus de purification de l'uranium et rappelées dans l'introduction, figure la stabilité chimique.

La très grande stabilité du phosphate tributylque, vis à vis des agents oxydants et réducteurs, à faible température (inférieure à 100°C) n'exclut pas une légère et très lente dégradation remarquée dès 1951 par WAGNER [3].

Nous avons consulté avec intérêt la bibliographie effectuée par BURGER [4] en 1955.

Le phosphate tributylque est susceptible de se dégrader par désalcoylation (rupture d'une liaison O - Bu) ou par hydrolyse (rupture d'une liaison P - O) ; les produits de dégradation sont :

- le phosphate dibutylque $(BuO)_2PO(OH) = H.D.B.P.$
- le phosphate monobutylque $(BuO)PO(OH)_2 = H_2M.B.P.$
- l'acide orthophosphorique $PO(OH)_3$
- l'alcool butylque $BuOH$.

L'action d'acides forts, concentrés (2 à 5 N) peut former des sels de butyle [4], [38] : nitrate de butyle, chlorure de butyle.

La formation de phosphate dibutylque à partir du phosphate tributylque est une réaction lente, du premier ordre par rapport à la concentration de phosphate tributylque, qui intervient en phase aqueuse (où le phosphate tributylque est peu soluble : 0,4 g.l⁻¹, la constante de vitesse est de l'ordre de grandeur de 10⁻⁷s⁻¹) ainsi qu'en phase organique saturée d'eau (où la dégradation est beaucoup plus lente : la constante de vitesse est de l'ordre de 10⁻¹¹s⁻¹).

La réaction est accélérée par la présence d'acide ou de base en phase aqueuse, par une augmentation de température, par une exposition au rayonnement lumineux, par la présence d'uranium (sous l'action d'un rayonnement lumineux).

Les hydrolyses successives des phosphates dibutylque et monobutylque sont beaucoup moins étudiées, elles apparaissent être plus lentes.

En ce qui concerne le mécanisme de réaction, l'hydrolyse alcaline met en jeu une rupture d'une liaison P - O tandis que l'hydrolyse acide met en jeu à la fois les deux mécanismes : rupture d'une liaison P - O ou d'une liaison O - Bu avec prédominance du second processus [4], [39].

Les phosphates acides produits par la dégradation du phosphate tributylque ont des propriétés indésirables. Ce sont des agents complexants de l'uranium. KLOPFENSTEIN [14] attribue la rétention de l'uranium en phase organique après réextraction par l'eau déminéralisée à la formation de complexes entre les produits de dégradation et le nitrate d'uranyle. On comprend l'intérêt présenté par le lavage du solvant organique par une solution de carbonate de sodium (I, 1).

Les phosphates dibutylique et monobutylique sont solubles en phase aqueuse, le premier légèrement (17 g.l^{-1}), le second totalement, ils réagissent avec les sels d'uranyle pour produire des sels insolubles en phase aqueuse ; les précipités gélatineux ainsi provoqués gênent considérablement la bonne marche de l'extraction industrielle.

Les sels de zirconium et de zirconyle forment avec les phosphates butyliques des phosphates organiques de zirconium et de zirconyle : MOFFAT et THOMPSON [38] ont identifié l'un de ces composés de formule $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 (\text{D.B.P.})_2$.

HEALY et KENNEDY [8] ont constaté que l'exposition du phosphate de butyle et d'uranyle à la lumière provoque une réaction photolytique avec apparition d'une coloration verdâtre caractéristique de l'uranium tétravalent.

KERTES et HALPERN [41] constatent que la phase organique contenant du phosphate tributylque et du chlorure d'uranyle dissous, abandonnée à la lumière, donne naissance à un précipité gélatineux verdâtre, en présence d'une phase aqueuse de chlorure d'uranyle acidifiée par de l'acide chlorhydrique (concentration supérieure à 2N). Ce phénomène ne se produit pas dans le système où le chlorure d'uranyle et l'acide chlorhydrique sont remplacés par le nitrate d'uranyle et l'acide nitrique. On peut penser avec KERTES et HALPERN [41] que l'hydrolyse du phosphate tributylque est plus rapide avec l'acide chlorhydrique qu'avec l'acide nitrique [4], le taux de phosphate dibutylique y est plus élevé ; le phénomène de réduction de l'uranium est lié à la présence de phosphate dibutylique.

LANE [42] incrimine également la dégradation des diluants paraffiniques (kérosène) sous l'action de l'acide nitreux provenant de l'acide nitrique qui acidifie la phase aqueuse. Les nitroparaffines se convertissent en acides hydroxamiques, lesquels s'hydrolysent en hydroxylamines. Les acides hydroxamiques forment des complexes métalliques (avec le zirconium notamment) insolubles en phase aqueuse.

Ces complexes sont, pour une participation non négligeable, responsables de l'augmentation du temps de coalescence, de l'abaissement du coefficient de partage, de la rétention des produits uranifères en phase organique après les stades de réextraction et de lavage.

a) Phosphate dibutylique

Le phosphate dibutylique $(\text{BuO})_2\text{PO}(\text{OH})$ est légèrement soluble dans l'eau: $0,082 \text{ M}$ soit 17 g.l^{-1} à 25°C [4], [11], et très soluble dans les solvants organiques usuels.

Le pH d'une solution aqueuse saturée en phosphate dibutylique vaut 1,34 tandis que le pK du phosphate dibutylique vaut 1,036 ce qui fait ressortir à saturation, une concentration en acide monomère non dissocié de $0,023 \text{ M}$. On attribue la différence des concentrations, entre la concentration initiale et la somme des concentrations d'acide monomère non dissocié et dissocié, à la présence de dimères $(\text{H.D.B.P.})_2$, mis en évidence par cryoscopie [16] et par spectrophotométrie infrarouge [43].

En solution aqueuse, DYRSSEN [11] détermine la constante de dimérisation du phosphate dibutylique, elle est de l'ordre de 13.

$$\frac{[(\text{H.D.B.P.})_2]}{[\text{H.D.B.P.}]^2} = 13 \pm 2 \text{ (l. mole}^{-1}\text{)} \quad (\text{I, 4a, 1})$$

La dimérisation du phosphate dibutylique a également lieu dans les diluants organiques. Les constantes de dimérisation calculées à partir des mesures potentiométriques en phase aqueuse et de mesure de concentration du ^{32}P dans les deux phases, dans des systèmes eau - (acide nitrique 1N) diluant organique + phosphate dibutylique sont [9] :

<u>diluant</u>	<u>constante en l. mole⁻¹</u>
Kérosène	600 000
CCl_4	214 000
C_6H_6	30 000
CHCl_3	20 000

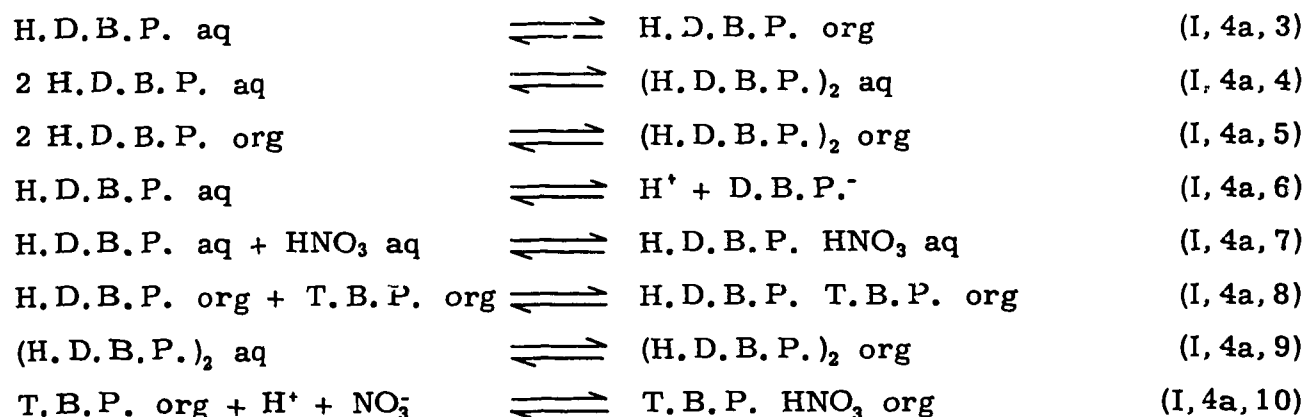
Dans les systèmes phase aqueuse - phase organique, le phosphore dibutylique se répartit entre les deux phases suivant un coefficient de partage

$$K_d (\text{H.D.B.P.}) = \frac{[\text{H.D.B.P.}]_{\text{org total}}}{[\text{H.D.B.P.}]_{\text{aq total}}} \quad (\text{I, 4a, 2})$$

Ce coefficient dépend d'un grand nombre de paramètres :

- de la concentration initiale en phosphate dibutylique ; dans le domaine de concentration $10^{-5} \text{ M} - 10^{-1} \text{ M}$ le coefficient croît avec la concentration en phosphate dibutylique [9]
- de l'acidité de la phase aqueuse ; pour une concentration initiale de 5.10^{-2} N en phosphate dibutylique, le coefficient de partage $K_d (\text{H.D.B.P.})$ croît jusqu'à une concentration en acide nitrique de 2 N ($K_d (\text{H.D.B.P.})$ vaut alors 6 et décroît ensuite lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente [9])
- de la nature du diluant en phase organique ; il semble que le coefficient de partage $K_d (\text{H.D.B.P.})$ augmente avec la polarité du diluant (dans l'ordre kérosène, tétrachlorure de carbone, benzène, chloroforme [9])
- de la présence de phosphate tributylque en phase organique ; il augmente avec la concentration de phosphate tributylque [9]
- de la concentration en phosphate monobutylique [9]
- de la température, très vraisemblablement.

En résumé, il semble que le coefficient de partage $K_d (\text{H.D.B.P.})$ résulte des équilibres suivants (dont la liste n'est pas limitative) :



ceci en absence de sel d'uranyle.

b) Phosphate monobutylique

Le phosphate monobutylique est totalement soluble dans l'eau, acidulée ou non [9]. En revanche, il est très peu soluble dans les diluants organiques non polaires : kérosène ($0,037 \text{ g.l}^{-1}$ [9]), tétrachlorure de carbone.

L'addition de phosphate dibutylique ou tributylque permet d'augmenter la solubilité du phosphate monobutylique dans le diluant.

Le phosphate monobutylique est associé en polymères [43] à l'état pur et dans le tétrachlorure de carbone (concentration 5.10^{-5} M).

Dans les systèmes phase aqueuse - phase organique, le phosphate monobutylique est soumis à un partage entre les deux phases selon un coefficient

$$K_d (\text{H}_2 \text{ M.B.P.}) = \frac{[\text{H}_2 \text{ M.B.P.}]_{\text{totale organique}}}{[\text{H}_2 \text{ M.B.P.}]_{\text{totale aqueuse}}} \quad (\text{I, 4b, 1})$$

soumis aux influences indiquées au paragraphe (I, 3a), auxquelles il faut ajouter celle de la concentration en phosphate dibutylique.

II - BIBLIOGRAPHIE DES ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGES

Le nombre d'ondes d'absorption (ν) d'un vibreur moléculaire, souvent appelé improprement fréquence, s'exprime en centimètres réciproques (cm^{-1}) ou kaysers ; il se relie à la longueur d'onde d'absorption, (λ), exprimée en microns, par la relation

$$\nu \text{ en cm}^{-1} = \frac{10^4}{\lambda} \quad (\text{II}, 1)$$

Le nombre d'ondes d'absorption de la vibration de valence d'un vibreur diatomique, harmonique, se calcule par la mécanique classique :

c étant la célérité de la lumière dans le vide,

k_f , la constante de force de la liaison interatomique,

μ , la masse réduite de la liaison (m_1 et m_2 étant les masses des atomes liés: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$),

le nombre d'ondes d'absorption vaut :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{II}, 2)$$

Le remplacement des constantes par leur valeur conduit à une expression plus maniable :

k_f' étant exprimée en 10^5 dynes. cm^{-1} ou mdynes. $\text{\AA}^{-1}$

μ' étant rapportée aux masses atomiques, exprimées en unités de masse atomique

$$\nu \text{ cm}^{-1} = 1307 \left(\frac{k_f'}{\mu'} \right)^{1/2} \quad (\text{II}, 3)$$

Plusieurs auteurs ont tenté d'établir une formule empirique reliant les caractéristiques des atomes, constituant le vibreur moléculaire à la constante de force de la liaison.

Les améliorations apportées aux tentatives de BADGER [44] ont abouti à la formule de GORDY [45]

N étant l'ordre d'une liaison A-B,

x_A et x_B , les électronégativités des atomes A et B (telles qu'elles sont définies par PAULING [46]),

d_{AB} , la distance interatomique A-B en $\text{\AA}$

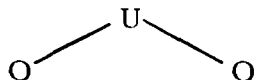
$$k_f' = 1,67 \cdot N \left(\frac{x_A \cdot x_B}{d_{AB}^2} \right)^{3/4} + 0,30 \quad (\text{II}, 4)$$

L'application de ces formules (II, 3) et (II, 4) à un vibreur réel nécessite quelques approximations, car il s'éloigne de celui que nous venons de définir.

- Le vibreur réel appartient en général à une molécule mise en vibration.
- Le vibreur réel n'est pas harmonique.
- La condensation du milieu (états liquide et solide) introduit des interactions entre molécules voisines qui modifient l'état vibratoire de la molécule.
- Il existe des couplages entre vibrations de fréquences voisines agissant sur le même atome.

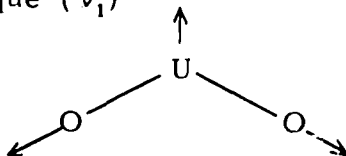
1 - ETUDE DU GROUPEMENT URANYLE UO_2

Modes de vibrations d'un système triatomique symétrique.

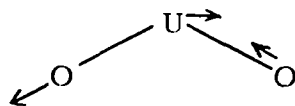


Nombre de modes de vibration : $3n - 6 = 3$

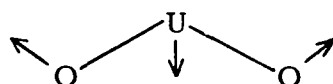
1/ Vibration de valence symétrique (ν_1)



2/ Vibration de valence antisymétrique (ν_3)



3/ Vibration de déformation (ν_2)



a) Prévisions théoriques des nombres d'ondes d'absorption de vibrations du groupement O - U - O

La mécanique classique montre qu'un système matériel, dans lequel un point massique est sollicité par deux vibreurs de même fréquence, admet deux modes de vibration de valence : l'un symétrique, l'autre antisymétrique ; m_2 étant la masse centrale et θ l'angle des deux vibreurs, les nouveaux nombres d'ondes de vibration sont :

$$\nu = 1307 \left(\frac{k_f'}{\mu_1} \pm \frac{k_f'}{m_2} \cos \theta \right)^{1/2} \quad (\text{II, 1a, 1})$$

Le groupement UO_2 est supposé linéaire, $\cos \theta = -1$.

L'évaluation de k_f' fait appel à la connaissance de x_U , électronégativité de l'uranium.

PAULING [46] donne la valeur 1,7 tandis que GORDY [47] attribue les valeurs 1,5 pour U_{IV} et 1,9 pour U_{VI} .

Les composés de l'uranyle que nous avons étudiés contiennent le groupement uranyle sous forme d'ion UO_2^{++} (cristaux ioniques, solutions aqueuses diluées). Nous admettrons que l'ion uranyle doit sa charge à un défaut d'électrons subi par l'atome d'uranium. Dans ce cas, la grandeur intervenant dans la formule de GORDY [45] n'est plus x_U , mais x_U^{++} . GORDY [45] indique les corrections empiriques nécessaires :

$$x_U^+ = x_U + \frac{2}{3} (x_U - x_{Np}) \quad (\text{II, 1a, 2})$$

$$x_U^{++} = x_U^+ + \frac{2}{3} (x_{Np} - x_{Pu}) \quad (\text{II, 1a, 3})$$

Le neptunium et le plutonium étant les deux éléments consécutifs de l'uranium dans le tableau périodique.

D'après PAULING [46] $x_{Np} = x_{Pu} = 1,3$

$$x_U^+ = 1,9 + \frac{2}{3} (1,9 - 1,3) = 2,3 \quad (\text{II, 1a, 4})$$

$$x_U^{++} = 2,3 + \frac{2}{3} (1,3 - 1,3) = 2,3 \quad (\text{II, 1a, 5})$$

La distance interatomique U - O a été l'objet de déterminations radiocristallographiques en particulier celles de ZACHARIASEN [48], FLEMING [10], HOEKSTRA [20]. Ce dernier montre que dans les sels d'uranyle, la distance interatomique U - O dans le groupement, varie entre 1,71 Å et 1,76 Å.

Munis de ces données, calculons la constante de force de la liaison U - O :

$$k_f' = 1,67. N \left(\frac{x_0 x_{0'}^+}{d_{UO}^2} \right)^{3/4} + 0,30 \quad (\text{II, 1a, 6})$$

$N = 2$: la liaison U - O est double

$x_0 = 3,5$ d'après PAULING [46]

$x_{0'}^+ = 2,3$ (calcul précédent)

$d_{UO} = 1,73 \text{ \AA}$, valeur moyenne de HOEKSTRA [20]

$$k_f' = 1,67 \times 2 \left(\frac{3,5 \times 2,3}{(1,73)^2} \right)^{3/4} + 0,30 \quad (\text{II, 1a, 7})$$

$$k_f' = 7,32 \text{ mdynes. \AA}^{-1} \quad (\text{II, 1a, 8})$$

Les deux nombres d'onde d'absorption sont :

$$\nu_1 = 1307 \left(\frac{7,32}{15} - \frac{7,32}{238} \right)^{1/2} = 880 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II, 1a, 9})$$

$$\nu_3 = 1307 \left(\frac{7,32}{15} + \frac{7,32}{238} \right)^{1/2} = 940 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II, 1a, 10})$$

en bon accord avec l'expérience (Tableau II, 1b, 1) en ce qui concerne ν_3 .

Sur la figure II, 1b, 1 on remarque que les tentatives d'approche empirique de formule reliant la distance interatomique à la constante de force conduisent à des résultats convergents au point

$$k_f' = 7,4 \text{ mdynes. \AA}^{-1} \quad d = 1,72 \text{ \AA}.$$

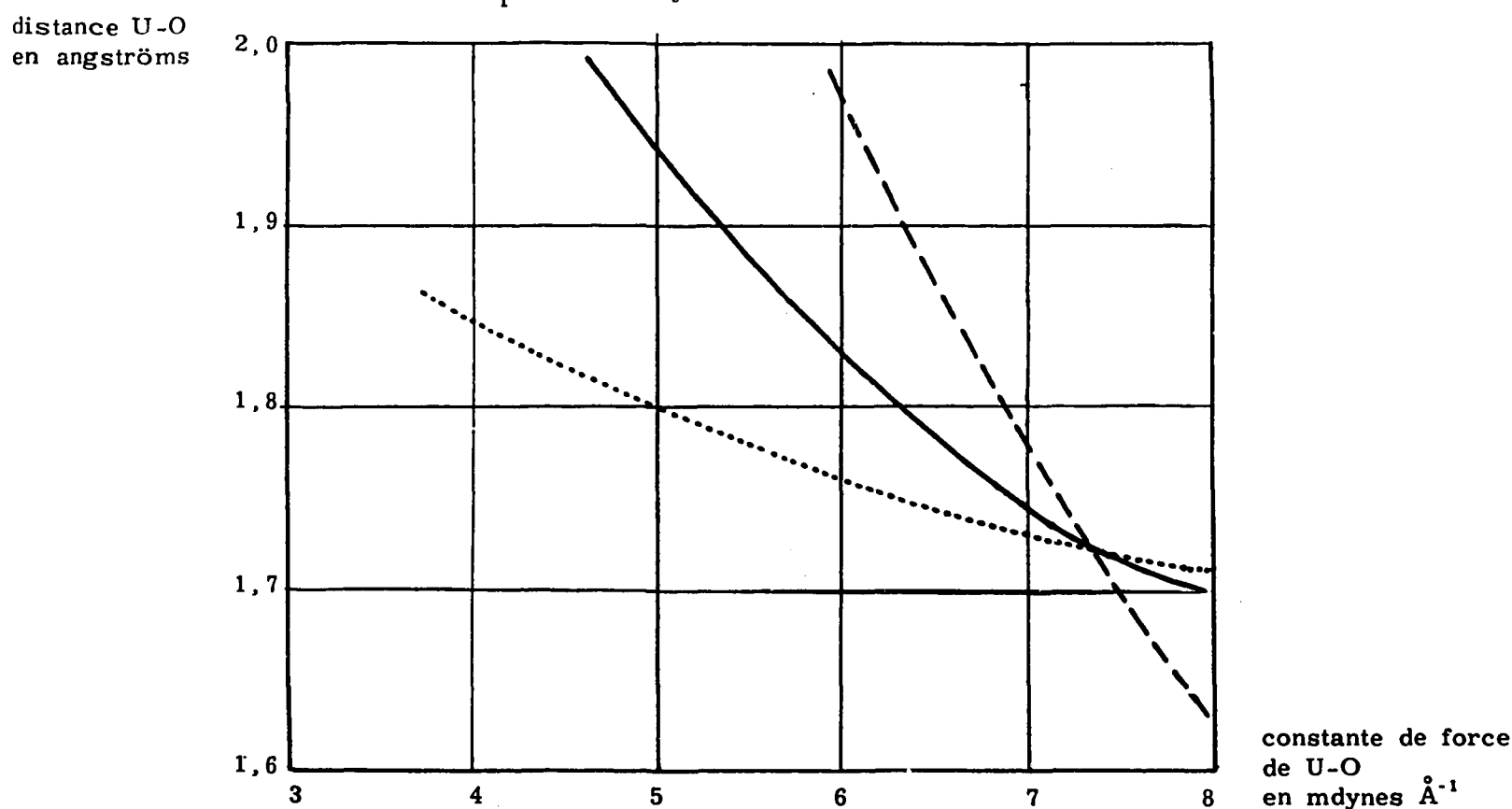


Fig. II, 1b, 1 - Distance interatomique de la liaison U-O du groupement uranyle en fonction de la constante de force

— - d'après ZACHARIASEN et PLETTINGER [49].

----- d'après JONES [50] $d_{UO} = \frac{1,08}{k_f'^{1/3}} + 1,17$

..... d'après la formule de GORDY [45] $k_f' = \frac{15,95}{d^{3/2}} + 0,30$ (ce travail).

b) résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux [20], [51], [52], [53], [54], [55], confirment les valeurs théoriques prévues pour le groupement uranyle. Le nombre d'ondes ν_3 est le siège d'une forte absorption

tandis que ν_1 ne laisse apparaître qu'une absorption très faible ; ce qui incite certains auteurs [53] à prévoir un groupement uranyle linéaire (la vibration de valence ν_1 symétrique s'effectue alors sans variation de moment dipolaire, il n'y a pas d'absorption).

Il existe une vibration de déformation du groupement uranyle dont l'observation en spectroscopie RAMAN avait permis l'attribution de la bande $\nu_2 = 210 \text{ cm}^{-1}$. Tout récemment DEMERDACHE [56] a réalisé les spectres de composés de l'uranyle dans l'infrarouge lointain à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER 301. Une bande située entre 280 cm^{-1} et 240 cm^{-1} a été attribuée à la vibration de déformation du groupement uranyle.

Tableau II, 1b, 1

Nombres d'ondes ν_3 (vibration de valence antisymétrique de l'uranyle).

Sel d'uranyle	Nature de l'échantillon	Appareil	Référence	Position cm^{-1}
Acétate	Poudre	(1941)	52	936
	film solide	(1938)	51	930
Chlorure	Poudre	(1941)	52	948
	film solide	(1938)	51	930
Nitrate	Poudre	(1941)	52	950
	hexahydrate suspension dans le nujol	GRUBB PARSONS	55	941
	trihydrate suspension dans le nujol	GRUBB PARSONS	55	950
	dihydrate suspension dans le nujol	GRUBB PARSONS	55	951
	film solide hexahydrate	PERKIN ELMER	54	934
	trihydrate film solide	PERKIN ELMER	54	938
	dihydrate film solide	PERKIN ELMER	54	946
Sulfate	anhydre poudre	(1941)	52	925
	trihydrate poudre	(1941)	52	925
	anhydre film solide	PERKIN ELMER	54	919
	hémihydrate film solide	PERKIN ELMER	54	933
	trihydrate film solide	PERKIN ELMER	54	926
Perchlorate	solution aqueuse	PERKIN ELMER 12 C	53	965
Carbonate	anhydre (nujol ou KBr)	PERKIN ELMER 421	20	965

De légères différences se trouvent enregistrées lorsqu'on change la nature physique de l'échantillon (solide, liquide) ou la nature de l'anion accompagnant l'uranyle (voir tableau II, 1b, 1) quant à la position de la bande d'absorption due à la vibration ν_3 . La valeur moyenne paraît être 940 cm^{-1} .

La bande correspondant à la vibration symétrique $\nu_1 = 860 \text{ cm}^{-1}$ est rarement nettement observée, elle risque de coïncider avec une bande d'absorption de l'anion (comme nous le verrons plus loin dans le spectre du nitrate d'uranyle).

2 - ETUDE DU GROUPEMENT PHOSPHORYLE $\text{P} = \text{O}$

a) Prévisions théoriques

Les phosphates organiques possèdent le groupement phosphoryle $\text{P} = \text{O}$, donneur d'électron.

GORE [57] a utilisé la règle de GORDY [45] pour calculer le nombre d'ondes d'absorption de la vibration $\text{P} = \text{O}$, il a adopté les valeurs :

$x_p = 2,1$, $x_0 = 3,5$, $d = 1,39 \text{ \AA}$ (valeur mesurée dans P_4O_{10} par diffraction électronique)

$$k'_f = 1,67 \times 2 \times \left(\frac{2,1 \times 3,5}{(1,39)^2} \right)^{3/4} + 0,30 \quad (\text{II, 2a, 1})$$

$$k'_f = 9,30 \text{ mdynes. } \text{\AA}^{-1}$$

$$\nu_{P=0} = 1\,307 \left(\frac{9,30 \times (31 + 16)}{31 \times 16} \right)^{1/2} = 1\,225 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II}, 2a, 2)$$

Dans les molécules de composés organo-phosphorés, des groupements atomiques sont liés à l'atome de phosphore du groupement phosphoryle.

Le caractère électropositif ou électronégatif de ces groupements atomiques repousse ou attire le nuage électronique qui constitue la liaison $P = O$, en modifiant la distance interatomique et par suite la constante de force et le nombre d'ondes d'absorption de la vibration de valence $P = O$.

BELL [58] attribue une grandeur, qu'il appelle "Phosphoryl absorption shift constant", notée x , voisine de l'électronégativité de PAULING [46] pour les éléments, à chacun de ces groupements. BELL montre qu'il existe une relation linéaire entre la longueur d'onde λ d'absorption de la vibration $P = O$ et la somme des "Phosphoryl absorption shift constants" de tous les groupements liés à l'atome de phosphore

$$\lambda_{\text{microns}} = \frac{39,96 - \sum x}{3,995} \quad (\text{II}, 2a, 3)$$

En utilisant les valeurs indiquées par BELL [58]

$$x_{\text{OH}} = 2, 3 \quad x_{\text{OC}_4\text{H}_9\text{O}} = 3$$

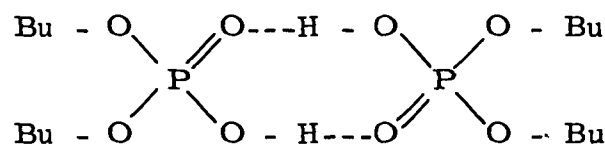
nous avons calculé les nombres d'ondes d'absorption de la vibration de valence du phosphoryle dans les phosphates butyliques.

Phosphate tributylrique	$\nu = 1\,290\text{ cm}^{-1}$	(
Phosphate dibutylrique	$\nu = 1\,260\text{ cm}^{-1}$	(II, 2a, 4)
Phosphate monobutylrique	$\nu = 1\,235\text{ cm}^{-1}$	(

Les phosphates butyliques acides possèdent un ou deux atomes d'hydrogène, susceptibles de contracter une liaison par pont hydrogène, avec l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle.

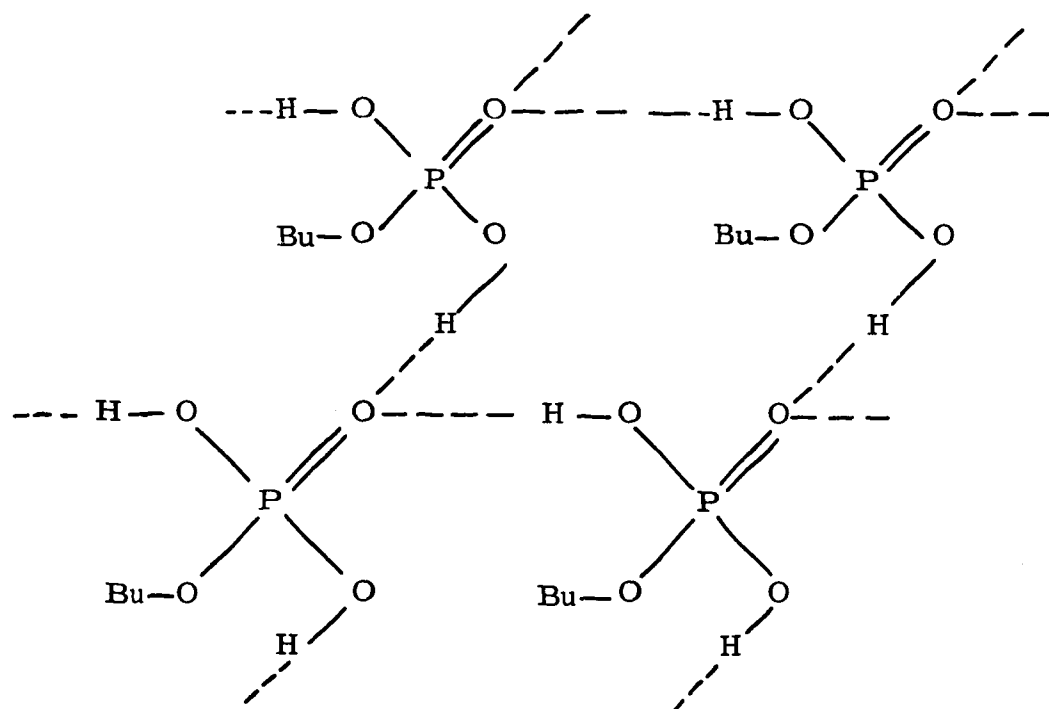
Une étude de WINAND [43], tant théorique qu'expérimentale, a montré l'association du phosphate dibutylique en dimères cycliques à l'état pur et dans les solvants organiques usuels : tétrachlorure de carbone, benzène, hydrocarbure saturés (phénomène à rapprocher de l'association des acides carboxyliques) et l'association du phosphate monobutylique en polymères, à l'état pur.

Les schémas d'association que WINAND [43] a proposés sont les suivants :



phosphate dibutylique

Le schéma pour le phosphate monobutylique est calqué sur celui de l'acide orthophosphorique, par suite d'une grande analogie du spectre infrarouge des deux corps [43]



phosphate monobutylique

b) Résultats expérimentaux

BELLAMY [59], [60], d'une part, DAASCH [61] d'autre part, à la suite de l'examen des spectres d'absorption infrarouge de plusieurs dizaines de composés organo-phosphorés contenant le groupement phosphoryle ($P = O$), confirment l'existence d'une bande (ou quelquefois d'un doublet) entre les nombres d'ondes 1350 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , d'après le premier auteur, et entre 1310 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} , d'après le second. Ils ont attribué cette bande (ou ce doublet) à la vibration de valence du groupement phosphoryle ($P = O$).

L'apparition d'un doublet dans les spectres d'absorption infrarouge des phosphates organiques a suscité les hypothèses suivantes :

- GORE [57] pense qu'il s'agit d'une vibration du groupement oxyalcoylique.

- MAARSEN [62] et THOMAS [63] pensent que le doublet est dû à une interaction entre l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle et les atomes d'hydrogène des groupements organiques. Ils suggèrent une isomérisation rotationnelle. Cette dernière hypothèse, confirmée par MORTIMER [64], sera examinée dans le paragraphe IIIB,2d.

- HALPERN [65] met en évidence un abaissement du nombre d'ondes de la vibration $P = O$ dans la phosphinone tributylque $Bu_3P = O$ en solution dans le chloroforme conjointement à un abaissement de celui attribué à la vibration $C-H$ du chloroforme. Ces abaissements sont respectivement de 8 cm^{-1} et de 50 cm^{-1} . Ce phénomène est constaté pour d'autres composés organo-phosphorés dilués dans des diluants chlorés [65] ; il est dû à une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène du phosphoryle et un atome d'hydrogène du diluant.

- FERRARO [19] a étudié l'effet de diluant sur le nombre d'ondes d'absorption de la vibration de valence $P = O$ dans les composés organo-phosphorés.

Ce nombre d'ondes est abaissé dans les diluants polaires (chloroforme, acétone, formol) alors qu'il subit des fluctuations dans les solvants non polaires (hexane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène) ; l'effet constaté est dû à la constante diélectrique du diluant : c'est l'effet KIRKWOOD - BAUER - MAGAT (K.B.M.) [66]. Dans les composés dimérisés, il n'y a pas d'effet de diluant avec les diluants non polaires. Les diluants polaires détruisent le dimère et s'associent au composé organo-phosphoré.

3 - VIBRATIONS DES PHOSPHATES ORGANIQUES

Les nombres d'ondes d'absorption des vibrateurs contenus dans les molécules de phosphates organiques ont été déterminés expérimentalement par MEYRICK [67], DAASCH [61], BELLAMY [59],

L'atome figurant entre parenthèses est l'élément perturbateur de la liaison existant entre les deux autres atomes.

(P) $O - H$ $2700\text{ cm}^{-1} - 2550\text{ cm}^{-1}$ vibration de valence

$P - O (H)$ $1030\text{ cm}^{-1} - 910\text{ cm}^{-1}$ vibration de valence

$P - O (C)^*$ $1050\text{ cm}^{-1} - 950\text{ cm}^{-1}$ vibration de valence

$C - O (P)$ $1200\text{ cm}^{-1} - 1050\text{ cm}^{-1}$ vibration de valence

(C)* est le premier atome de carbone de la chaîne aliphatique du phosphate trialcoylique.

4 - SPECTRES INFRAROUGES DES PHOSPHATES BUTYLIQUES

WINAND [43] s'est livré à une intéressante étude comparative des spectres infrarouges des phosphates butyliques. La bande caractéristique du groupement $P = O$ a retenu tout particulièrement son attention ; elle apparaît aux nombres d'ondes suivants :

1275 cm^{-1} (phosphate tributylque)

1230 cm^{-1} (phosphate dibutylque)

1140 cm^{-1} (phosphate monobutylque)

L'abaissement des deux derniers nombres relativement aux valeurs calculées (II, 2a, 4) s'explique par une sollicitation de l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle par un atome perturbateur (atome d'hydrogène acide dans les schémas proposés (II, 2a)).

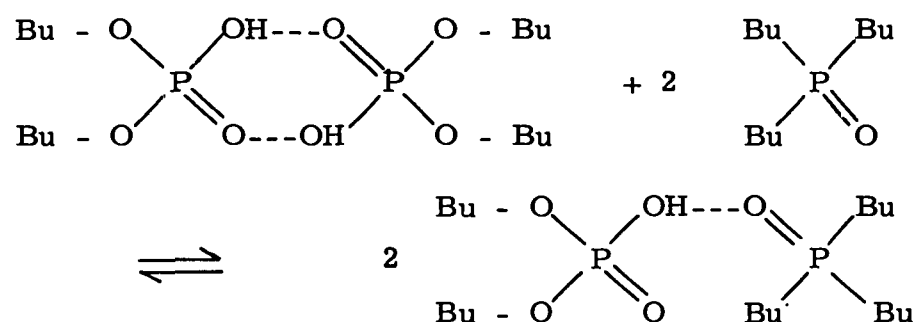
Deux bandes situées à 2660 cm⁻¹ et 2260 cm⁻¹ dans le spectre du phosphate dibutylique et deux autres situées à 2850 cm⁻¹ et 2350 cm⁻¹ dans celui du phosphate monobutylique sont attribuées aux vibrations de valence des groupes O - H liés par pont hydrogène [60].

Le triplet attribué au groupement P-O-C (ou P - O - H) présente dans les trois phosphates un maximum d'absorption à 1030 cm⁻¹.

Trois bandes, insuffisamment résolues, sont situées à 2900 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹; elles sont attribuées aux chaînes aliphatiques.

La dimérisation du phosphate dibutylique subsiste en solution très diluée [43]. Une dilution à 5.10⁻³ M dans le tétrachlorure de carbone ne provoque aucune modification spectroscopique.

La dimérisation peut être rompue par la phosphinone tributylque selon le schéma



5 - ASSOCIATIONS MOLECULAIRES PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE - SELS D'URANYLE

En spectroscopie infrarouge, l'addition de sels d'uranyle au phosphate tributylque pur et dilué dans un diluant organique (l'absorption de ce dernier est compensée par l'interposition d'une cuve identique emplie de diluant pur dans le double faisceau) se traduit par :

- l'apparition de la bande caractéristique de la vibration de valence antisymétrique du groupement uranyle vers 940 cm⁻¹ [25], [26].

- l'apparition d'une bande située vers 1200 cm⁻¹ conjointement à la disparition progressive de la bande attribuée à la vibration P = O libre vers 1270 cm⁻¹ (II, 2a), [17], [18], [25], [26], [68], [69], (tableau II, 5, 1).

Cette nouvelle bande est attribuée par ces auteurs à l'absorption d'un vibreur P = O dans lequel l'atome d'oxygène est impliqué dans une liaison avec l'espèce dissoute.

- l'apparition des bandes caractéristiques de l'anion accompagnant l'uranyle.

6 - STRUCTURE DU NITRATE D'URANYLE DISSOUS DANS LE PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE

Le groupement NO₃ d'un nitrate ionique appartient au groupe de symétrie D_{3h} tandis que le groupement NO₃ d'un nitrate covalent appartient au groupe de symétrie C_{2v} [69], [71] (fig. II, 6, 1).

Les exemples de ces cas extrêmes sont fournis par le nitrate de sodium Na⁺NO₃⁻ et le nitrate de méthyle CH₃ONO₂ [17]. Dans le premier nitrate les trois atomes d'oxygène jouent le même rôle, tandis que dans le second un atome d'oxygène est impliqué dans une liaison de caractère covalent avec l'atome de carbone du groupement méthylique, se différenciant ainsi des deux autres atomes d'oxygène.

Cette dissymétrie entraîne une levée de dégénérescence des vibrations N - O. (GATEHOUSE et COMYNS [55] ont étudié les spectres infrarouges des nitrates d'uranyle présentant différents degrés d'hydratation) (voir tableau II, 6, 1).

La vibration de valence NO₂ du nitrate ionique (ν₃) absorbant entre 1400 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹, se dédouble en deux vibrations :

- vibration de valence symétrique NO₂ (ν₁) absorbant entre 1300 cm⁻¹ et 1250 cm⁻¹,
- vibration de valence antisymétrique NO₂ (ν₄) absorbant entre 1540 cm⁻¹ et 1470 cm⁻¹,

dans le nitrate covalent.

Tableau II, 5, 1

Emplacement de la bande d'absorption infrarouge due à la vibration $P = O$, du phosphate tributylque

Auteurs	Matériel et Méthode	sel d'uranyle	Nombre d'ondes d'absorption de la vibration $P = O$ libre	Nombre d'ondes d'absorption de la vibration $P = O$ associée
FERRARO [17]	PERKIN ELMER 21 film liquide	nitrate	1 275 cm^{-1}	1 179 cm^{-1}
KATZIN [18]	HILGER H 80 D film liquide	nitrate	1 282 cm^{-1}	1 191 cm^{-1}
NUKADA [25]	PERKIN ELMER 321 - solution 5 % dans CCl_4	nitrate	1 270 cm^{-1}	1 187 cm^{-1}
KOMAROV [26]	Appareil non signalé solution dans CCl_4	nitrate	1 272 cm^{-1}	1 179 cm^{-1}
KOMAROV [26]	"	chlorure	"	1 168 cm^{-1}
KOMAROV [26]	"	bromure	"	1 164 cm^{-1}
KOMAROV [26]	"	acétate	"	1 188 cm^{-1}
SAITO [68]	HITACHI EPI 2 Solution 10 % dans benzène	nitrate	1 285-1 265 cm^{-1}	1 173 cm^{-1}
SAITO [68]	"	chlorure	"	1 165 cm^{-1}
MILLS [70]	GRUBB PARSON S 3 A film liquide	nitrate	1 282 cm^{-1}	1 183 cm^{-1}

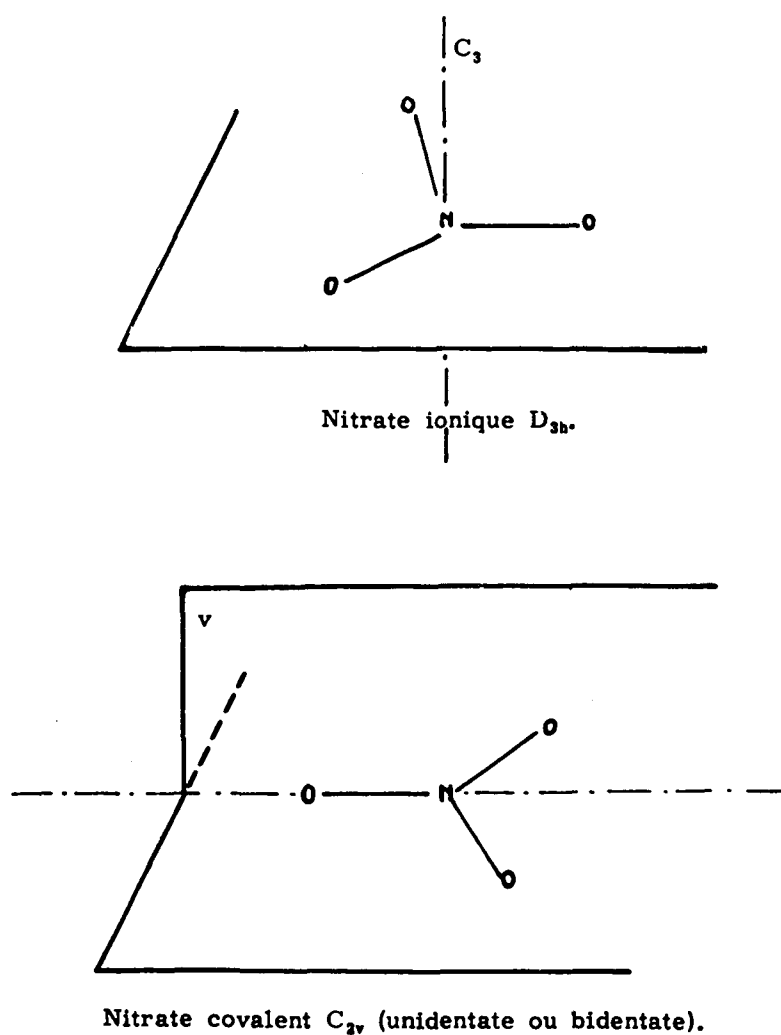
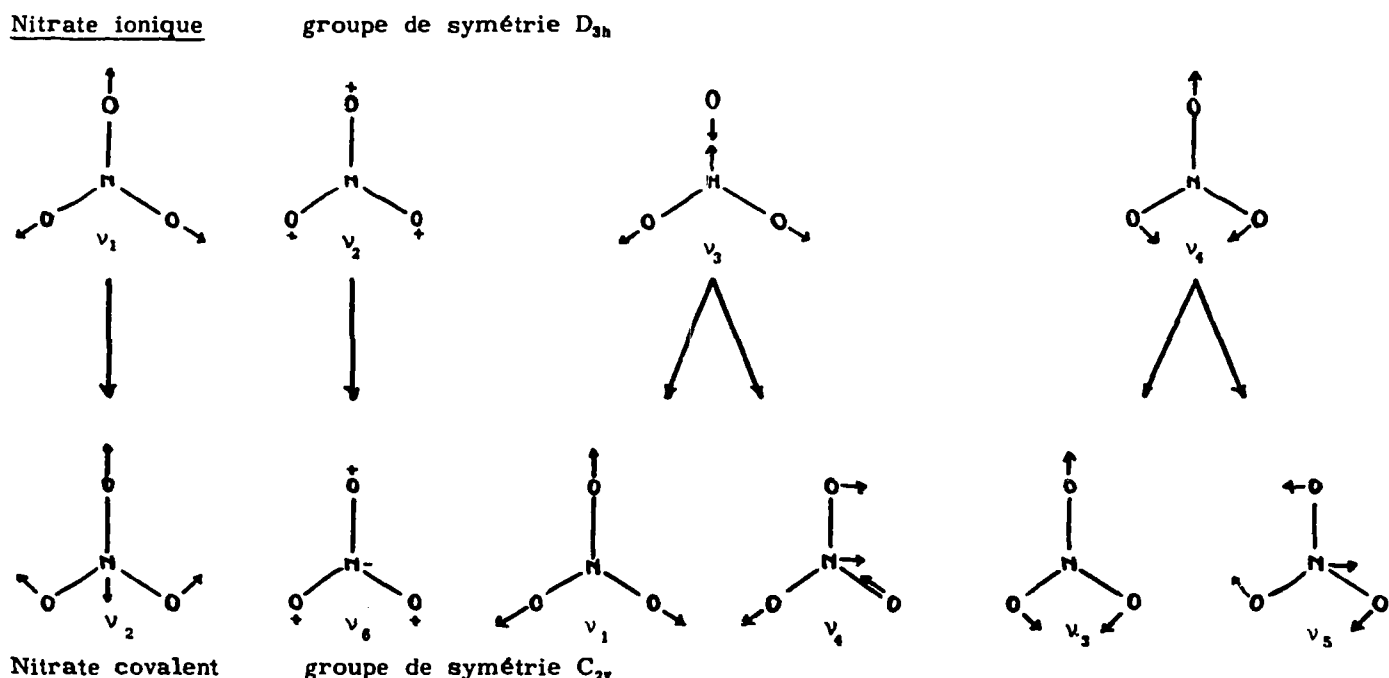


Fig. II, 6, 1 -

Tableau II, 6, 1

VIBRATIONS ET NOMBRES D'ONDES D'ABSORPTION DES NITRATES
d'après NAKAMOTO [69]



De même, la vibration de déformation NO_2 du nitrate ionique (ν_4), absorbant entre 730 cm^{-1} et 690 cm^{-1} , se dédouble en deux vibrations :

- vibration de déformation symétrique NO_2 (ν_3) absorbant entre 750 cm^{-1} et 730 cm^{-1} .
- vibration de déformation antisymétrique NO_2 (ν_5) absorbant entre 720 cm^{-1} et 700 cm^{-1}

dans le nitrate covalent.

Tandis que la vibration de valence NO (ν_1) du nitrate ionique, inactive en spectroscopie infrarouge mais dont le nombre d'ondes est situé entre 1050 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} (d'après les résultats de la spectroscopie RAMAN), se conserve dans la vibration N-O (ν_2) du nitrate covalent absorbant entre 1030 cm^{-1} et 970 cm^{-1} .

Quant à la vibration de balancement (ν_2) du nitrate ionique, elle se conserve dans le nitrate covalent. Dans les deux formes, l'absorption se produit entre 830 cm^{-1} et 800 cm^{-1} .

On remarque que le nitrate covalent présente 6 modes de vibration, résultat compatible avec la nature tétraatomique du groupement nitrate ($3 \times 4 - 6 = 6$).

Dissous dans le phosphate tributylrique, le nitrate d'uranyle présente, entre autres, les bandes d'absorption situées aux nombres d'ondes suivants :

	1 520 cm^{-1}	1 275 cm^{-1}	[25]
1 530 cm^{-1}	1 400 cm^{-1}	1 271 cm^{-1}	[17]

Le nitrate d'uranyle possède les vibrations ν_1 et ν_4 du nitrate covalent, bien que la référence [17] indique la persistance d'une absorption à 1400 cm^{-1} (sous la forme d'un épaulement de la bande située à 1530 cm^{-1}).

La nature covalente du nitrate d'uranyle dissous dans le phosphate tributylrique avait été estimée par HEALY et MAC KAY [7] à la suite de mesures de conductivité molaire et de viscosité, lesquelles aboutissaient à un degré d'ionisation de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$.

7 - DETERMINATION DU NOMBRE DE SOLVATATION ET DES CONSTANTES D'EQUILIBRE PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

a - Détermination du nombre de solvatation s du complexe UO_2X_2 (T.B.P.), [72], où X est un radical anionique monovalent

Cette méthode implique une formation totale du complexe car on néglige la concentration de molécules UO_2X_2 libres en phase organique.

Elle n'est intéressante que dans le cas, relativement rare, où les bandes attribuées aux vibrations du groupement P = O, libre et associé, sont nettement séparées et ne sont pas perturbées par la présence d'une bande due à la vibration de l'anion (ce qui est malheureusement le cas du nitrate d'uranyle : bande à 1270 cm⁻¹ du nitrate covalent).

La loi d'absorption de BEER LAMBERT [73] établit une relation linéaire entre

- la densité optique D (ou absorbance), logarithme décimal du rapport des intensités des radiations avant et après passage à travers la substance
- la concentration C de la substance absorbante (que nous exprimerons en mole.l⁻¹)
- l'épaisseur l de la substance traversée (que nous exprimerons en cm)

Le coefficient de proportionnalité est le coefficient molaire d'extinction $\epsilon(\nu)$, il s'exprime en l.cm . mole⁻¹.

$$D(\nu) = \epsilon(\nu).C.l. \quad (\text{II, 7a, 1})$$

Dans une solution de sel d'uranyle dans le phosphate tributylque, diluée dans un diluant organique, la densité optique de la bande attribuée à la vibration du phosphoryle non complexée (P = O libre) est :

$$D(\nu) = \epsilon(\nu).(C_{P=O} \text{ initial} - C_{P=O} \text{ associé}). l \quad (\text{II, 7a, 2})$$

$$\text{car } C_{P=O} \text{ initial} - C_{P=O} \text{ associé} = C \quad (\text{II, 7a, 3})$$

puisque la formule du complexe est UO₂X₂ (T.B.P.)_s

$$D(\nu) = \epsilon(\nu).l. (C_{P=O} \text{ initial} - s C_{UO_2}) \quad (\text{II, 7a, 4})$$

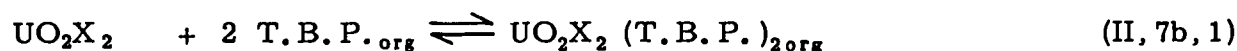
La pente de la droite représentative des variations de D(ν) en fonction de la concentration de l'uranyle en phase organique est -s.ε(ν).l (ε(ν) et l pouvant être connus) à concentration en phosphate tributylque constante.

Cette méthode conduit à la détermination des nombres de solvation 2 et 4 dans les cas respectifs des chlorure et perchlorure d'uranyle [72]

b - Détermination des constantes thermodynamiques d'équilibre par spectrophotométrie infra-rouge

La connaissance de la constante d'équilibre K_a de la loi d'action de masse permet le calcul de grandeurs thermodynamiques dans l'état standard. La détermination de K_a à partir de mesures d'intensité de bandes d'absorption en spectrophotométrie infrarouge est théoriquement possible.

On se propose d'étudier l'équilibre en phase organique

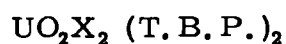


La constante d'équilibre est :

$$\frac{a_{UO_2X_2 (\text{T.B.P.})_2}}{a_{UO_2X_2} \cdot (a_{\text{T.B.P.}})^2} = K_a \quad (\text{II, 7b, 2})$$

En première approximation, nous remplacerons les activités par les concentrations.

Appelons [UO₂X₂]₀ la concentration initiale (ou globale) du sel d'uranyle, [T.B.P.]₀ la concentration initiale (ou globale) en phosphate tributylque et C la concentration du complexe formé



Les concentrations à l'équilibre sont :

$$[UO_2X_2] = [UO_2X_2]_0 - C \quad (\text{II, 7b, 3})$$

$$[T.B.P.] = [T.B.P.]_0 - 2C \quad (\text{II, 7b, 4})$$

d'où

$$\frac{C}{([UO_2X_2]_0 - C) ([T.B.P.]_0 - 2C)^2} = K_c \quad (\text{II, 7b, 5})$$

Une mesure de [T.B.P.]₀ et un étalonnage en densité optique et concentration de la bande P = O libre permettent la détermination de C lorsque les bandes caractéristiques des vibrateurs P = O libres et associés sont nettement séparées (fig. II, 7b, 1)

Spectre idéal

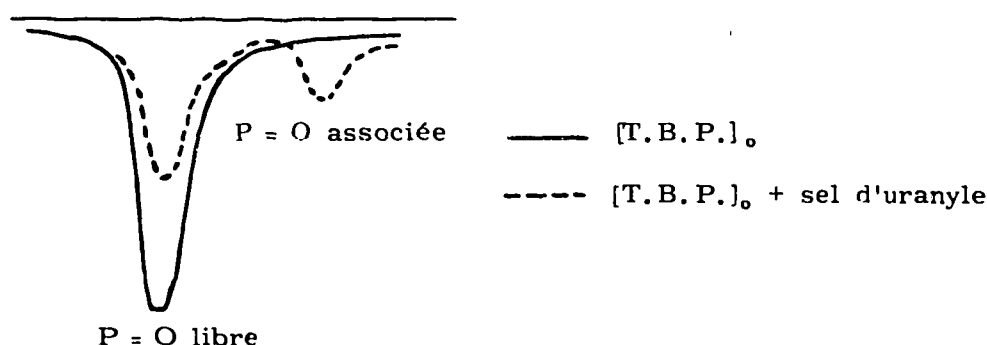


Fig. II, 7b, 1 - Addition de sel d'uranyle au phosphate tributylrique dilué dans un diluant organique.

Spectres observés

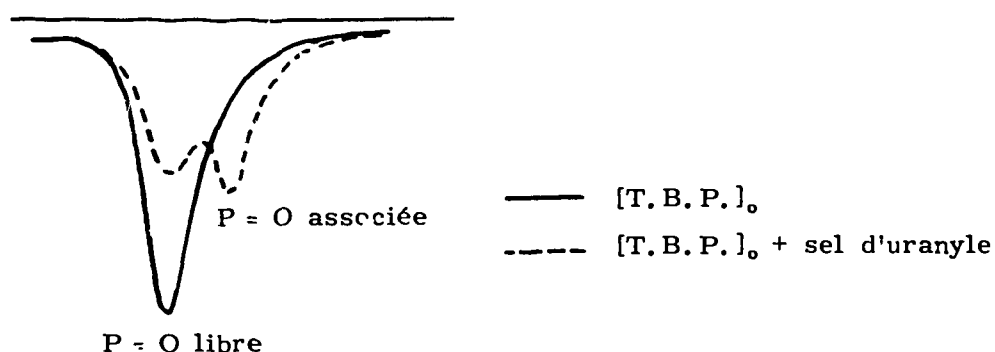


Fig. II, 7b, 2 - Les bandes caractéristiques des vibrations P = O. Libres et associées se chevauchent.

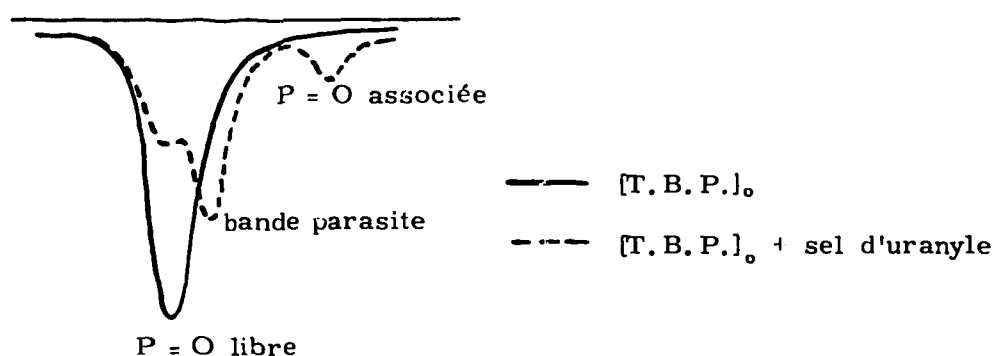


Fig. II, 7b, 3 - Une bande caractéristique de l'anion du sel d'uranyle perturbe le spectre.

De II, 7b, 5, on tire :

$$\frac{[\text{UO}_2\text{X}_2]_0}{C} = 1 + \frac{1}{K_c ([\text{T.B.P.}]_0 - 2C)^2} \quad (\text{II, 7b, 6})$$

En opérant avec un large excès de phosphate tributylrique, permettant de négliger $2C$ devant $[\text{T.B.P.}]_0$, une détermination graphique de la pente de la droite représentative de

$$\frac{[\text{UO}_2\text{X}_2]_0}{C} \text{ en fonction de } \frac{1}{[\text{T.B.P.}]_0^2}$$

fournit l'inverse de la constante d'équilibre : $\frac{1}{K_c}$.

Cette méthode présente plusieurs inconvénients :

α) Les bandes caractéristiques des vibrations P = O libres et associées peuvent ne pas être séparées (fig. II, 7b, 2).

Dans ce cas nous devons utiliser la loi d'additivité des densités optiques dues aux vibreurs P = O libres (P = O l) et P = O associés (P = O a) pour un nombre d'ondes ν .

$$D(\nu) = D_{\text{P=O l}}(\nu) + D_{\text{P=O a}}(\nu) \quad (\text{II, 7b, 7})$$

$$D(\nu) = [\epsilon_{\text{P=O l}}(\nu) [\text{T.B.P.}] + \epsilon_{\text{P=O a}}(\nu) C] \cdot l \quad (\text{II, 7b, 8})$$

En opérant avec un excès de phosphate tributylque la relation (II, 7b, 6) devient :

$$\frac{[\text{UO}_2\text{X}_2]_0}{C} = 1 + \frac{1}{K_c} \times \frac{1}{[\text{T.B.P.}]_0^2} \quad (\text{II, 7b, 9})$$

En tirant C de (II, 7b, 8) et en substituant sa valeur dans (II, 7b, 9)

$$C = \frac{D(\nu) - \epsilon_{\text{P=O } 1}(\nu) \cdot [\text{T.B.P.}]_0 \cdot 1}{\epsilon_{\text{P=O } 2}(\nu) \cdot 1 - 2\epsilon_{\text{P=O } 1}(\nu) \cdot 1} \quad (\text{II, 7b, 10})$$

$$D(\nu) - \epsilon_{\text{P=O } 1}(\nu) [\text{T.B.P.}]_0 \cdot 1 = \frac{(\epsilon_{\text{P=O } 2}(\nu) - 2\epsilon_{\text{P=O } 1}(\nu)) [\text{UO}_2\text{X}_2]_0 \cdot 1}{1 + \frac{1}{K_c [\text{T.B.P.}]_0^2}} \quad (\text{II, 7b, 11})$$

La représentation graphique des variations du premier membre en fonction de $[\text{UO}_2\text{X}_2]_0$ est une droite de pente :

$$\frac{(\epsilon_{\text{P=O } 2}(\nu) - 2\epsilon_{\text{P=O } 1}(\nu)) \cdot 1}{1 + \frac{1}{K_c [\text{T.B.P.}]_0^2}} \quad (\text{II, 7b, 12})$$

Le rapport des pentes de deux droites tracées pour deux valeurs de $[\text{T.B.P.}]_0 : [\text{T.B.P.}]_{0,1}$ et $[\text{T.B.P.}]_{0,2}$

$$\frac{1 + \frac{1}{K_c [\text{T.B.P.}]_{0,1}^2}}{1 + \frac{1}{K_c [\text{T.B.P.}]_{0,2}^2}} \quad (\text{II, 7b, 13})$$

permet de calculer K_c . (Méthode inspirée de KEETELAR [74]).

β) Une bande "parasite" (due à une vibration de l'anion par exemple) se trouve dans la région des bandes P = O et complique le calcul (fig. II, 7b, 3).

γ) En vertu des hypothèses simplificatrices consenties et de l'imprécision des mesures d'intensité des bandes d'absorption, les constantes ne sont atteintes qu'avec une précision médiocre.

Les variations de K_a en fonction de la température doivent théoriquement fournir les variations d'enthalpie dans l'état standard

$$RT^2 \alpha \ln K_a / dT \quad (\text{II, 7b, 14})$$

mais celles-ci ne sont pas connues avec une bonne précision.

δ) Le fait que la constante K_a de cet équilibre soit grande, rend sa détermination graphique très imprécise.

8 - ROLE DE L'ACIDE NITRIQUE ET DE L'EAU DANS L'EXTRACTION DU NITRATE D'URANYLE PAR LE PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE

a) Acide nitrique

Nous avons rappelé (I, 3b) l'extraction de l'acide nitrique par le phosphate tributylque. NUKADA [25] a étudié le spectre infrarouge de l'association phosphate tributylque - acide nitrique. Il a noté l'apparition d'une bande à 1208 cm^{-1} (attribuée au groupement P = O associé à l'hydrogène de l'acide nitrique) tandis que l'intensité du doublet caractéristique de P = O libre (à concentration en phosphate tributylque constante) diminue lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique. L'addition d'acide nitrique se traduit également par l'apparition de bandes à 2611 cm^{-1} et à 1653 cm^{-1} (qui existent à des positions voisines dans le spectre de l'acide nitrique) attribuées aux vibrations de valence et de déformation du radical OH ; ainsi qu'à 1387 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} et 936 cm^{-1} , lesquelles sont attribuées aux vibrations du groupement nitrate. Cette étude spectroscopique confirme l'extraction compétitive du nitrate d'uranyle et de l'acide nitrique de solutions aqueuses acides par le phosphate tributylque dilué (I, 3b), [24].

Signalons également l'étude de TUCK [35] qui remarquant la présence de bandes à 2550 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} et 810 cm^{-1} , conclut à un acide nitrique ionique en phase organique et lié au phosphate tributylque suivant :



Au cours de l'extraction, lorsque la seule variable est la concentration de l'acide nitrique en phase aqueuse, les spectres infrarouges de solutions organiques enregistrés marquent une augmentation constante de l'intensité des bandes attribuées à l'acide nitrique tandis que l'intensité des bandes attribuées au nitrate d'uranyle augmente, passe par un maximum lorsque la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse est voisine de 5N, puis diminue.

b) eau

L'addition d'eau au phosphate tributylque provoque un déplacement de la bande caractéristique de la vibration $P = O$ libre de 1280 cm^{-1} à 1260 cm^{-1} [25] ou 1282 cm^{-1} à 1268 cm^{-1} [18] ce qui traduit une faible liaison hydrogène. Les vibreurs $O - H$ provoquent des absorptions à 3750 cm^{-1} , à 3550 cm^{-1} (vibrations de valence) et à 1647 cm^{-1} (vibration de déformation) [25].

La saturation intervient pour un rapport molaire eau/phosphate tributylque égal à 1 (lorsque le phosphate tributylque n'est pas dilué) [6].

L'influence de l'eau contenue dans le phosphate tributylque est en particulier due à l'augmentation de la constante diélectrique du milieu, celle de l'eau étant 80 et celle du phosphate tributylque 7,8.

III - ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

A - REACTIFS UTILISES

1 - Esters phosphoriques

a) Phosphate tributylque

$(\text{BuO})_3 \text{P} = \text{O}$; poids moléculaire : 266,32 g.

C'est un liquide, incolore, de densité 0,976 à 25°C. visqueux (3,4 cP) bouillant sous la pression atmosphérique normale à 289°C., mais se décomposant à une température inférieure.

Notre échantillon a été fourni par la "Société de Produits Chimiques et de Synthèse".

L'impureté prépondérante est le butanol (0,1 %). Les autres impuretés sont le chlore (100 à 200 ppm) et le phosphate dibutylque.

La purification employée est celle préconisée par ALCOCK [6] (lavage à la soude caustique diluée, chauffage jusqu'à ébullition partielle de la phase aqueuse, décantation des deux phases, lavage à l'eau de la phase organique, séchage sous vide en présence d'anhydride phosphorique ; ainsi le butanol s'élimine avec les impuretés volatiles, tandis que les impuretés acides (phosphates butyliques acides) passent en phase aqueuse).

b) Phosphate triéthylque

$(\text{EtO})_3 \text{P} = \text{O}$; poids moléculaire : 182,16 g.

C'est un liquide incolore de densité 1,069 à 25°C., bouillant à 216°C., totalement miscible à l'eau.

Ce produit nous a été fourni par TOUZART et MATIGNON.

Nous l'avons séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

c) Phosphate triméthylque

$(\text{MeO})_3 \text{P} = \text{O}$; poids moléculaire 140,08 g.

C'est un liquide incolore, de densité 1,215 à 20°C. bouillant à 193°C., totalement miscible à l'eau.

Ce produit nous a été fourni par "THE BRITISH DRUG HOUSES" (B.D.H.). Nous l'avons également séché sous vide.

d) Phosphate dibutylque

$(\text{BuO})_2 \text{PO}(\text{OH})$; poids moléculaire 210,21 g.

C'est un liquide incolore de densité 1,065 à 25°C. se décomposant à 175°C., peu soluble dans l'eau (17 g.l⁻¹ à 20°C.).

Ce produit nous a été fourni par PROLABO, nous l'avons séché sous vide.

e) Phosphate monobutylque

$(\text{BuO}) \text{PO}(\text{OH})_2$; poids moléculaire 154,11 g.

C'est un liquide légèrement jaunâtre, de densité 1,220 à 25°C., se décomposant à 110°C., totalement miscible à l'eau.

Il a été extrait d'une solution aqueuse à 10 % fournie par le Commissariat à l'Energie Atomique. Cette solution était agitée avec une solution d'oxyde de butyle à 5 % dans le kérosène, la phase aqueuse était recueillie après décantation et évaporée, le produit recueilli était séché sous vide, et conservé sous atmosphère sèche.

f) Etude potentiométrique des phosphates butyliques acides

Les enregistrements des courbes de neutralisation de ces acides, par la soude, ont été réalisés grâce à un titromatic QUERE.

Cet appareil enregistre également la courbe dérivée $\frac{dpH}{dv}$ (v, étant le nombre de cm³ de soude versés).

La solution de soude, fraîchement préparée, est dosée par une solution d'acide chlorhydrique décinormale.

Les courbes d'enregistrement jointes (fig. III, A, 1f, 1) montrent que le phosphate dibutylique (peu soluble dans l'eau : 8.10^{-2} M) est acide fort : il n'y a pas d'inflexion sur la courbe de neutralisation au point indifférent, (correspondant à la demi-neutralisation). La neutralisation s'effectue à un pH de 4,9. La quantité d'acide dosé correspond à une solubilité de $8,7.10^{-2}$ M à 20°C.

Les courbes enregistrées résultant de la neutralisation du phosphate monobutylique par la soude (fig. III A, 1f, 2) mettent nettement en évidence la valeur du pK_a de la seconde acidité du phosphate monobutylique : 6,9 ; la première acidité est forte.

Les valeurs des pK_a de ces acides données par KUMLER et EILER [75] ont été calculées à partir de la loi d'action de masse appliquée aux concentrations dans les équilibres ioniques.

Phosphate dibutylique 1,72

Phosphate monobutylique 1,89 6,84

Notre étude confirme cette dernière valeur. En l'absence de connaissance précise des coefficients d'activité nous ne saurions nous prononcer sur l'exactitude des deux autres.

2 - Sels d'uranyle

a) Nitrate d'uranyle hexahydraté

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$; poids moléculaire 502,18 g.

Ce sont des cristaux jaunes, très solubles dans l'eau (1700 g.l^{-1} à 0°C.).

Nous avons employé un produit R.P. PROLABO.

Nous avons dosé l'uranium par calcination à 900°C. (transformation en U_3O_8). Le pourcentage pondéral en uranium, calculé d'après la stoechiométrie est 47,48 %.

Des gravimétries ont donné les pourcentages suivants : 48,1 %, 48,0 % et 47,9 %.

b) Chlorure d'uranyle

$UO_2Cl_2 \cdot H_2O$; poids moléculaire 359,00 g.

Ce sont des cristaux jaunes très solubles dans l'eau (3200 g.l^{-1} à 18°C.).

Le chlorure d'uranyle a été obtenu par attaque à l'acide chlorhydrique d'un excès de trioxyde d'uranium UO_3 (fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique). Les cristaux ont été redissous plusieurs fois.

Les pourcentages pondéraux en uranium sont :

- d'après la stoechiométrie 66,31 %
- expérimentalement (gravimétrie, calcination à 900°C) 66,2 % .

c) Acétate d'uranyle

$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$; poids moléculaire 424,19 g.

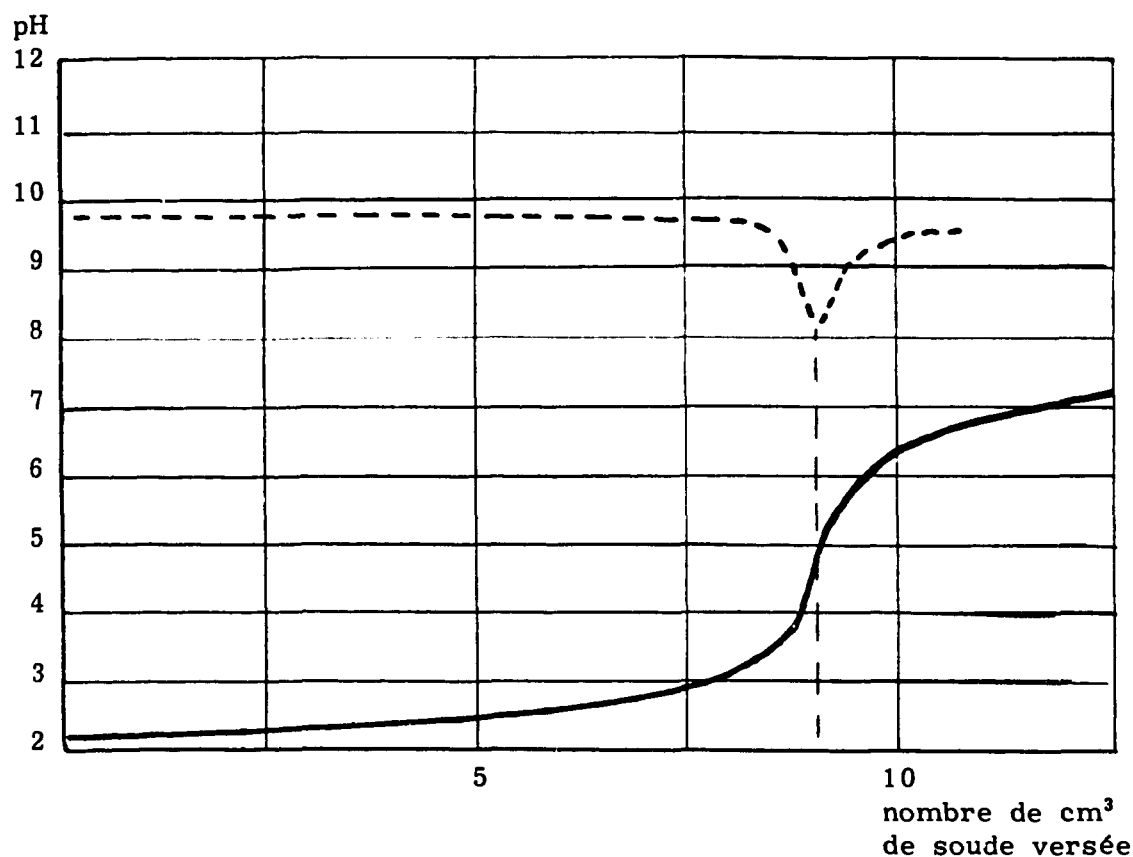


Fig. IIIA, 1f, 1 - Neutralisation potentiométrique du phosphate dibutylique par la soude. Normalité de la soude : N/10,3 - Concentration de H.D.B.P. : $8,7 \cdot 10^{-2}$ M (10 cm^3).

— courbe de potentiel
 ---- courbe dérivée $\frac{d \text{ pH}}{d v}$

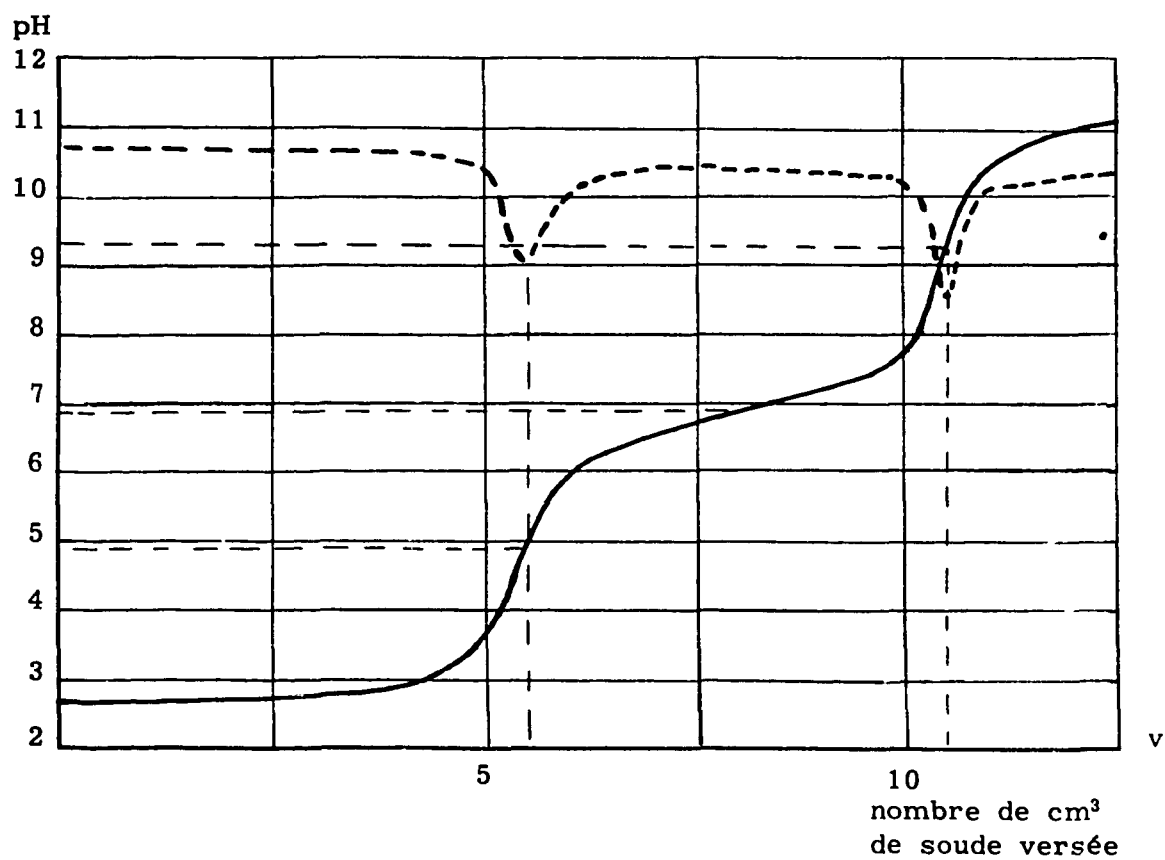


Fig. IIIA, 1f, 2 - Neutralisation potentiométrique du phosphate monobutylique par la soude. Normalité de la soude N/10,3 - Concentration de $\text{H}_2 \text{ M.B.P.}$ $5,21 \cdot 10^{-3}$ M (100 cm^3).

— courbe de potentiel
 ---- courbe dérivée $\frac{d \text{ pH}}{d v}$

C'est une poudre jaune peu soluble dans l'eau (77 g.l^{-1} à $15^\circ\text{C}.$).

Nous avons employé un produit R.P. PROLABO.

Les pourcentages pondéraux en uranium sont :

- d'après la stoechiométrie 56,15 %
- expérimentalement (calcination à $900^\circ\text{C}.$ et gravimétrie) 56,00 %, 56,00 %.

d) Fluorure d'uranyle

UO_2F_2 ; poids molaire : 308,07 g.

Le fluorure utilisé a été fourni par la Société "UGINE".

C'est une poudre jaune vert de granulométrie inférieure à 140 microns, très soluble dans l'eau.

Le produit fourni contenait 1 % d'oxyde UO_2 insoluble dans l'eau qu'il a été possible d'éliminer par dissolution du fluorure d'uranyle dans l'eau et filtration.

Manipulation des produits uranifères

L'uranium utilisé est de l'uranium naturel. La manipulation n'est pas dangereuse si l'on prend certaines précautions destinées à éviter la formation d'aérosols (charge maximale admissible dans l'air : $3\gamma.\text{m}^{-3}$ d'uranium). Les produits ont été conservés en boîte à gants. Les évaporations ont été effectuées sous hotte. Les manipulations de liquides ont été effectuées dans des bacs en chlorure de polyvinyle recouvrant les paillasses afin d'éviter la dispersion des produits répandus accidentellement.

L'état de propreté des locaux et des ustensiles a été contrôlé à l'aide d'un contrôleur NARDEUX C.B.1.C. (compteur β et γ).

3 - Diluants

Les diluants utilisés : tétrachlorure de carbone, hexane, cyclohexane, benzène, sulfure de carbone sont des produits PROLABO "pour spectroscopie". L'absorption des diluants est compensée par la technique du "double faisceau".

B - SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

1 - Matériel et méthodes

a) appareillage

Nous disposons d'un spectrophotomètre PERKIN ELMER, modèle 221, muni d'un "interchange" prisme-réseau : le réseau ($240 \text{ traits.mm}^{-1}$) est l'élément dispersif dans la gamme des nombres d'ondes : 4000 cm^{-1} - 1430 cm^{-1} , tandis que le prisme joue ce rôle dans la gamme 1430 cm^{-1} - 650 cm^{-1} (le réseau se comporte alors en miroir de LITTROW).

L'appareil est calibré sur les nombres d'ondes caractéristiques indiqués dans le tableau IIIB, 1a,1 ; les écarts observés sont toujours inférieurs aux tolérances imposées par la précision de l'appareil.

La reproductibilité en nombres d'ondes est de l'ordre du cm^{-1} , tandis que la reproductibilité en transmission est de l'ordre de 1 %. Les reproductibilités dépendent de la vitesse d'enregistrement. Nos valeurs sont données par la vitesse 2 : durée d'enregistrement 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1} : une heure.

Tableau IIIB, 1a, 1
Etalonnage (nombres d'ondes en cm^{-1})

date étalon	22-6-63	11-9-63	3-2-64	12-2-65
3 852, 1 (H_2O)	3 854	3 853	3 852	3 854
2 350, 0 (CO_2)	2 349	2 350	2 348'	2 350
1 448 (H_2O)	1 449	1 449	1 447	1 450
1 340 (H_2O)	1 341	1 342	1 338	1 337
667, 3 (CO_2)	667	667	667	667

Tableau IIIB, 1a, 2
Précision de l'appareil (en nombres d'ondes) [77]

Nombre d'ondes	vers 3 900 cm^{-1}	vers 3 100 cm^{-1}	vers 2 500 cm^{-1}	vers 1 430 cm^{-1}	vers 1 350 cm^{-1}	vers 1 000 cm^{-1}	vers 800 cm^{-1}	vers 660 cm^{-1}
tolérance	$\pm 5 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 3 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 2 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 2 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 3 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 2 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$

b) traitement des échantillons

Nous avons eu recours à trois méthodes pour l'étude des échantillons :

α) solutions diluées

Notre échantillon liquide est dilué dans un diluant organique (que l'on recherchera aussi inerte que possible) à une concentration voisine de 0,1 M (déterminée par pesées sur balance METTLER type H 15, précision : 0,1 mg). Le diluant le plus avantageux est le tétrachlorure de carbone : il n'est pas polaire. Ses bandes à 1548 cm^{-1} - 1240 cm^{-1} - 1205 cm^{-1} - 997 cm^{-1} - 972 cm^{-1} sont faibles. Seule, une forte bande d'absorption apparaît entre 800 cm^{-1} et 700 cm^{-1} .

La solution est injectée dans une cellule à épaisseur fixe dont les fenêtres sont en chlorure de sodium.

Le diluant pur est injecté dans une cellule identique placée dans le second faisceau. Ainsi, l'appareil ne répond qu'aux différences d'absorption des deux cellules, donc enregistre le spectre du soluté. Une ligne de base horizontale est obtenue lorsque les deux cellules contiennent le diluant pur.

Nous avons utilisé des jeux de cellules de 0,1 mm et 0,2 mm.

β) films liquides

Une goutte de l'échantillon liquide est déposée sur un disque en chlorure d'argent, pressée par un disque identique ; l'ensemble est maintenu par un support en polyéthylène, fixé par quatre vis en acier inoxydable. Le chlorure d'argent s'est révélé être le seul matériau résistant à l'acide nitrique, aux solutions aqueuses, et suffisamment transparent au rayonnement infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 650 cm^{-1} . Nous avons opéré sur des disques de 44 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

Le polissage a été effectué dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique grâce à l'obligeance de Mme BLANCHARD. Les disques, après polissage à la toile émeri fine et lavage à l'eau ammoniacale, ont été placés sous presse à 600 kg.cm^{-2} pendant 20 minutes.

Le chlorure d'argent n'est pas sans présenter quelques inconvénients :

- il noircit à la lumière,
- il est très plastique, se raye et se déforme au moindre choc,
- sa transparence est relativement médiocre.

Nous avons remédié à ce dernier inconvénient en plaçant dans le faisceau de référence un couple de disques sans échantillon et en augmentant le gain.

α) pastilles

2 mg de l'échantillon sont broyés avec 200 mg environ de bromure de potassium (MERCK pour spectroscopie, conservé sous vide en présence d'anhydride phosphorique).

La poudre obtenue est soumise à une pression de 300 kg.cm^{-2} pendant 5 minutes dans un moule approprié. On obtient des disques transparents de 13 mm de diamètre et de 0,5 à 1 mm d'épaisseur.

La transmission du bromure de potassium pur est constante et voisine de 0,8 (pour une épaisseur de 0,5 mm) dans toute la région explorée. La principale difficulté est due à son hygroscopie. Il faut maintenir le bromure de potassium dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique et opérer rapidement pour éviter l'hydratation de la poudre pendant la manipulation.

2 - Etude des phosphates butyliques purs

Etudiés en solution diluée, en film liquide, les phosphates butyliques présentent certains points de comparaison :

- a) un groupe de cinq bandes centré à 2900 cm^{-1}
un doublet vers 1460 cm^{-1}
une bande à 1385 cm^{-1}

Le groupe de cinq bandes n'avait pas été séparé par les études antérieures de NUKADA [25] et de WINAND [43].

Les appareils étaient :

- gradué linéairement en longueur d'onde [25]
- peu dispersif dans cette région [43]

La consultation des ouvrages de BELLAMY [60] et de RAO [78] nous a permis de faire les attributions suivantes :

- $2961 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_3 .
- $2933 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_2 .
- $2899 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence CH .
- $2874 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique CH_3 .
- $2845 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique CH_2 .

Dans l'oxyde de butyle les bandes ont été observées aux nombres d'ondes : 2961 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} , 2863 cm^{-1} , 2792 cm^{-1} . L'absorption vers 1460 cm^{-1} est marquée par, au moins, deux bandes très voisines :

- $1462 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation CH_2 .
- $1456 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation antisymétrique CH_3 .

Notons également une bande isolée :

- $1385 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation symétrique CH_2 .

Il existe une bande à 740 cm^{-1} ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$) attribuée au squelette butylique [79].

Les trois phosphates butyliques présentent le même squelette en ce qui concerne les chaînes butyliques.

A concentrations égales, l'intensité des bandes diminue lorsqu'on passe du phosphate tributylrique au dibutylrique et au monobutylrique.

- b) un groupe de 3 bandes vers 1030 cm^{-1}

Le tableau IIIB, 2b, 1 indique les nombres d'ondes d'absorption relevés dans les différents systèmes étudiés.

Les bandes situées à $1\,060\text{ cm}^{-1}$ et 995 cm^{-1} sont souvent des épaulements de la bande centrale, la précision de la mesure sur ces bandes latérales est alors moins bonne ($\pm 5\text{ cm}^{-1}$) (mesures suivies de : épaulement). Les tentatives d'attribution, en utilisant les résultats de (II, 3), ne peuvent qu'attacher le triplet à la présence du groupement P-O-C [25], [43], [59], [61], [63].

c) l'apparition des bandes caractéristiques des vibrations O - H dans les phosphates acides

Ce sont des bandes très larges situées aux nombres d'ondes :

$2\,900\text{ cm}^{-1}$, $2\,300\text{ cm}^{-1}$, pour le phosphate dibutylique,

$2\,900\text{ cm}^{-1}$, pour le phosphate monobutylique,

(ces valeurs sont données à $\pm 50\text{ cm}^{-1}$, étant donnée la largeur du méplat d'absorption maximum).

C'est par l'étude de ces bandes que WINAND [43] a indiqué la nature des polymères du phosphate monobutylique.

d) la caractérisation du groupement phosphoryle

Nos résultats expérimentaux recoupent les études similaires (II, 2), [19], [43], [64].

Dans le spectre du phosphate tributylque, dilué dans les diluants inertes, la bande caractéristique du groupement P = O est dédoublée ; les deux pics sont distants de 15 à 20 cm^{-1} .

Tableau IIIB, 2b, 1

Position des bandes d'absorption du triplet P - O - C
(Nombres d'ondes en cm^{-1})

	$\pm 3\text{ cm}^{-1}$	$\pm 2\text{ cm}^{-1}$	$\pm 3\text{ cm}^{-1}$
T. B. P. (film)	1 065	1 032	995
T. B. P. (CCl_4)	1 060	1 027	990
T. B. P. (hexane)	1 060	1 032	992
T. B. P. (cyclohexane)	1 061	1 025	990
T. B. P. (CS_2)	1 060	1 026	989
T. B. P. (benzène)	1 050	perturbé par l'absorption du benzène	
T. B. P. (chloroforme)	1 055 ép.	1 022	995 ép.
H. D. B. P. (film)	1 065 ép.	1 039	1 005
H. D. B. P. (CCl_4)	1 060 ép.	1 035	1 005 ép.
H. D. B. P. (hexane)	1 064 ép.	1 035	1 010 ép.
H. D. B. P. (cyclohexane)	1 060 ép.	1 031	1 005 ép.
H. D. B. P. (CS_2)	1 065 ép.	1 030	1 002 ép.
H. D. B. P. (benzène)	1 055	perturbé par l'absorption du benzène	
H. D. B. P. (chloroforme)	1 070 ép.	1 030	1 000 ép.
$\text{H}_2\text{M. B. P.}$ (film)	1 065	1 038	1 002
$\text{H}_2\text{M. B. P.}$ (CCl_4)	1 061	1 035	1 005

ép. = épaulement

Dans le spectre du phosphate tributylque non dilué, le dédoublement est moins net, il se manifeste par un épaulement.

L'intensité relative des deux pics est liée à la concentration, à la nature du diluant et à la température.

A faible concentration (inférieure à 10^{-2} M), seul le pic situé au plus faible nombre d'ondes est visible.

A concentration moyenne (voisine de 0,1 M), les deux pics ont même intensité.

A concentration supérieure et à l'état non dilué le pic situé au plus grand nombre d'ondes devient prépondérant.

A concentration égale, l'intensité relative du pic situé au plus fort nombre d'ondes augmente lorsque la constante diélectrique du diluant augmente.

Une augmentation de température augmente l'intensité relative du pic situé au plus faible nombre d'ondes. Cette constatation amène MORTIMER [64] à penser que le pic situé au plus fort nombre d'ondes appartient à l'isomère stable à basse température tandis que celui situé au plus faible nombre d'ondes appartient à celui (ou à ceux) stable(s) à forte température.

Les configurations des isomères sont représentées fig. IIIB, 2d, 1.

La configuration stable, à basse température ou en très grande concentration dans un diluant à forte constante diélectrique, semble être celle ayant une symétrie C_3 dans laquelle les trois plans (P-O-C) sont grossièrement perpendiculaires aux plans correspondants (O-P = O) [64]. (Cette configuration permet un recouvrement du nuage électronique de la liaison P = O et des orbitales $2p_z$ des trois autres atomes d'oxygène).

L'effet du diluant a été étudié par FERRARO [19]. Il provoque un déplacement des nombres d'ondes suivant grossièrement la règle de KIRWOOD - BAUER - MAGAT [66].

$$\frac{\nu_{\text{vap}} - \nu_{\text{sol}}}{\nu_{\text{vap}}} = C \frac{\epsilon' - 1}{2\epsilon' + 1} \quad (\text{IIIB, 2d, 1})$$

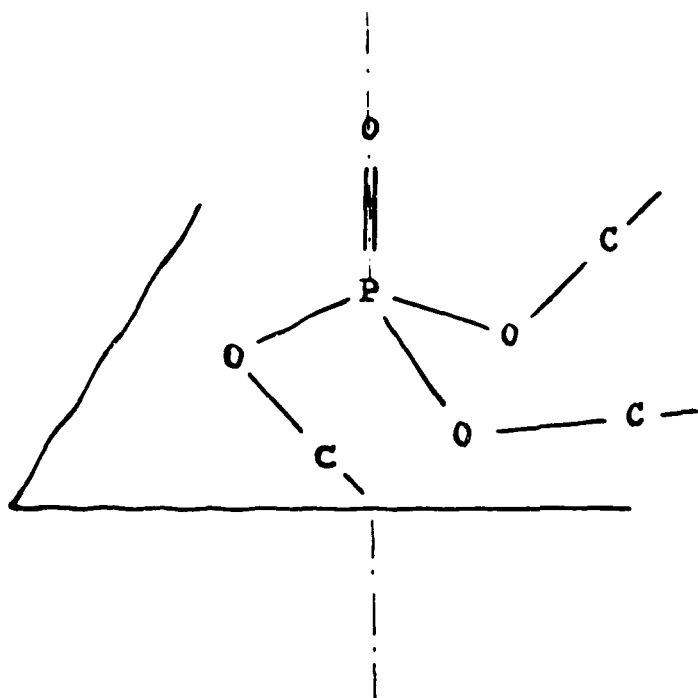
ν_{vap} étant le nombre d'ondes d'absorption de la vibration dans le corps gazeux, ν_{sol} étant celui de la vibration dans le corps dilué, ϵ' étant la constante diélectrique du diluant, C constante de proportionnalité qui dépend des propriétés électriques du dipole vibrant.

Tableau IIIB, 2d, 1

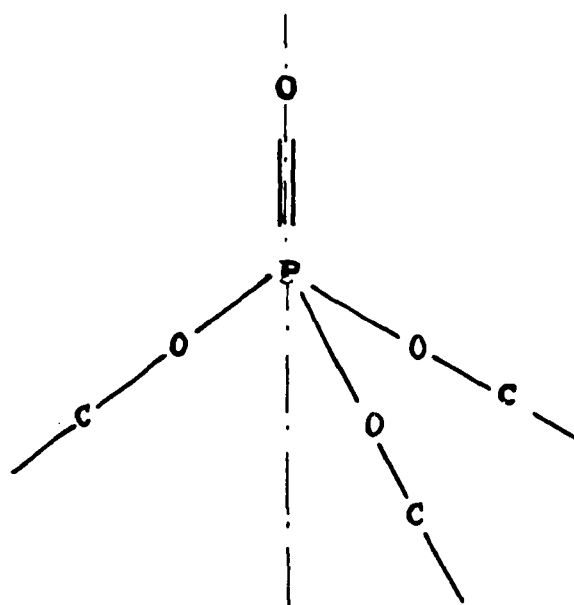
Tableau indiquant les valeurs des nombres d'ondes d'absorption des vibrateurs P = O dans différents diluants (en cm^{-1})

	nos résultats	autres résultats
Etat pur	1 285/1 280	1 275 [17], 1 282 [18], 1 280/1 260 [19] 1 275 [43], 1 282 [59], 1 282 [70]
Tétrachlorure de carbone	1 280/1 264	1 278/1 270 [19], 1 270 [25] 1 272 [26] 1 276 [27]
Sulfure de Carbone	1 278/1 261	
Hexane	1 289/1 274	1 292/1 272 [19]
Cyclohexane	1 286/1 263	1 290/1 275 [19]
Benzène	1 277/1 263	1 280/1 260 [19] 1 285/1 265 [68]
Chloroforme	1 250	1 260 [19]
Kérosène		1 285/1 270 [80]

Dans le cas du phosphate dibutylque la valeur expérimentale s'éloigne notablement de la valeur calculée par la formule de BELL [58] (II, 2a, 3) : $1\,260\text{ cm}^{-1}$.



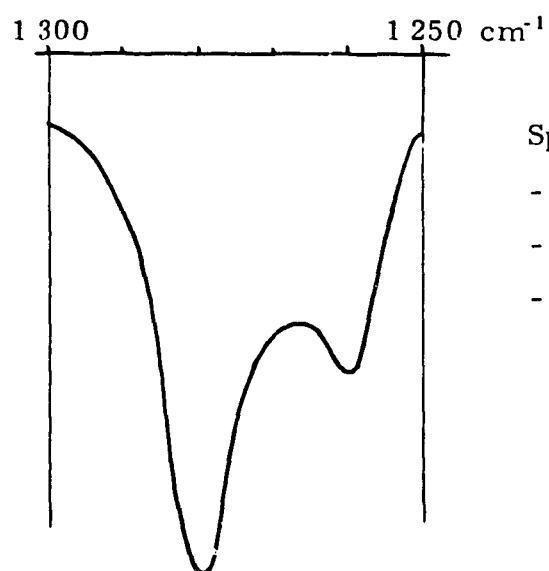
Symétrie C_3



Symétrie C_{3v}

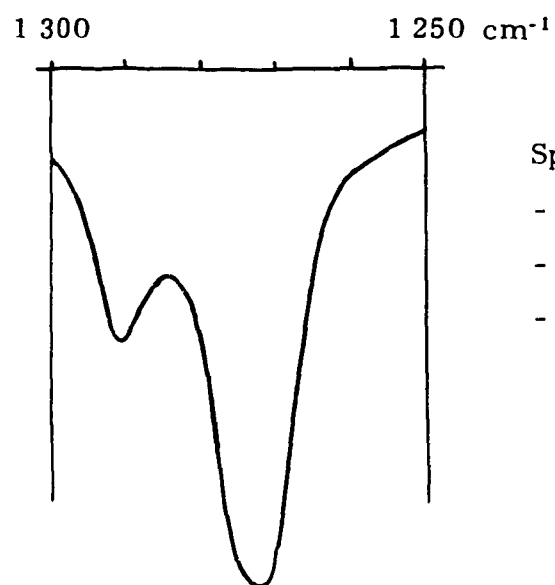
Fig. IIIB, 2d, 1 - Configurations des phosphates trialkoyliques.

Doublet $P = O$



Spectre infrarouge

- à basse température
- à forte concentration
- dans un diluant à forte constante diélectrique.



Spectre infrarouge

- à haute température
- à faible concentration
- dans un diluant à faible constante diélectrique.

Fig. IIIB, 2d, 2 -

On observe les valeurs suivantes ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$)

H.D.B.P. pur :	1220 cm^{-1}
dans l'hexane :	1225 cm^{-1}
dans le tétrachlorure de carbone :	1230 cm^{-1}
dans le cyclohexane :	1225 cm^{-1}
dans le sulfure de carbone :	1221 cm^{-1}
dans le benzène :	1225 cm^{-1}
dans le chloroforme :	1235 cm^{-1}

ce qui confirme les résultats bibliographiques [43], [83] et la dimérisation du phosphate dibutylique dans les diluants non polaires. La valeur supérieure obtenue en utilisant le chloroforme semble due à une association compétitive du phosphate dibutylique et du chloroforme [12].

Quant au phosphate monobutylique pur, il présente une bande d'absorption à $1150 \text{ cm}^{-1} \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

En solution très diluée, (car il est peu soluble dans les diluants organiques non polaires) de l'ordre de 10^{-2} M , il présente une bande d'absorption à 1205 cm^{-1} dans le tétrachlorure de carbone.

L'association en polymères, signalée par WINAND [43] semble disparaître à grande dilution.

e) des bandes non attribuées

Nous notons deux bandes de faible intensité à 1150 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} dans les trois phosphates butyliques ainsi qu'un épaulement à 995 cm^{-1} .

Une bande très caractéristique se situe à $910 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ dans le phosphate tributylque.

3 - Etude des sels d'uranyle

Ces sels ont été examinés, lorsque cela était possible, en solution aqueuse et en pastilles de bromure de potassium.

Les attributions ont été faites en fonction des résultats théoriques exposés en I,6.

a) Nitrate d'uranyle

α) Solution aqueuse

En opérant sur une solution concentrée (0,5 M) les bandes propres du soluté percent le fond continu dû aux vibrations des molécules d'eau. On observe :

- une bande forte à $1340 \text{ cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ qui doit être attribuée à une vibration de valence NO_2 .
- une bande forte à $960 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ due à la vibration de valence antisymétrique de l'ion uranyle UO_2^{++} .
- une bande moyenne à $1033 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ imputable à la vibration de valence NO.
- des épaulements de la bande à 1340 cm^{-1} , à $1490 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ et $1400 \text{ cm}^{-1} \pm 15 \text{ cm}^{-1}$.
- une bande faible à $830 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, qui est certainement due à la vibration de balancement NO_3 , mais qui pourrait provenir aussi de la vibration de valence symétrique de l'uranyle (on remarque une des difficultés de la méthode d'investigation par spectrométrie infrarouge due à une ambiguïté d'attribution).

β) en pastille : nitrate d'uranyle hexahydraté

Les bandes de l'eau d'hydratation apparaissent vers 3400 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} .

Une bande faible subsiste à 1382 cm^{-1} .

Cependant, on note des bandes d'absorption à

- $1530 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique NO_2 .
- $1272 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique NO_2 .
- $1024 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence NO.

$800\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$: vibration de balancement NO_3 .

$740\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation NO_2 .

- une bande très intense à $945\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de valence antisymétrique UO_2 .

b) Chlorure d'uranyle

α) en solution aqueuse

La bande caractéristique de l'ion uranyle apparaît à $959\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$; on note une faible absorption entre 1170 cm^{-1} et 1058 cm^{-1} .

β) en pastille : chlorure d'uranyle monohydraté

Une bande visible à $936\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à la vibration de valence antisymétrique de l'uranyle.

On note deux autres bandes à $1600\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et $903\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$.

c) Acétate d'uranyle

α) en solution aqueuse, (faiblement concentrée, puisque la solubilité de l'acétate d'uranyle dans l'eau est 70 g.l^{-1}), on remarque deux faibles bandes à $1460\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $930\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$, la première imputée aux vibrations de déformation CH et la seconde à la vibration de valence antisymétrique UO_2 .

β) en pastille : acétate d'uranyle dihydraté

L'hydratation est responsable des bandes situées vers 3350 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} , tandis que le squelette organique provoque des absorptions à $1460\text{ cm}^{-1} \pm 20\text{ cm}^{-1}$ pour les vibrations CH, à $2350\text{ cm}^{-1} \pm 20\text{ cm}^{-1}$ pour la vibration OH, à $2800\text{ cm}^{-1} \pm 50\text{ cm}^{-1}$ pour les vibrations CH et OH.

La bande à $942\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration de valence antisymétrique UO_2 .

On note trois bandes fines à $1052\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$, $1025\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et $795\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$.

d) Fluorure d'uranyle en pastille

Outre les bandes d'hydratation, on note deux bandes :

- une large, à $960\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$

- une fine à $920\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$

- une bande faible à $850\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$; peut elle être attribuée à la vibration de valence symétrique UO_2 ?

e) Sulfate d'uranyle

α) solution aqueuse

Les absorptions dues au groupement sulfate ont lieu à $1140\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $1044\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$;

Celle, due à l'ion uranyle absorbe à $955\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$

β) en pastille de bromure de potassium

Outre les bandes dues vraisemblablement au squelette "sulfate" à $1575\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$, $1384\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$, $1211\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$, $1140\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, $1075\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$, on remarque deux bandes à $938\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $920\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ dans la région des bandes de vibration de valence antisymétrique UO_2 .

Tableau IIIB, 3, 1
Nombres d'ondes d'absorption des sels d'uranyle

		4000	3000	2000	1500	1300	1000	700 cm^{-1}
nitrate hexahydraté solide	H			H	1530 1382 1272		1024 945	800 740
chlorure monohydraté solide	Y			Y	1600		936 903	
fluorure hydraté solide	D			D			970 920	
sulfate hydraté solide	R A			R A	1575 1384	1211 1140 1075	938 920	
acétate dihydraté solide	T	2800 2350		T	1460		1052 1025 942	690
nitrate solution aqueuse	A			A	1490 1340		1033 960	
chlorure solution aqueuse	T			T		1170	1053 959	
sulfate solution aqueuse	I O			I O		1140 1044	955	
acétate solution aqueuse	N			N	1460		930	

4 - Etude des solutions de sels d'uranyle dans les phosphates butyliques

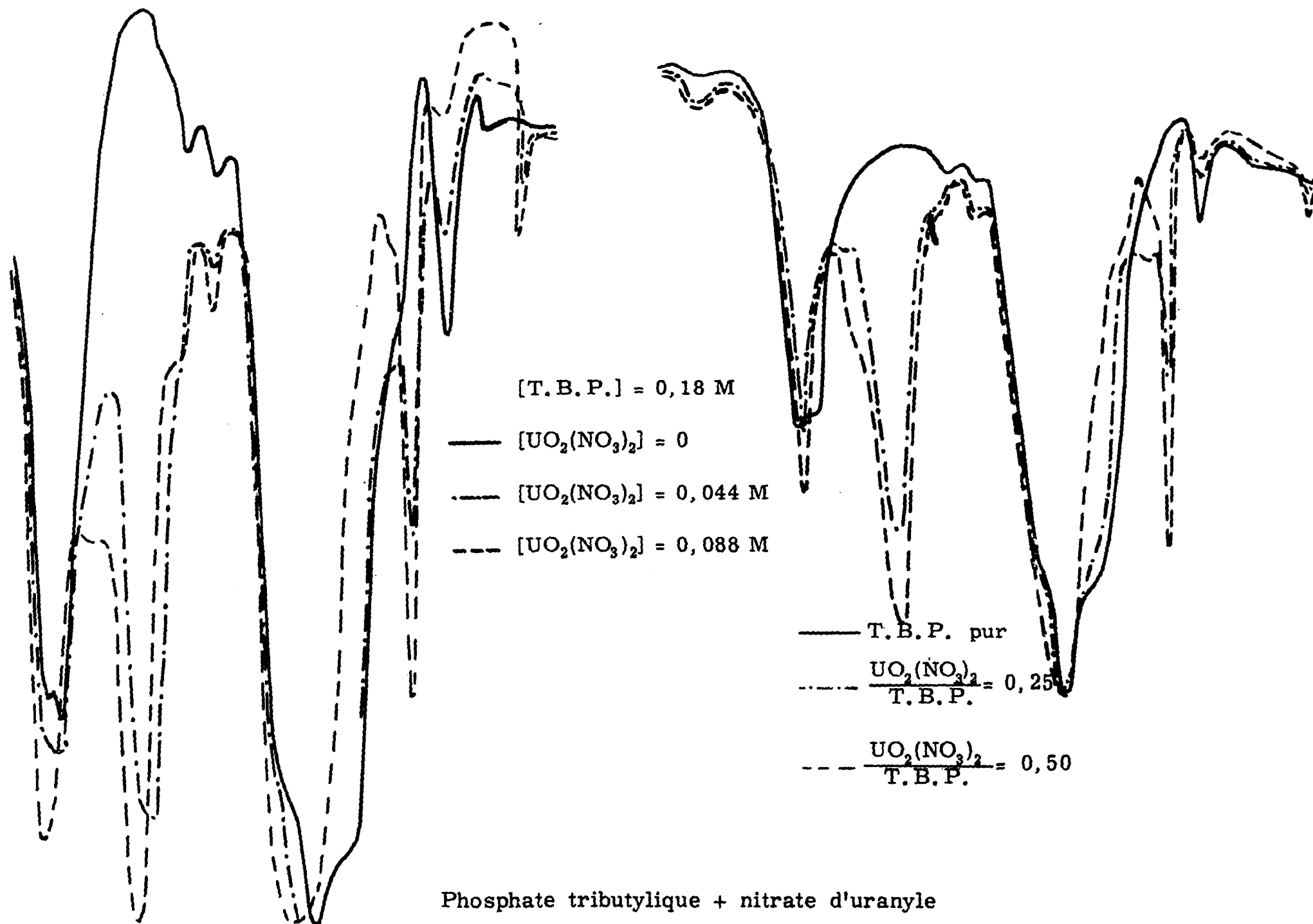
Les échantillons sont préparés par dissolution du sel d'uranyle cristallisé dans le phosphate butylique pur, la solution obtenue est alors, s'il y a lieu, diluée dans le diluant utilisé pour la spectroscopie.

Nous avons vérifié que le trioxyde d'uranium UO_3 était insoluble dans le phosphate tributylrique.

Le tétrafluorure d'uranium est insoluble dans le phosphate tributylrique.

Le nitrate de zirconyle est insoluble dans le phosphate tributylrique.

1 300 1 200 1 100 1 000 900 800 cm^{-1} 1 300 1 200 1 100 1 000 900 cm^{-1}



Solutions diluées dans CCl_4

Solutions non diluées

Fig. IIIB, 4a, 1 .

a) Phosphate tributylque

α) Nitrate d'uranyle (fig. IIIB, 4a, 1)

On constate, lors de la mise en solution, la formation d'une phase aqueuse dont la masse mesurée par différence, entre les masses du système avant et après évaporation, correspond à la masse de l'eau d'hydratation du nitrate (hexahydraté).

En film liquide, le spectre infrarouge de la solution marque par rapport au spectre du phosphate tributylque pur l'apparition de deux bandes :

- l'une à $1194\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
- l'autre à $941\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, attribuée à la vibration de valence antisymétrique de l'uranyle.

L'apparition des bandes du nitrate covalent s'effectue aux nombres d'ondes suivants :

$1521\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, $812\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, $749\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$.

La bande à 1280 cm^{-1} du phosphate tributylque diminue en intensité très légèrement (en effet la décroissance de l'intensité de la bande du phosphate (1280 cm^{-1}) est partiellement compensée par l'augmentation de celle du nitrate covalent (1260 cm^{-1}).

Quant au triplet, l'intensité de la bande située à 995 cm^{-1} diminue tandis que le triplet se fond en une seule bande dont le maximum est à 1035 cm^{-1} . L'intensité de la bande non identifiée à 910 cm^{-1} diminue.

En solution dans le tétrachlorure de carbone, les phénomènes spectroscopiques sont les mêmes.

La concentration en phosphate tributylque est $0,18\text{ M}$.

On observe, par rapport au spectre infrarouge du phosphate tributylque :

- l'apparition de bandes
 - à 1180 cm^{-1} , dont le maximum d'intensité se déplace progressivement lorsqu'on ajoute du nitrate d'uranyle jusqu'à atteindre $1190\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, à saturation
 - à $940\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (vibration de valence antisymétrique UO_2)
 - à $1520\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, $1360\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, $835\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
- la diminution de l'intensité des bandes
 - à $1265\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ conjointement, à l'augmentation de l'intensité d'une bande à $1282\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
 - à $910\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$.

L'intensité de la bande à 995 cm^{-1} diminue et le triplet se fond en une bande dont le maximum se situe à 1035 cm^{-1} .

β) Chlorure d'uranyle (fig. IIIB, 4a, 2)

On ne constate, par l'apparition de phase aqueuse lors de la mise en solution.

En solution non diluée, on observe l'apparition, lorsqu'on ajoute du chlorure d'uranyle au phosphate tributylque,

- d'une bande à $1205\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ flanquée de deux épaulements à $1237\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ et $1170\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$
- d'une bande double à $932\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, $927\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ tandis que disparaissent, au point de ne constituer que de faibles épaulements, les bandes à 1280 cm^{-1} et 910 cm^{-1} , et que le triplet se fond en une seule bande dont le maximum se situe à 1035 cm^{-1}

En solution dans le tétrachlorure de carbone on observe les phénomènes identiques :

- apparition de bandes à $1171\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, à $933\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$
- diminution de l'intensité des bandes à 1265 cm^{-1} et 910 cm^{-1}
- fusion du triplet en une bande unique dont le maximum d'intensité se situe à $1035\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$.

On note l'apparition d'une faible bande vers 3450 cm^{-1} (due vraisemblablement à l'hydratation) et d'une autre faible à $1520\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$

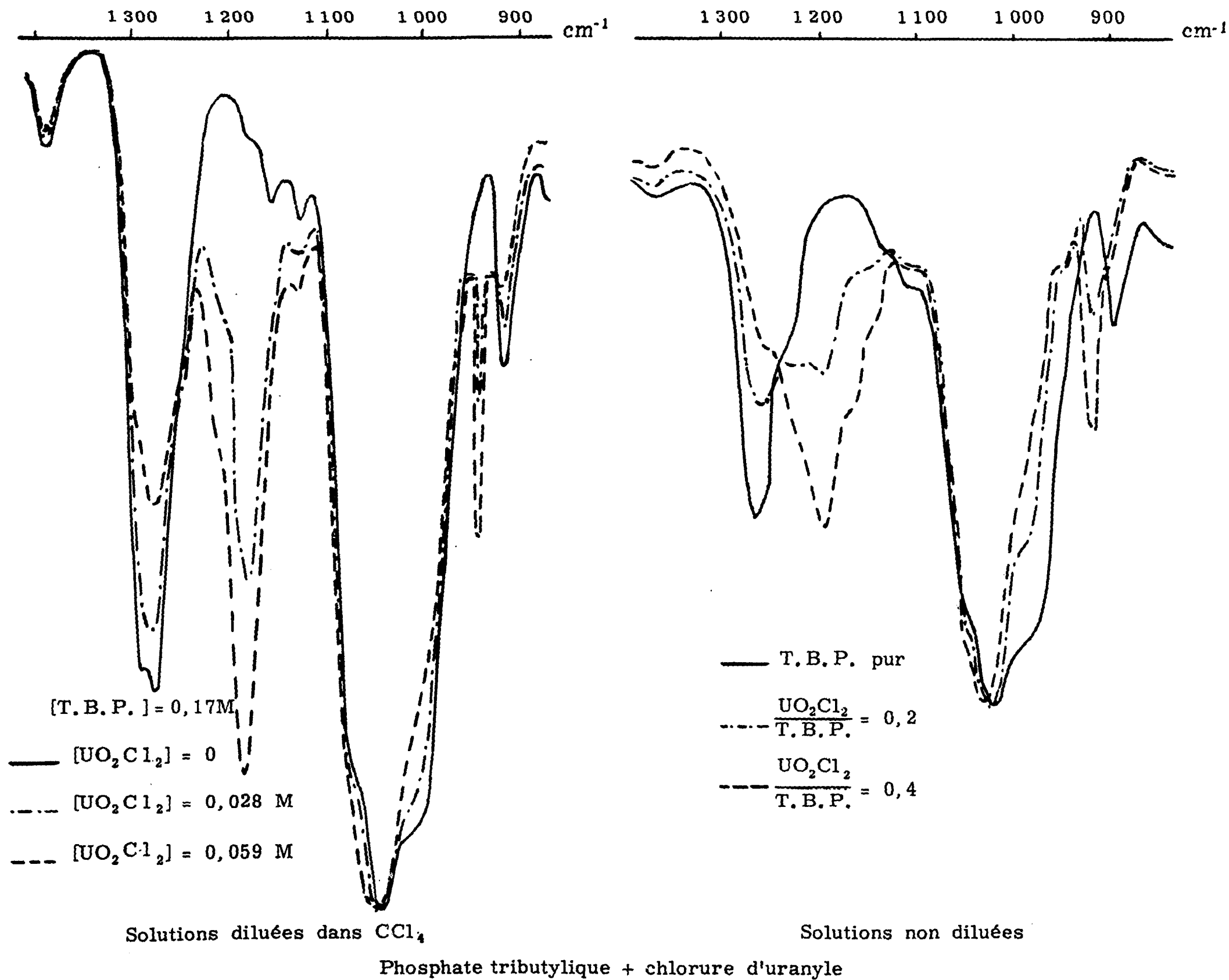


Fig. IIIB,4a,2 -

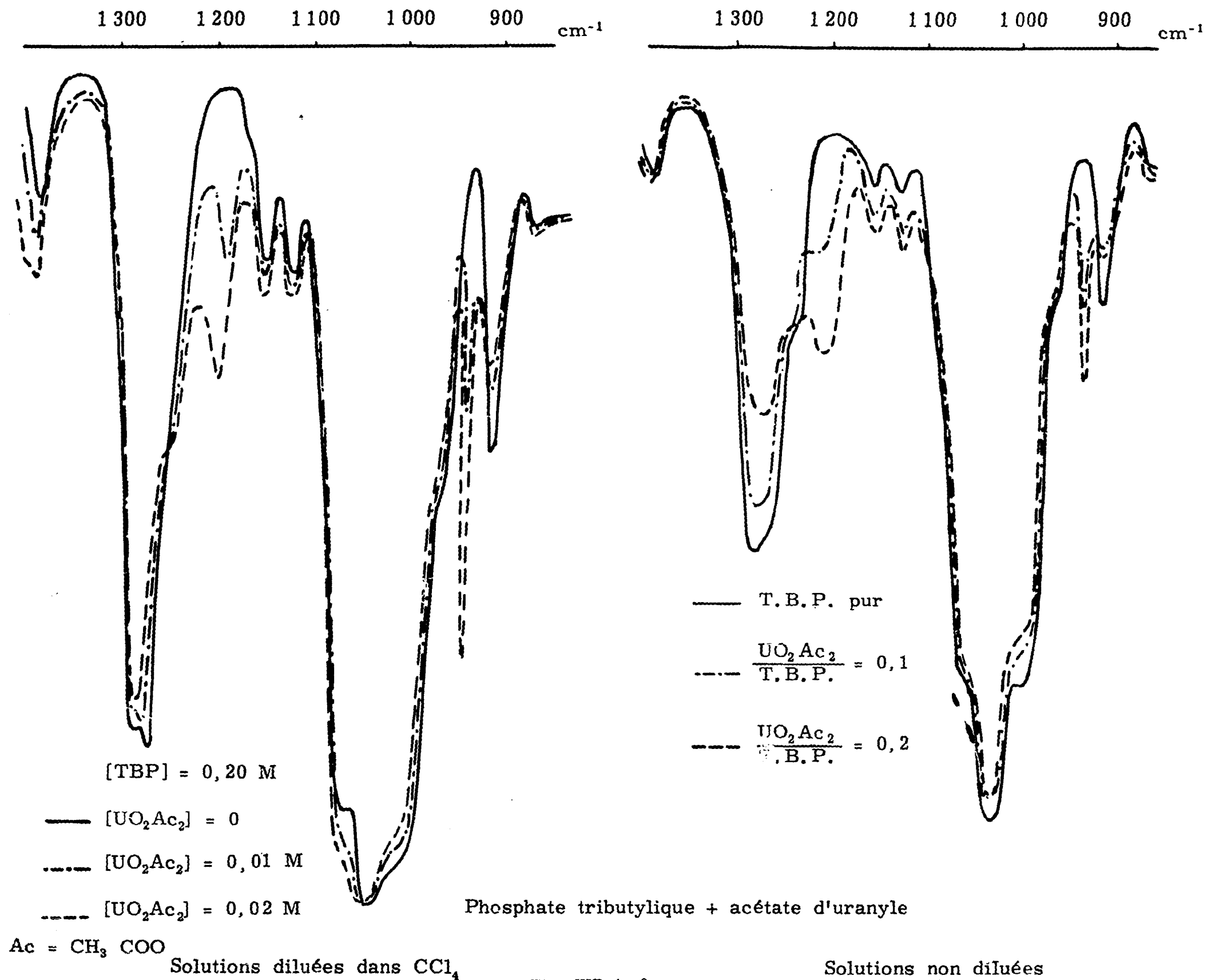


Fig. IIB, 4a, 3 -

γ) Acétate d'uranyle (fig. IIIB, 4a, 3)

La mise en solution des cristaux d'acétate d'uranyle dihydraté dans le phosphate tributylque s'effectue sans apparition de phase aqueuse.

En solution non diluée, les manifestations spectroscopiques causées sur le spectre infrarouge du phosphate tributylque sont :

- l'apparition de bandes :

- à $1205\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$
- à $935\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (vibration de valence antisymétrique UO_2)
- à $1530\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$
- vers 1460 cm^{-1} (vibration de déformation CH du groupement acétate).

- la diminution d'intensité des bandes situées

- à $1280\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ et à $910\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$.

En solution dans le tétrachlorure de carbone, on note l'apparition de bandes

- à $1194\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
- à $933\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (vibration de valence antisymétrique UO_2)
- à $1720\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (bande très faible due sans doute au radical carbonyle $\text{C} = \text{O}$)
- à $1532\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
- à $1464\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (vibration de déformation CH_3)

- les faibles diminutions des intensités des bandes à 1270 cm^{-1} et 910 cm^{-1} .

δ) Fluorure d'uranyle (fig. IIIB, 4a, 4)

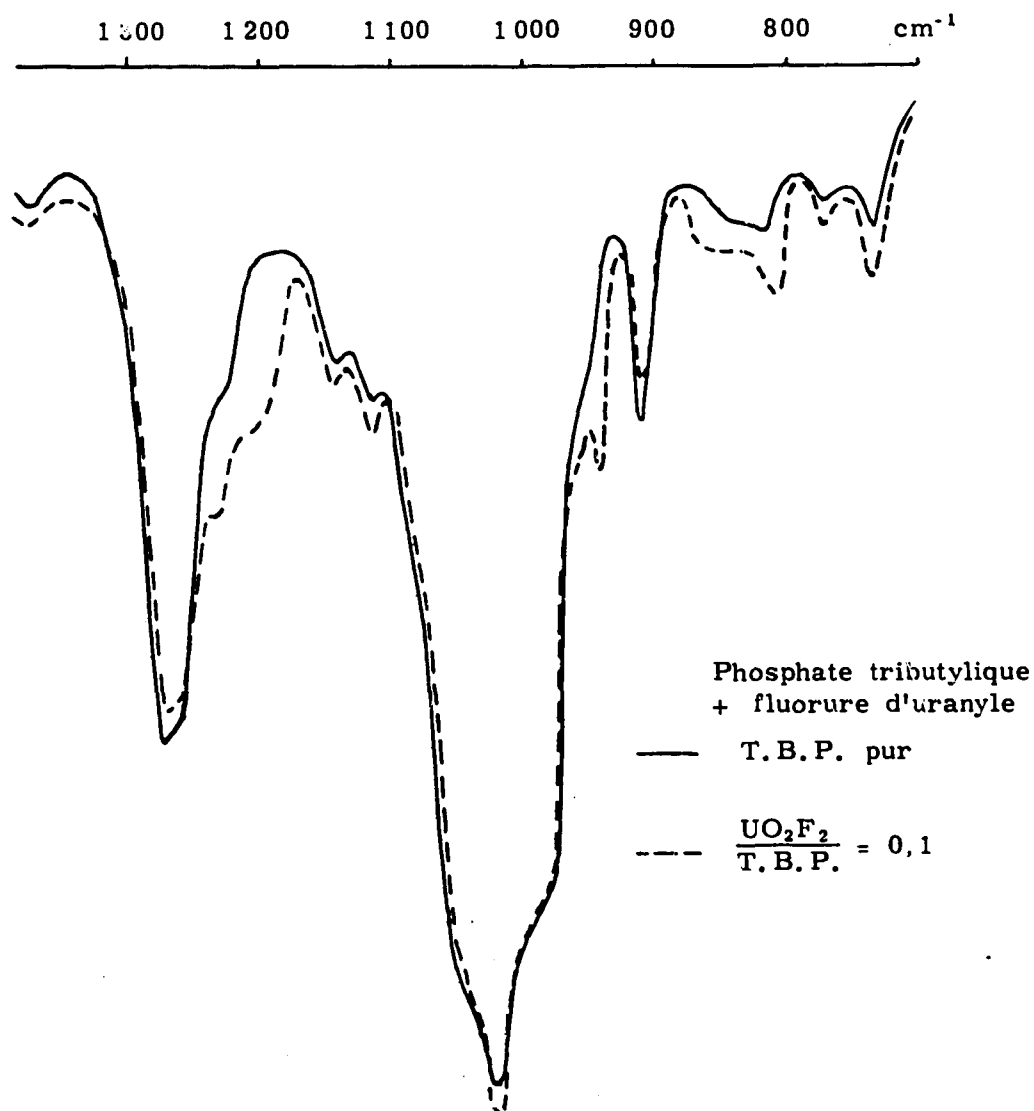


Fig. IIIB, 4a, 4 -

Nous avons effectué les spectres des solutions non diluées.

La solubilité du fluorure d'uranyle dans le phosphate tributylque est faible.

On observe les apparitions des bandes à

- $1210\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$
- $944\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ (bande de vibration de valence antisymétrique du groupement uranyle).

La diminution d'intensité de la bande à 1280 cm^{-1} est imperceptible. L'épaulement initial à 1235 cm^{-1} s'affirme.

c) composés de l'uranium tétravalent

Les résultats précédents seront utilement rapprochés de celui obtenu par LIPOVSKII [27] concernant la solvation du tétrachlorure d'uranium UCl_4 par le phosphate tributylque. A saturation, le composé formé en solution dans le tétrachlorure de carbone est le composé $\text{UCl}_4(\text{T.B.P.})_2$. La bande caractéristique du vibreur $\text{P} = \text{O}$ subit un déplacement de 1276 cm^{-1} à 1128 cm^{-1} .

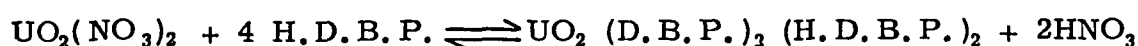
Lorsque la concentration en phosphate tributylque augmente, il se forme le composé $\text{UCl}_4(\text{T.B.P.})_3$, dans lequel la bande d'absorption du vibreur $\text{P} = \text{O}$ se trouve à 1168 cm^{-1} .

b) Phosphate dibutylique

a) nitrate d'uranyle (fig. IIIB, 4b, 1)

En solution de nitrate d'uranyle hexahydraté dans le phosphate dibutylique non diluée, on observe les modifications suivantes par rapport au spectre du phosphate dibutylique pur :

- le déplacement continu du maximum d'intensité de la bande de $1220\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ à $1140\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ (à saturation de phosphate dibutylique)
- l'apparition d'une bande à $935\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ (attribuée à la vibration de valence antisymétrique de l'uranyle)
- l'apparition de bandes d'absorption à $1525\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$, $1270\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, $745\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, dues aux vibrations du groupement nitrate covalent
- l'apparition des bandes larges d'hydratation vers 3650 cm^{-1} et vers 1630 cm^{-1}
- l'apparition d'une bande à $1305\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$, attribuable à la vibration de l'acide nitrique, conformément à l'hypothèse de DYRSSEN [45] :



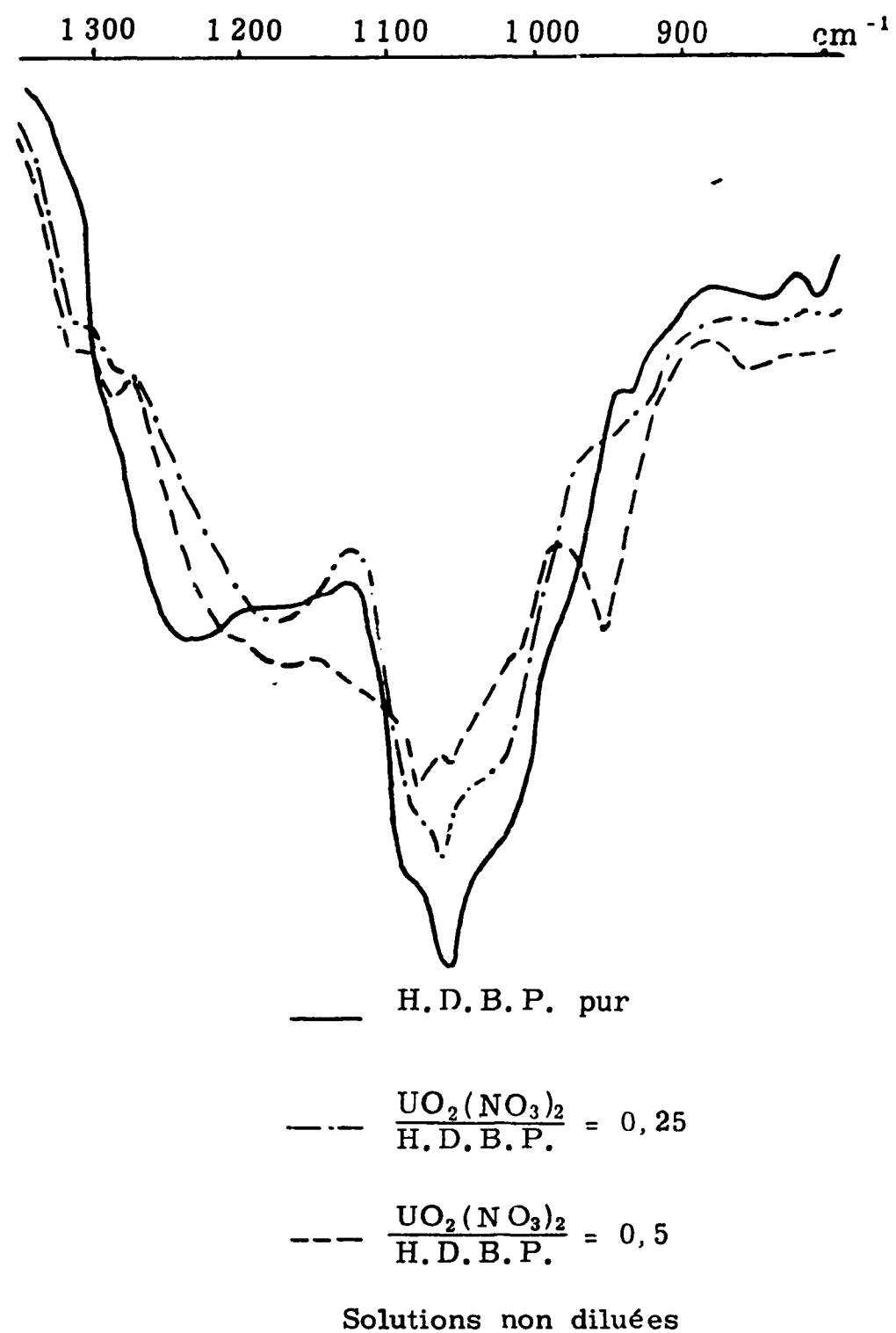
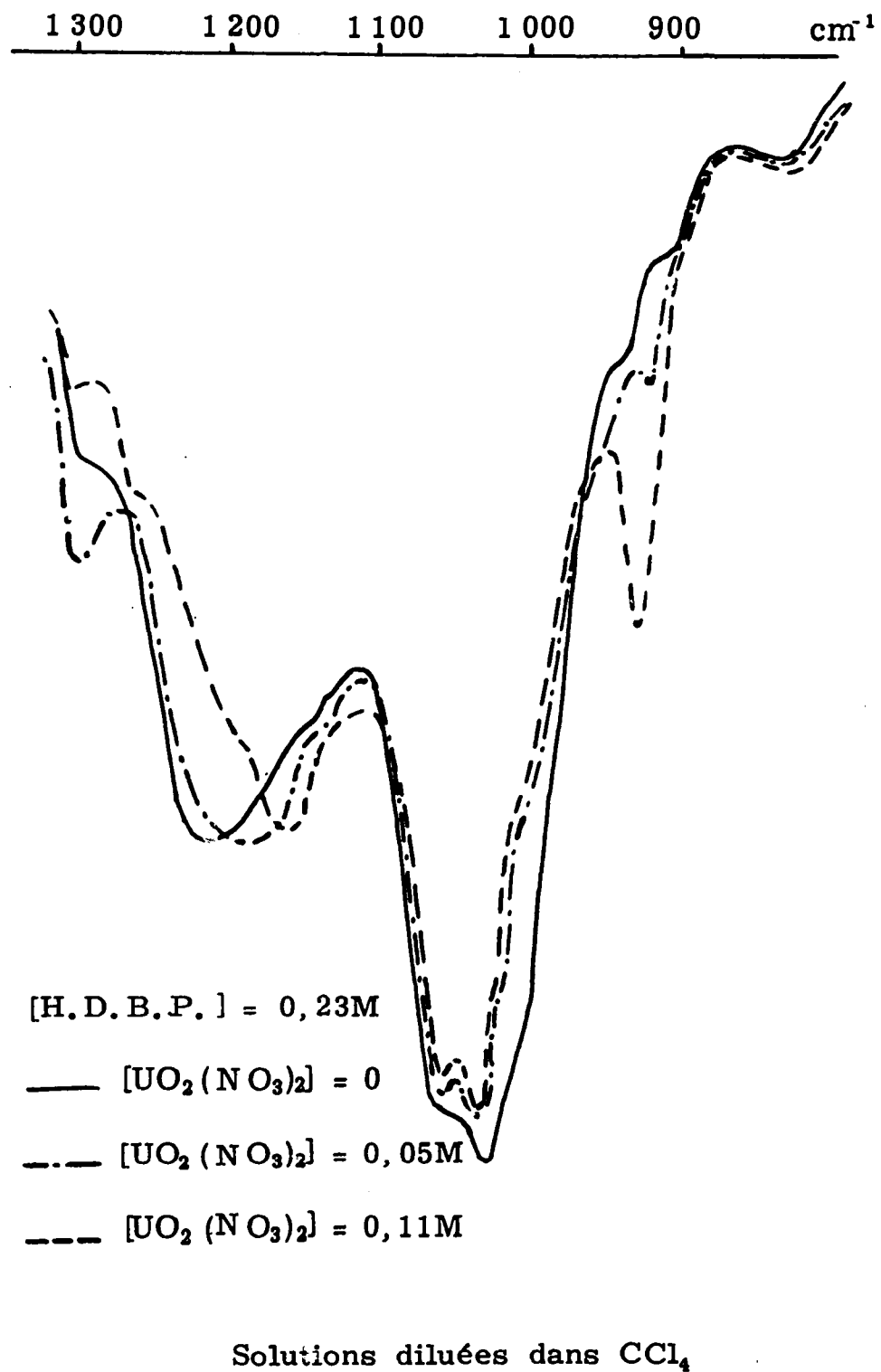
En dilution dans le tétrachlorure de carbone, on observe :

- le déplacement continu du maximum d'intensité de la bande caractéristique du groupement phosphoryle de $1220\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ à $1160\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$
- l'apparition d'une bande à $933\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ (attribuée à la vibration de valence antisymétrique de l'uranyle)
- l'apparition de bandes à $1530\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$, $1260\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, $830\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (dues au groupement nitrate)
- l'apparition des bandes d'hydratation à 3650 cm^{-1} , 1630 cm^{-1}
- l'apparition d'une bande à $1302\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
- la transformation du triplet $1060\text{ cm}^{-1} - 1030\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$ en deux bandes situées à 1065 cm^{-1} et 1035 cm^{-1} .

β) chlorure d'uranyle (fig. IIIB, 4b, 2)

En solution non diluée, par rapport au spectre infrarouge du phosphate dibutylique, les modifications spectrales sont :

- le déplacement continu de la bande du groupement $\text{P} = \text{O}$ de 1220 cm^{-1} à $1130\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$
- l'apparition d'une bande à $932\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ (vibration de valence antisymétrique du groupement uranyle)



Phosphate dibutylque + nitrate d'uranyle

Fig. IIIB, 4b, 1 -

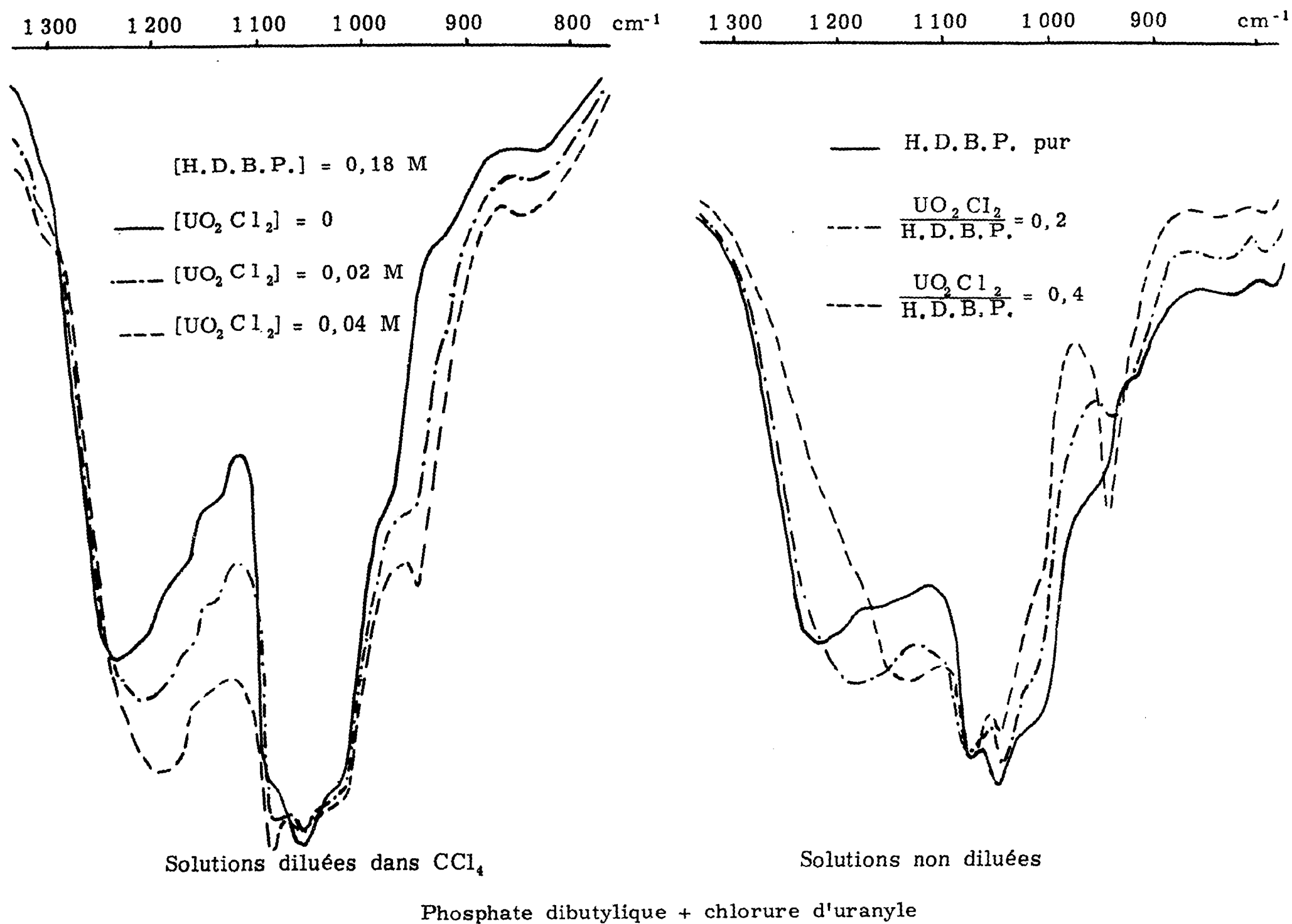


Fig. IIIB, 4b, 2 -

- l'apparition des bandes caractéristiques de l'hydratation vers 3300 cm^{-1} et 1320 cm^{-1}
- l'apparition de deux bandes distinctes à $1063\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et $1037\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ dans le triplet (la première étant la plus intense)

En dilution dans le tétrachlorure de carbone, on observe

- le déplacement de la bande caractéristique du groupement phosphoryle de 1220 cm^{-1} à $1170\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$
- l'apparition de la bande caractéristique de la vibration de valence antisymétrique de l'uranyle à $933\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$
- la transformation du triplet en deux bandes principales à $1065\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ et $1040\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$

γ) acétate d'uranyle

En solution non diluée, la solubilité de l'acétate d'uranyle dans le phosphate dibutylique est très faible.

En dilution dans le tétrachlorure de carbone, on note les faibles effets suivants :

- la bande caractéristique du groupement phosphoryle se déplace de 1220 cm^{-1} à $1190\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$
- des bandes de faible intensité apparaissent à 1710 cm^{-1} et $1740\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'un épaulement à $930\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$

c) Phosphate monobutylique

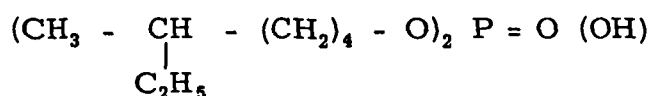
Les solubilités des sels d'uranyle dans le phosphate monobutylique pur sont trop faibles pour que l'on puisse mettre en évidence un phénomène spectroscopique.

5 - Association moléculaire phosphate tributylque - phosphate dibutylique

On appelle "synergie" un phénomène observé au cours de l'extraction liquide-liquide d'un sel en solution aqueuse par un mélange de solvants organiques, signalé à la seconde conférence de Genève en 1958 par BLAKE et BAES [23].

La quantité de sel extraite par un mélange de deux solvants n'est pas la somme des quantités qui seraient extraites par chacun des solvants pris séparément, dans les mêmes conditions ; ce qui laisse penser que les solvants ne sont pas inertes l'un par rapport à l'autre. L'explication de ce phénomène peut être la formation d'un ou de plusieurs complexes englobant les deux solvants et le sel extrait.

Sur un exemple précis : phosphate di 2-éthyl-hexylique



et phosphinone trioctylique $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P} = \text{O}$, BAES [61] a montré, par spectrophotométrie d'absorption infrarouge, que l'association entre les deux solvants préexiste à l'introduction de sel.

Nous avons repris la méthode exposée [81] en l'appliquant au mélange de solvants : phosphate tributylque-phosphate dibutylique.

La densité optique d'une solution de corps de coefficients d'extinction molaire ϵ_1 à des concentrations faibles C_1 dans un diluant quelconque de densité optique D_0 sous une épaisseur l est [73]

$$D = \left(\sum_1 \epsilon_1 C_1 \right) l + D_0 \quad (\text{IIIB}, 5, 1)$$

(loi d'additivité des densités optiques)

Nous avons vérifié la loi de BEER-LAMBERT pour un seul corps dilué. La courbe représentative de D en fonction de C , à un nombre d'ondes ν , à une épaisseur l , est une droite tant que :

C , est faible (inférieure à $0,2\text{ M}$)

D , est inférieur à 1 (une densité optique supérieure correspondrait à une mauvaise utilisation de l'appareil).

Les concentrations utilisées sont suffisamment faibles pour qu'une correction due au remplacement du diluant par le solvant ne soit pas nécessaire. L'absorption du diluant étant compensée

par la technique du double faisceau, l'absorption totale observée est :

$$D_t = D_s + D_o p - D_o \quad (\text{IIIB, 5, 2})$$

D_s étant l'absorption du ou des solvants, p est la fraction en volume du diluant.

Dans le cas le plus défavorable $\sum C_i = 0,1$ M. En prenant une masse molaire moyenne de 200 pour le solvant, et une densité de 1, la fraction en volume du diluant dans la solution est

$$p = \frac{1000 - 200 \times 0,1}{1000} = 0,98$$

La densité optique du diluant pur dans cette région étant inférieure à 0,3, la correction est voisine de

$$0,3 \times (1 - 0,98) = 0,006 < 0,01,$$

or, 0,01 est la précision obtenue expérimentalement par l'appareil sur les densités optiques.

Nous avons réalisé des mélanges de phosphate tributylque et dibutylque dans la série de diluants non polaires suivante ; tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, hexane, cyclohexane, benzène.

Ces échantillons ont été examinés par spectrophotométrie infrarouge dans des cellules de 0,2 mm à fenêtres en chlorure de sodium, en double faisceau. Les spectres ont été enregistrés dans la région $1320 \text{ cm}^{-1} - 1150 \text{ cm}^{-1}$ avec une expansion des abscisses d'un facteur 10 : 1 cm représente 5 cm^{-1} .

Le spectre théorique est obtenu en calculant les coefficients d'extinction molaire des phosphates tributylque et dibutylque purs aux nombres d'ondes ν , $\epsilon_{\text{T.B.P.}}(\nu)$ et $\epsilon_{\text{H.D.B.P.}}(\nu)$ sont mesurées sur les spectres des phosphates purs.

La densité optique théorique est :

$$D_{th} = D_b + l \cdot \epsilon_{\text{(T.B.P.)}} \cdot [\text{T.B.P.}] + l \cdot \epsilon_{\text{(H.D.B.P.)}} [\text{H.D.B.P.}] \quad (\text{IIIB, 5, 3})$$

D_b , densité optique de la ligne de base.

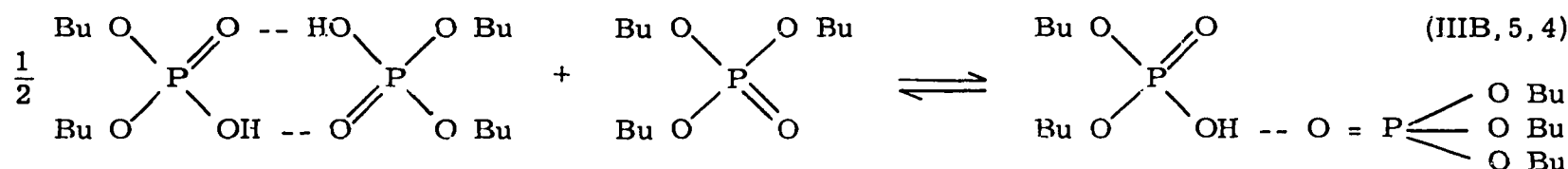
$[\text{T.B.P.}]$ et $[\text{H.D.B.P.}]$ concentrations molaires en phosphate tributylque et phosphate dibutylque.

Les courbes de densité optique réelles et théoriques sont portées sur le même graphique en vue de comparaison, (les courbes expérimentales en trait continu, les courbes théoriques en pointillés).

La loi d'additivité des densités optiques n'est pas suivie dans la région $1300 \text{ cm}^{-1} - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

Un maximum de densité optique de la courbe expérimentale est observé entre 1240 cm^{-1} et 1230 cm^{-1} dont la valeur est très supérieure à la valeur calculée, tandis que la densité optique expérimentale enregistrée entre 1300 cm^{-1} et 1260 cm^{-1} est inférieure à celle calculée par la formule (IIIB, 5, 3).

Une explication possible est l'association des phosphates tributylque et dibutylque suivant le schéma proposé par BAKER et BAES [81] dans le cas du phosphate di 2 éthyl-hexylique et de la phosphinone trioctylique qui se transpose dans notre étude en :



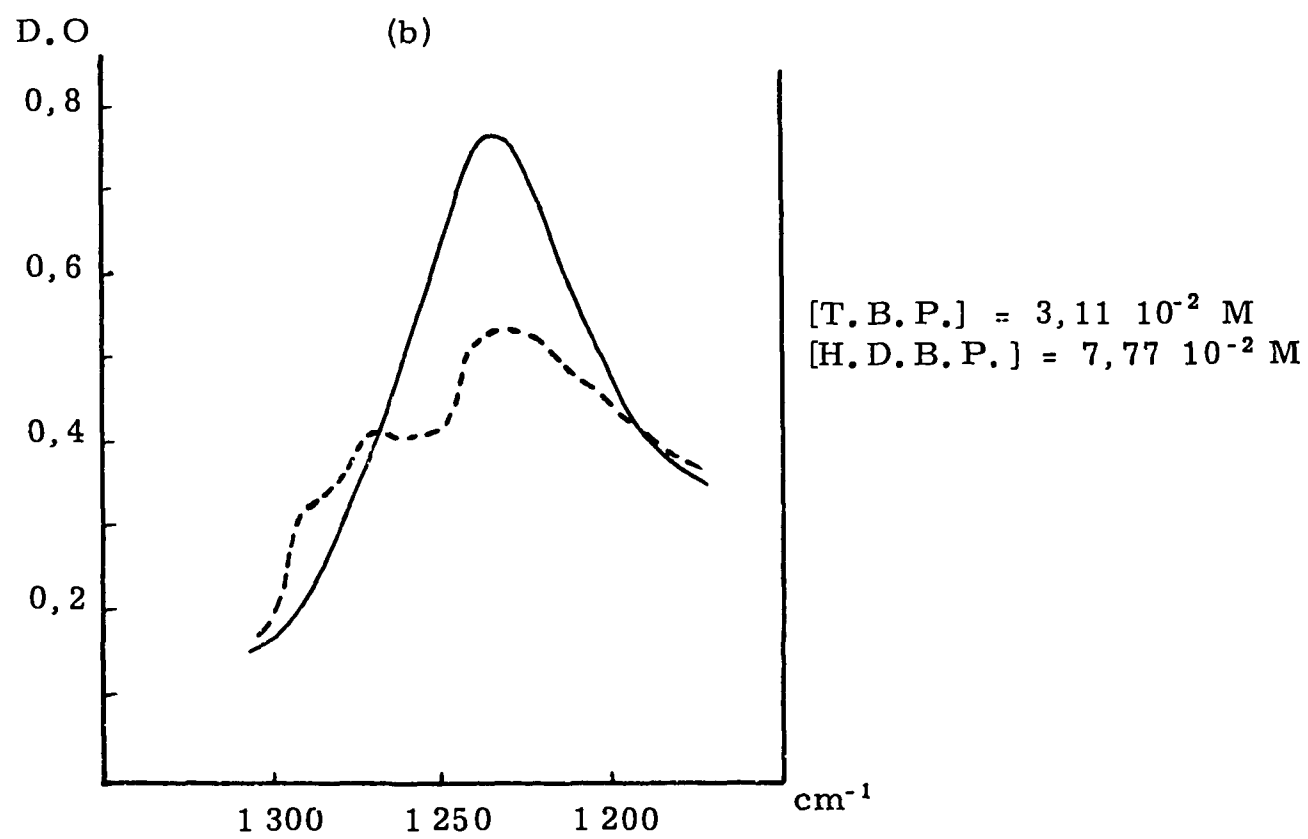
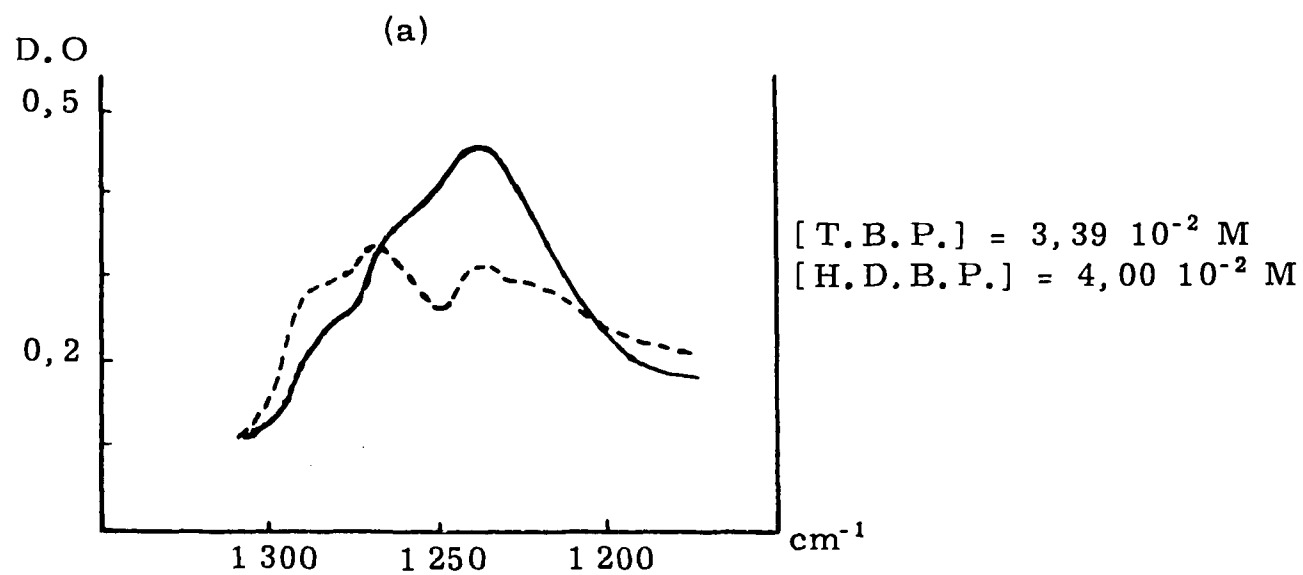
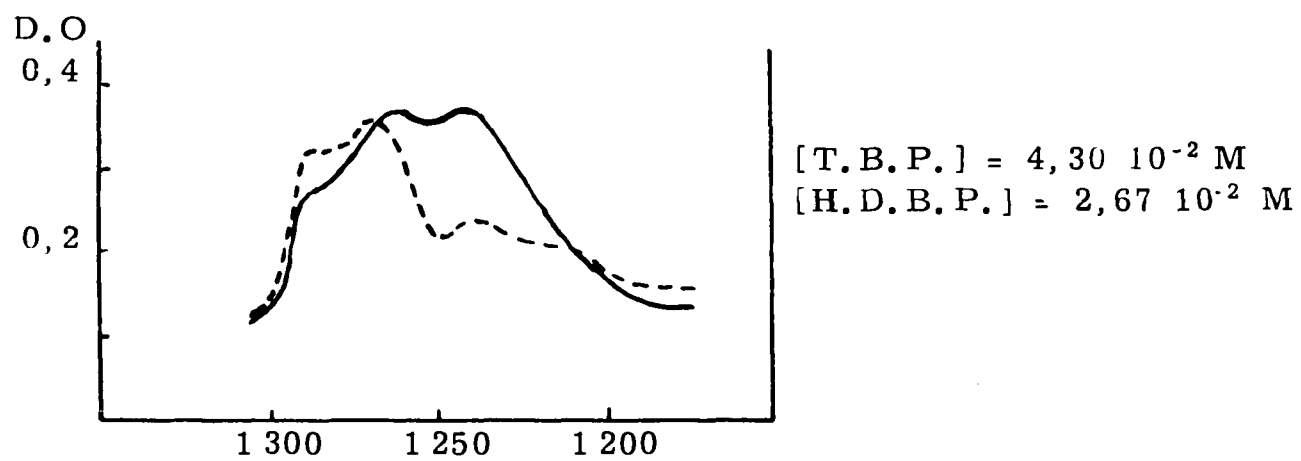
Cette configuration explique l'abaissement du nombre d'ondes d'absorption du vibreur $\text{P} = \text{O}$ du phosphate tributylque, dû au pont hydrogène établi avec l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle et l'augmentation du nombre d'ondes d'absorption du vibreur $\text{P} = \text{O}$ du phosphate dibutylque libéré au cours de l'association (la valeur du maximum 1240 cm^{-1} est à rapprocher de celle (1260 cm^{-1}) calculée au moyen de la relation de BELL (II, 2a, 4) mais cette configuration n'est pas la seule possible et la largeur des bandes d'absorption conduit à penser qu'il existe plusieurs modes d'association coexistant dans la solution).

Nous pouvons toutefois conclure que l'association moléculaire phosphate tributylque - phosphate dibutylque dans les diluants inertes, préexiste à l'introduction de sel d'uranyle. Dès lors, il est évident qu'on ne peut plus considérer les solvants comme indépendants. La synergie est une conséquence immédiate de cette remarque.

Tableau IIIB, 5, 1

Densités optiques de mélanges T.B.P. - H.D.B.P. dans CCl_4

Nombres d'ondes		1 310	1 300	1 290	1 280	1 270	1 260	1 250	1 240	1 230	1 220	1 210	1 200	1 190	1 170
1	$D_b (\times 10^3)$	15	12	14	18	25	35	30	27	28	30	23	20	17	15
2	$[\text{TBP}] = 0,0582 \cdot 10^3 \text{D}$	107	161	370	366	392	270	130	110	60	50	42	40	38	57
3	(2) - (1)	92	149	356	348	367	235	100	83	32	20	19	20	21	42
4	$1.\epsilon_{\text{TBP}} = (3)/5,82$	15,8	25,6	61,2	59,8	63,1	40,4	17,2	14,2	5,5	3,4	3,3	3,4	3,6	7,2
5	$[\text{HDBP}] = 0,0530 \cdot 10^3 \text{D}$	81	82	91	124	155	206	257	337	363	360	332	300	278	247
6	(5) - (1)	66	70	77	106	130	171	227	310	335	330	309	280	261	232
7	$1.\epsilon_{\text{HDBP}} = (6)/5,30$	12,5	13,2	14,5	20,0	24,6	32,3	42,9	59,3	63,3	62,4	58,3	52,9	49,2	43,8
8	$4,30 \times (4)$	68	110	263	258	272	173	74	61	24	15	14	15	16	32
9	$2,67 \times (7)$	33	35	39	53	65	86	115	158	169	166	156	141	131	117
10	(8) + (9) + (1)	116	147	316	329	362	294	219	247	221	211	203	176	164	164
11	val. exp. ($\times 10^3$)	110	132	252	290	355	370	358	370	325	270	210	170	145	139
12	$3,39 \times (4)$	53	87	207	203	214	137	58	48	19	11	11	11	12	24
13	$4,00 \times (7)$	50	53	58	80	98	129	172	237	253	250	233	212	197	175
14	(12) + (13) + (1)	118	162	279	301	337	301	260	312	300	291	267	243	226	214
15	val. exp. ($\times 10^3$)	110	130	207	258	323	378	420	457	430	360	282	236	200	182
16	$3,11 \times (4)$	49	80	190	186	196	125	53	43	17	11	10	11	11	22
17	$7,77 \times (7)$	97	102	113	155	191	251	340	460	492	485	453	410	382	340
18	(16) + (17) + (1)	161	194	317	359	412	411	423	530	537	526	486	451	410	377
19	val. exp. ($\times 10^3$)	153	173	233	310	420	518	630	760	760	680	562	480	415	362



(c)

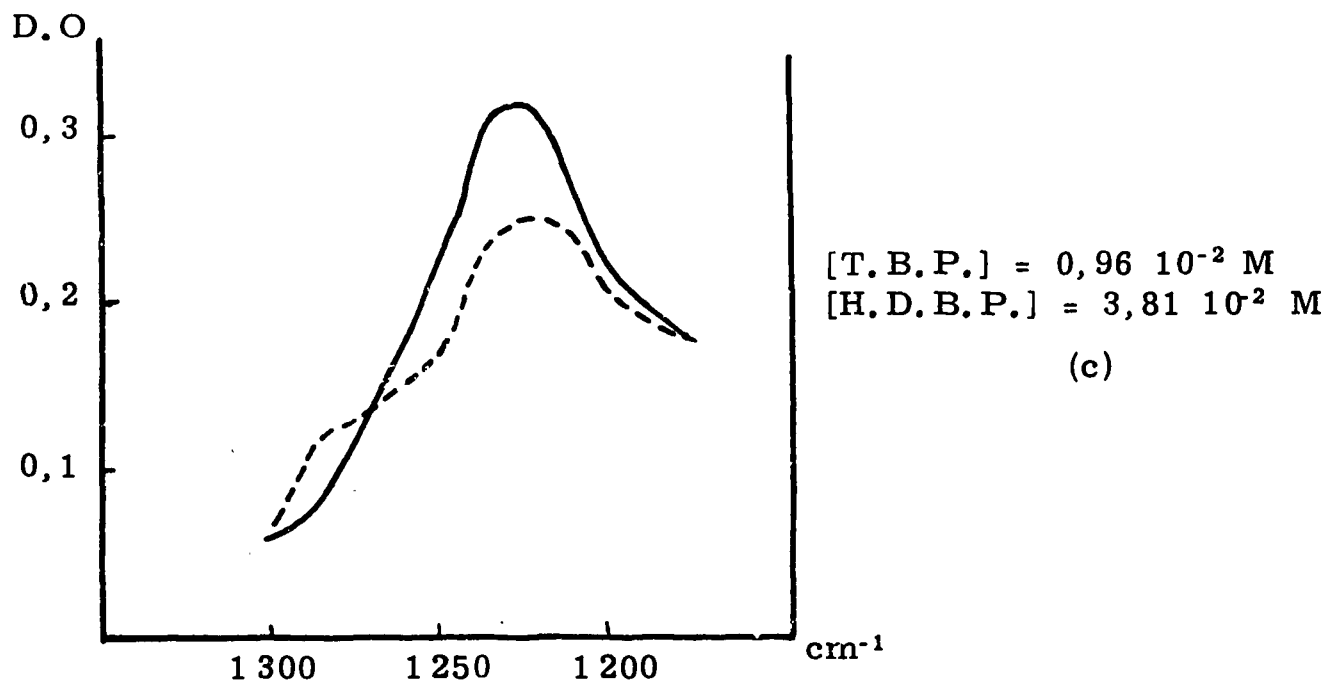
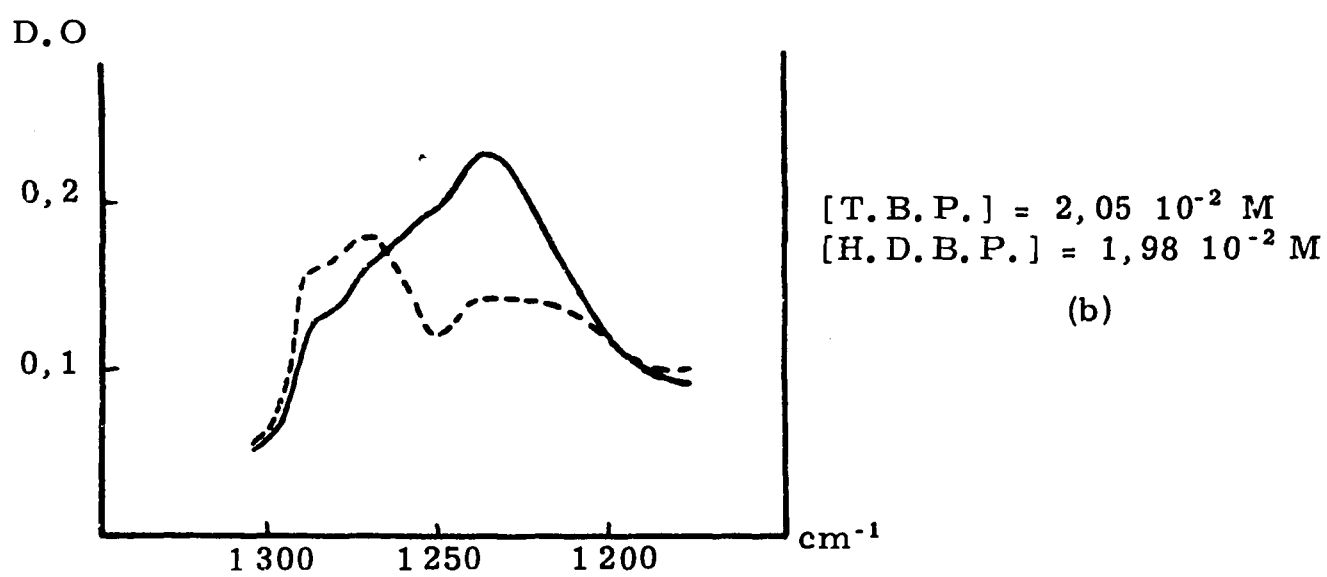
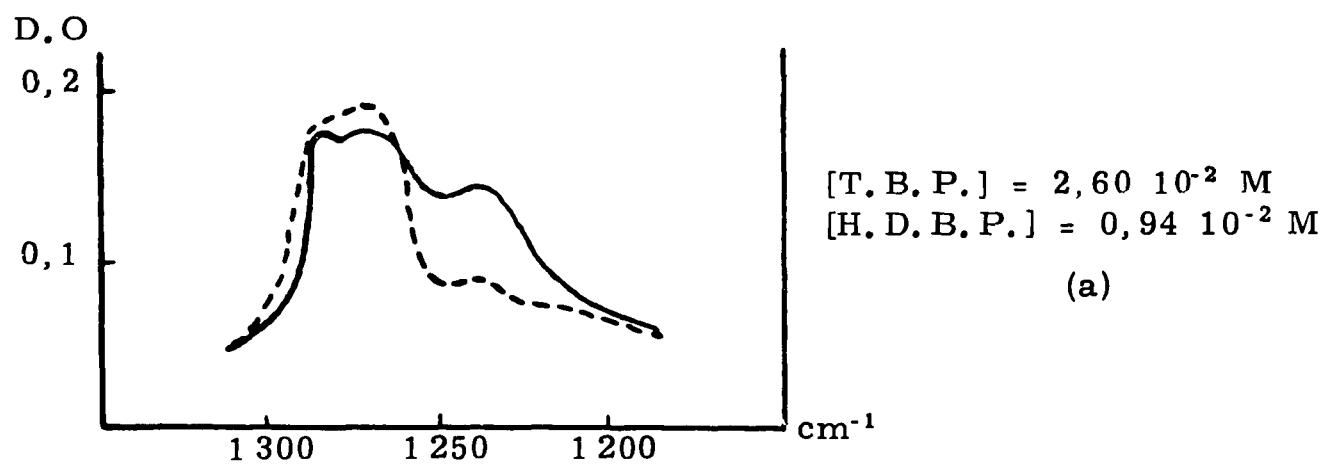
D.O. : densité optique

Fig. IIIB,5,1 (a, b, c) - Mélange T.B.P./H.D.B.P. dans le tétrachlorure de carbone.

Tableau IIIB, 5, 2

Densités optiques de mélanges T.B.P. - H.D.B.P. dans CS₂

Nombres d'ondes		1 310	1 300	1 290	1 280	1 270	1 260	1 250	1 240	1 230	1 220	1 210	1 200	1 170
1	$D_b (\times 10^3)$	5	3	4	6	6	7	7	6	5	3	6	8	9
2	$[TBP] = 0,0385 \cdot 10^3 D$	53	89	240	250	250	162	70	59	31	20	20	20	32
3	(2) - (1)	48	86	236	244	244	155	63	53	26	17	14	12	23
4	$1.\epsilon_{TBP} = (3)/3,85$	12,5	22,3	61,4	63,4	63,4	40,3	16,3	13,7	6,7	4,4	3,6	3,1	6,0
5	$[HDBP] = 0,0541 \cdot 10^3 D$	58	63	68	91	126	161	214	296	341	349	331	282	230
6	(5) - (1)	53	60	64	85	121	154	207	290	336	346	325	274	221
7	$1.\epsilon_{HDBP} = (6)/5,41$	9,8	11,0	11,8	15,7	22,3	28,4	38,2	53,5	62,0	63,7	59,8	50,6	40,9
8	$2,60 \times (4)$	32	58	159	165	165	105	42	35	17	11	9	7	12
9	$0,94 \times (7)$	9	10	11	15	21	27	36	50	58	60	56	47	38
10	(8) + (9) + (1)	46	71	174	186	192	139	85	91	80	74	71	62	59
11	val. exp. ($\times 10^3$)	46	64	140	168	178	165	138	140	128	102	77	65	53
12	$2,05 \times (4)$	25	46	125	130	130	83	33	28	14	9	7	6	12
13	$1,98 \times (7)$	19	22	23	31	44	56	76	106	123	126	119	100	81
14	(12) + (13) + (1)	49	71	152	167	180	146	116	140	142	138	132	114	102
15	val. exp. ($\times 10^3$)	46	60	103	136	162	182	198	222	220	190	150	120	90
16	$0,96 \times (4)$	12	21	59	61	61	39	16	13	6	4	3	3	6
17	$3,81 \times (7)$	37	42	45	60	85	108	145	204	236	242	228	193	156
18	(16) + (17) + (1)	54	66	108	127	152	154	168	223	247	249	237	204	171
19	val. exp. ($\times 10^3$)	52	64	73	101	138	179	230	294	315	307	260	218	172



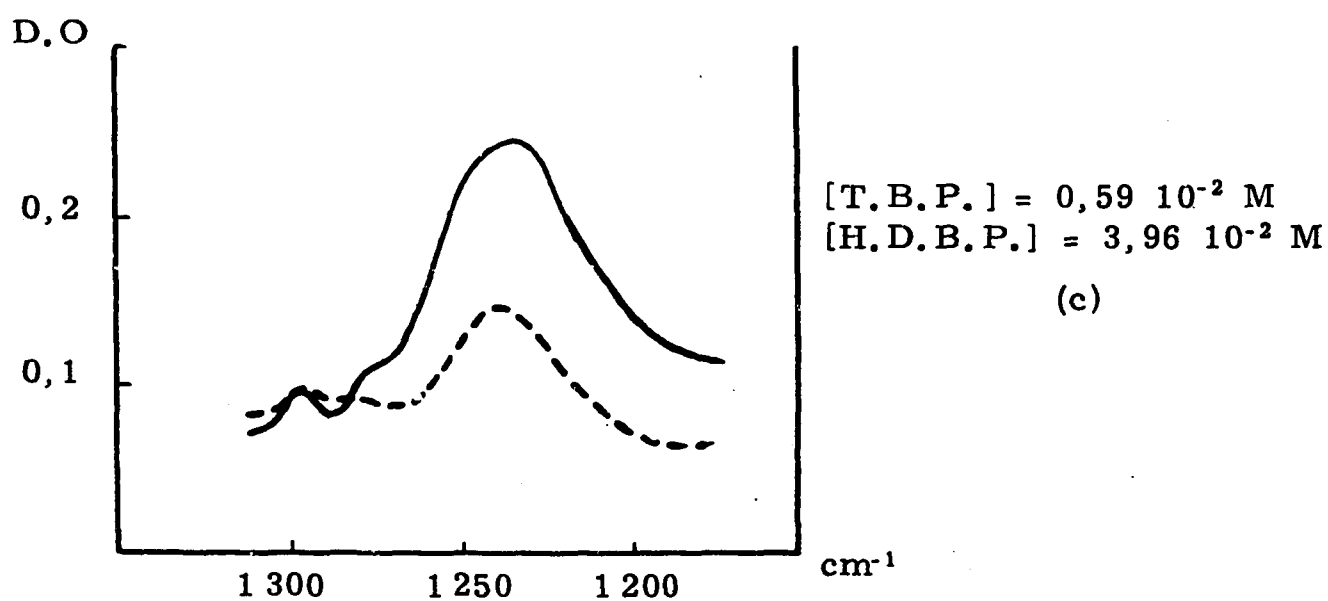
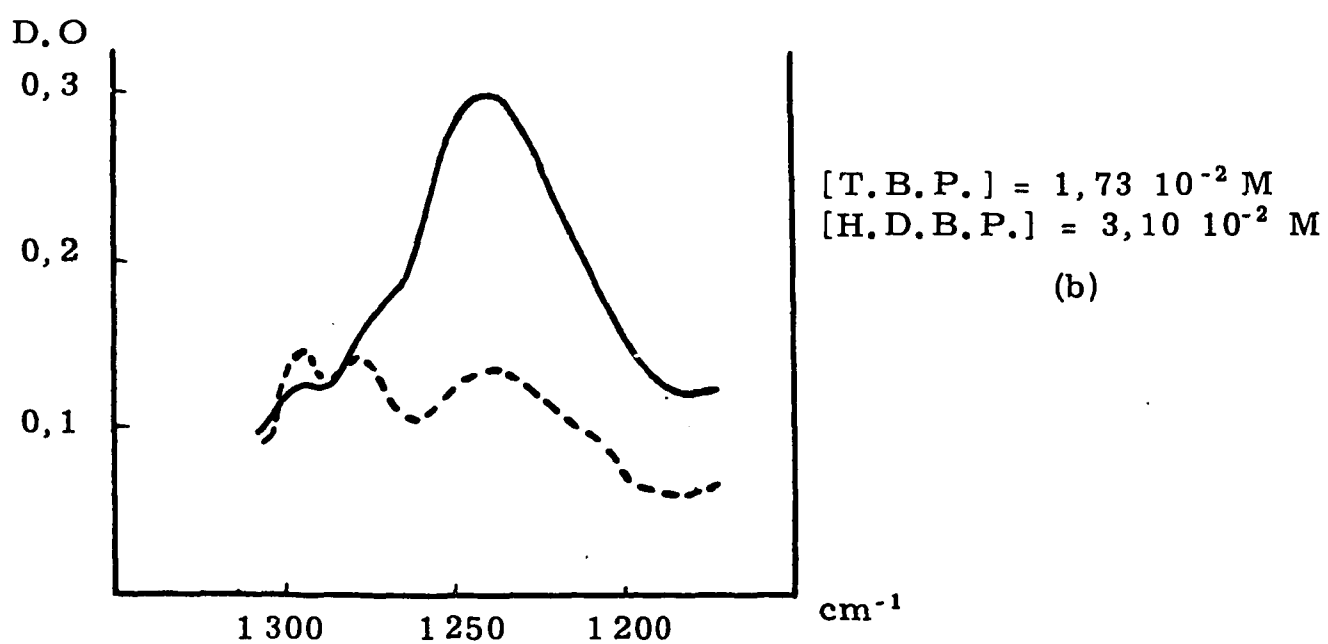
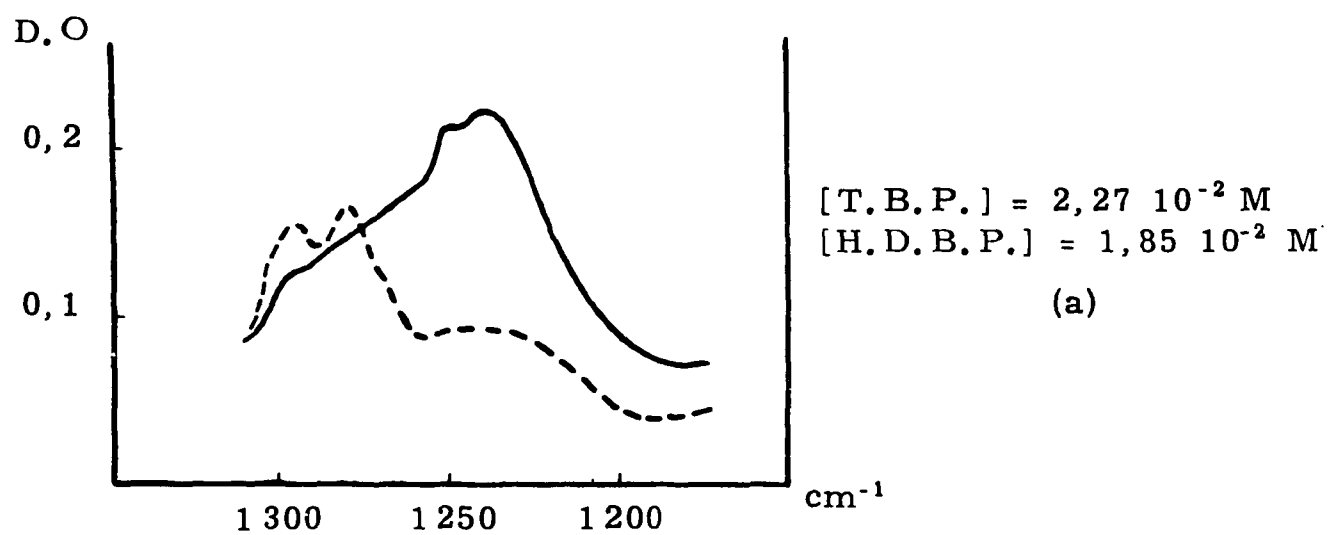
D.O. : densité optique

Fig. IIIB,5,2 (a, b, c) - Mélange T.B.P./H.D.B.P. dans le sulfure de carbone.

Tableau IIIB, 5, 3

Densités optiques de mélanges T.B.P. - H.D.B.P. dans l'hexane

Nombres d'ondes		1 310	1 300	1 290	1 280	1 270	1 260	1 250	1 240	1 230	1 220	1 210	1 200	1 190	1 170
1	$D_b (\times 10^3)$	34	40	36	19	13	14	22	10	13	16	4	2	0	0
2	$[TBP] = 0,0366 \cdot 10^3 D$	113	200	186	227	147	82	61	50	34	26	15	10	9	27
3	(2) - (1)	79	160	150	208	134	68	39	40	21	10	11	8	9	27
4	$1. \epsilon_{TBP} = (3)/3,66$	21,6	43,8	41,0	57,0	36,6	18,6	10,7	11,0	5,7	2,7	3,0	2,2	2,5	7,4
5	$[HDBP] = 0,0509 \cdot 10^3 D$	62	70	73	68	77	104	152	178	183	166	130	102	89	82
6	(5) - (1)	28	30	37	49	64	90	130	168	170	150	126	100	89	82
7	$1. \epsilon_{HDBP} = (6)/5,09$	5,5	5,9	7,3	9,6	12,6	17,7	25,6	33,0	33,4	29,6	24,8	19,6	17,5	16,1
8	$2,27 \times (4)$	49	99	93	129	83	42	24	25	13	6	7	5	6	17
9	$1,85 \times (7)$	10	11	13	18	23	33	47	61	62	54	46	36	32	30
10	(8) + (9) + (1)	93	150	142	166	119	89	93	96	88	76	57	43	38	47
11	val. exp. ($\times 10^3$)	81	113	128	149	163	178	213	222	205	165	118	90	77	74
12	$1,73 \times (4)$	37	76	71	99	63	32	18	19	10	5	5	4	4	13
13	$3,10 \times (7)$	17	18	23	30	39	55	80	102	104	92	77	61	54	50
14	(12) + (13) + (1)	88	134	130	148	115	101	120	131	127	113	86	67	58	63
15	val. exp. ($\times 10^3$)	93	117	119	149	172	220	280	297	280	230	180	150	124	117
16	$0,59 \times (4)$	13	26	24	34	22	11	6	6	3	2	2	1	1	4
17	$3,96 \times (7)$	22	23	29	38	50	70	101	130	130	117	98	78	69	64
18	(16) + (17) + (1)	69	89	89	91	85	95	129	146	146	135	105	81	70	68
19	val. exp. ($\times 10^3$)	80	88	83	94	114	152	208	237	238	210	168	136	120	109



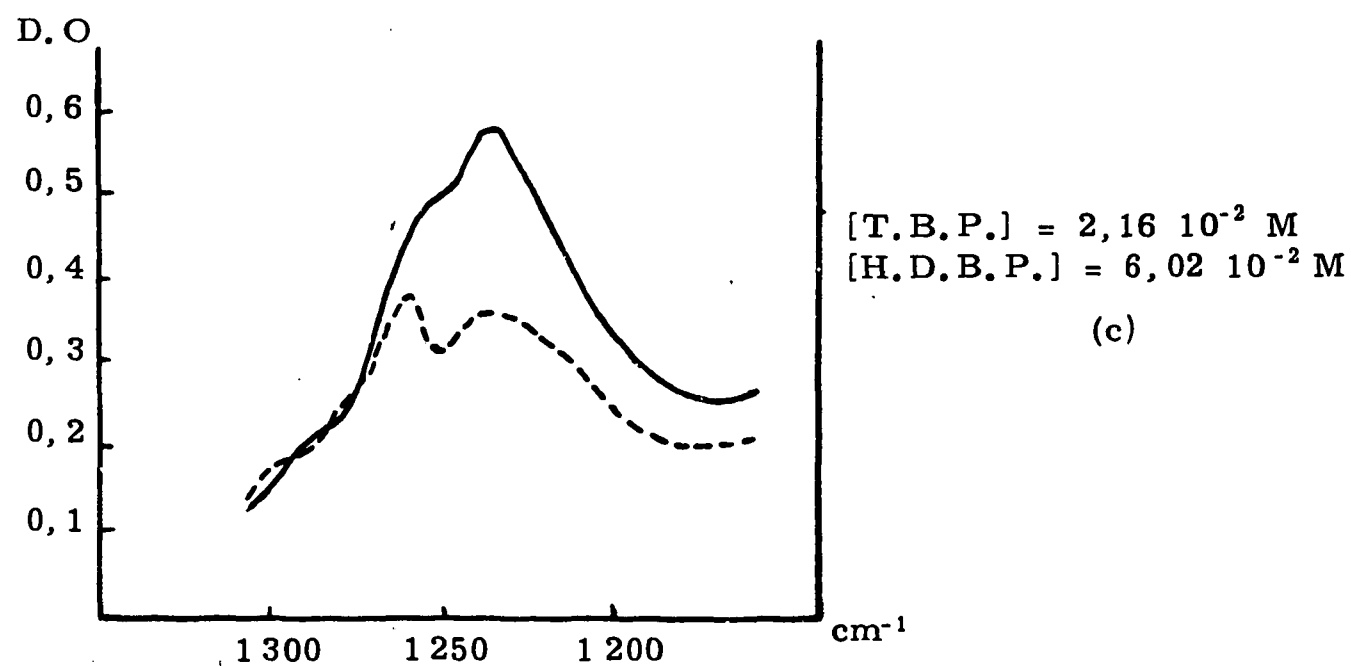
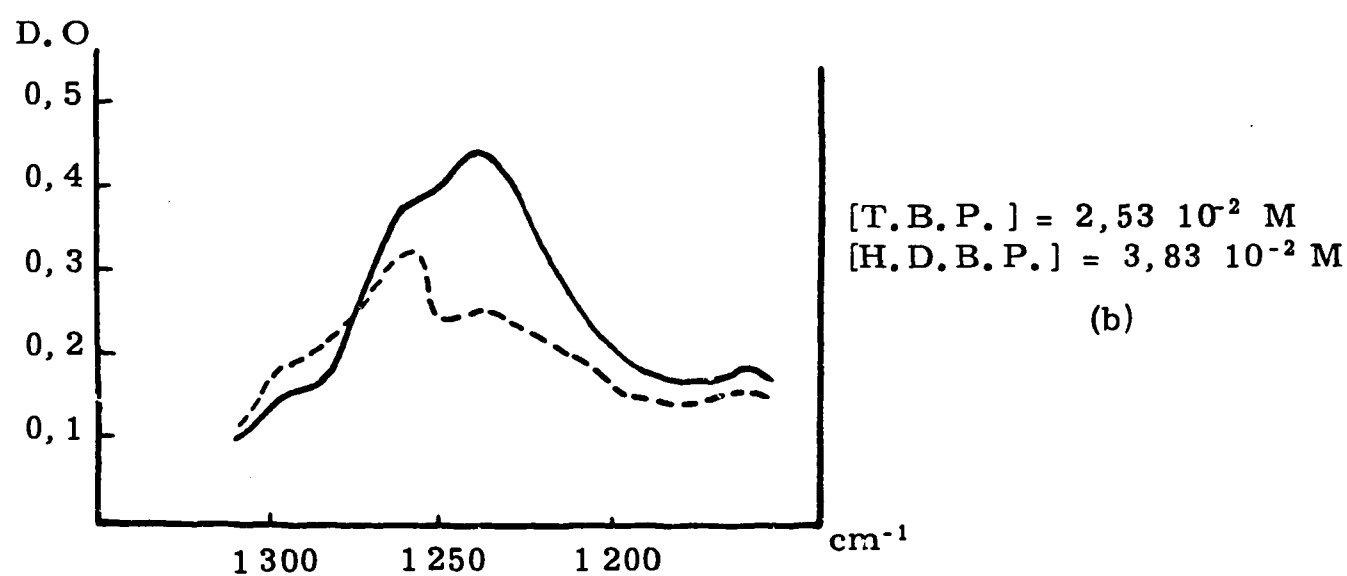
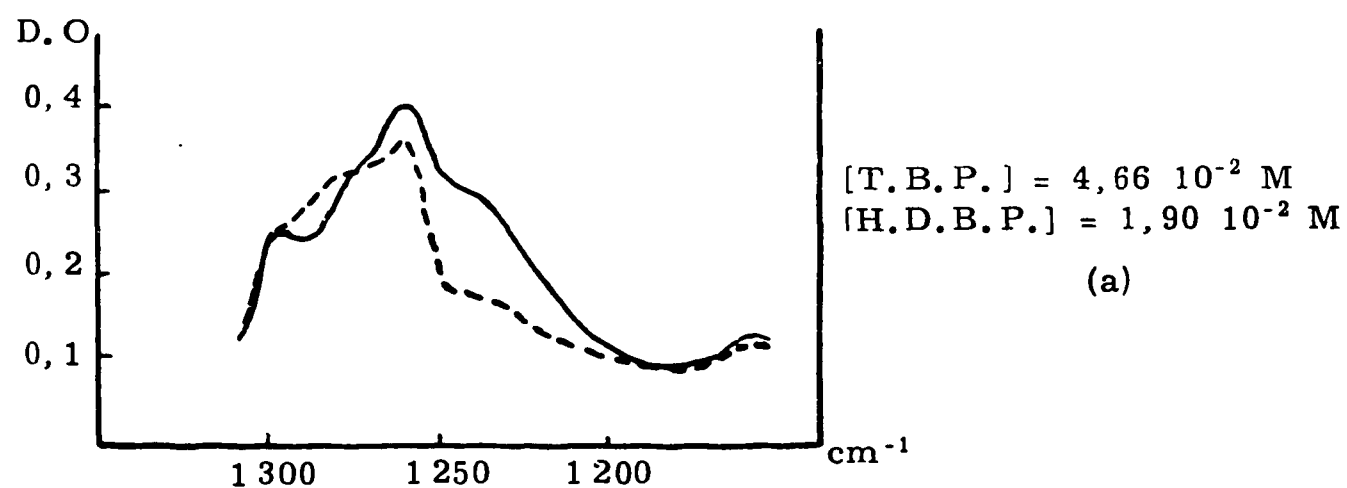
D.O. : densité optique

Fig. IIIB, 5, 3 (a, b, c) - Mélange T.B.P./H.D.B.P. dans l'hexane.

Tableau IIIB, 5, 4

Densités optiques de mélanges T.B.P. - H.D.B.P. dans le cyclohexane

Nombres d'ondes		1 310	1 300	1 290	1 280	1 270	1 260	1 250	1 240	1 230	1 220	1 210	1 200	1 170	1 150
1	$D_b (\times 10^3)$	35	35	40	50	65	90	60	40	28	21	17	12	12	16
2	$[TBP] = 0,0520 \cdot 10^3 D$	128	243	282	312	321	330	124	97	58	41	37	31	47	69
3	(2) -- (1)	93	208	242	262	256	240	64	57	30	20	20	19	35	53
4	$1. \epsilon_{TBP} = (3)/5,20$	17,9	40,0	46,5	50,4	49,2	46,1	12,3	11,0	5,9	3,8	3,8	3,7	6,6	10,2
5	$[HDBP] = 0,0649 \cdot 10^3 D$	90	97	110	142	212	300	297	350	372	347	310	268	210	198
6	(5) -- (1)	55	62	70	92	147	210	237	310	344	326	293	256	198	182
7	$1. \epsilon_{HDBP} = (6)/6,49$	8,5	9,5	10,8	14,2	22,6	32,4	36,6	47,8	53,1	50,2	45,2	39,4	30,6	28,0
8	$4,66 \times (4)$	83	186	217	235	229	215	57	51	27	18	18	17	31	48
9	$1,90 \times (7)$	16	18	20	27	43	62	70	91	101	95	85	75	57	53
10	(8) + (9) + (1)	118	239	277	312	337	367	187	182	156	134	120	104	100	117
11	val. exp. ($\times 10^3$)	125	208	245	300	350	410	322	300	253	192	148	115	102	116
12	$2,53 \times (4)$	45	101	117	127	124	117	31	28	15	10	10	9	17	26
13	$3,83 \times (7)$	32	36	41	53	87	124	140	183	203	192	173	151	117	107
14	(12) + (13) + (1)	112	172	198	230	276	331	231	251	246	223	200	172	146	149
15	val. exp. ($\times 10^3$)	104	132	152	212	289	382	410	439	416	332	267	220	169	168
16	$2,16 \times (4)$	39	86	100	109	106	100	27	24	12	8	8	8	14	22
17	$6,02 \times (7)$	51	57	65	85	136	195	220	288	320	302	272	237	184	169
18	(16) + (17) + (1)	125	178	205	244	307	385	307	352	360	331	297	257	210	207
19	val. exp. ($\times 10^3$)	121	142	216	240	329	440	502	572	570	490	410	340	260	250



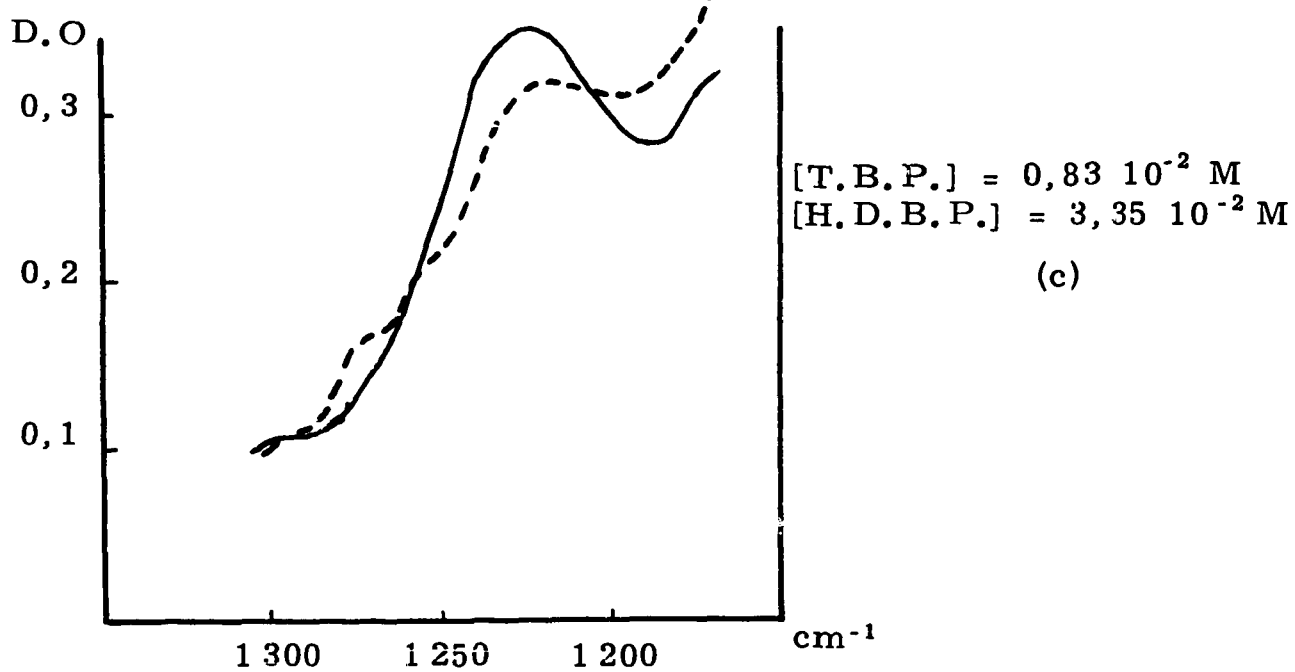
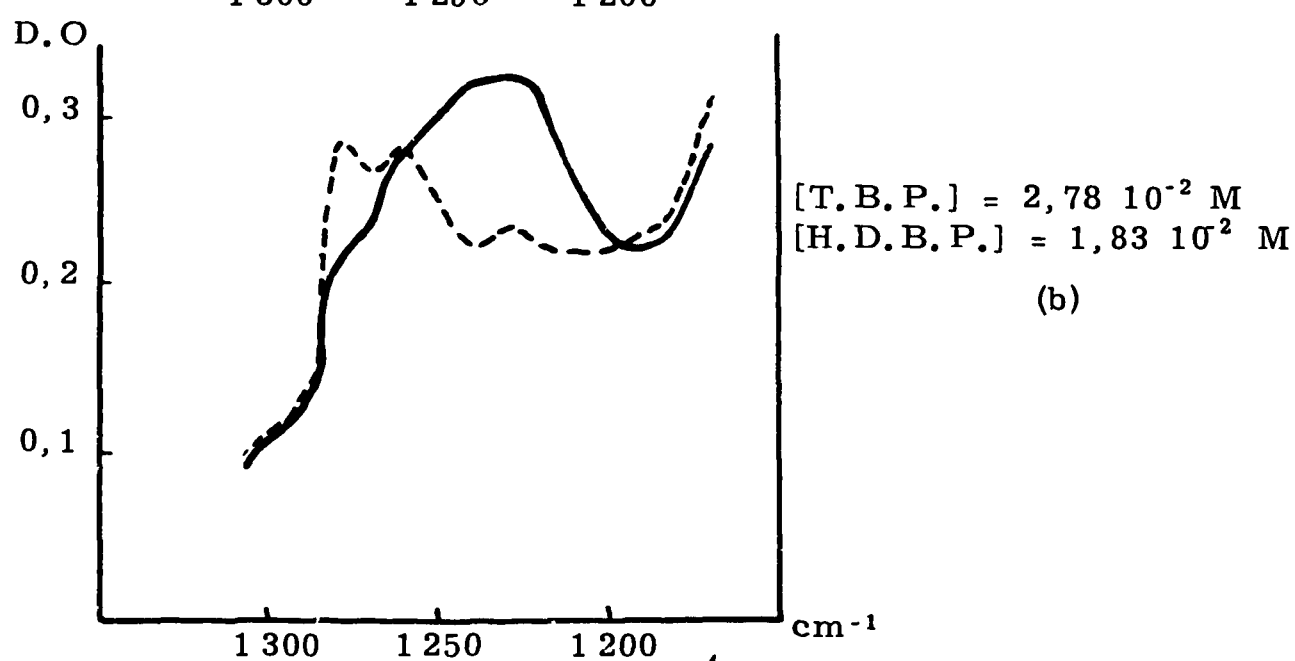
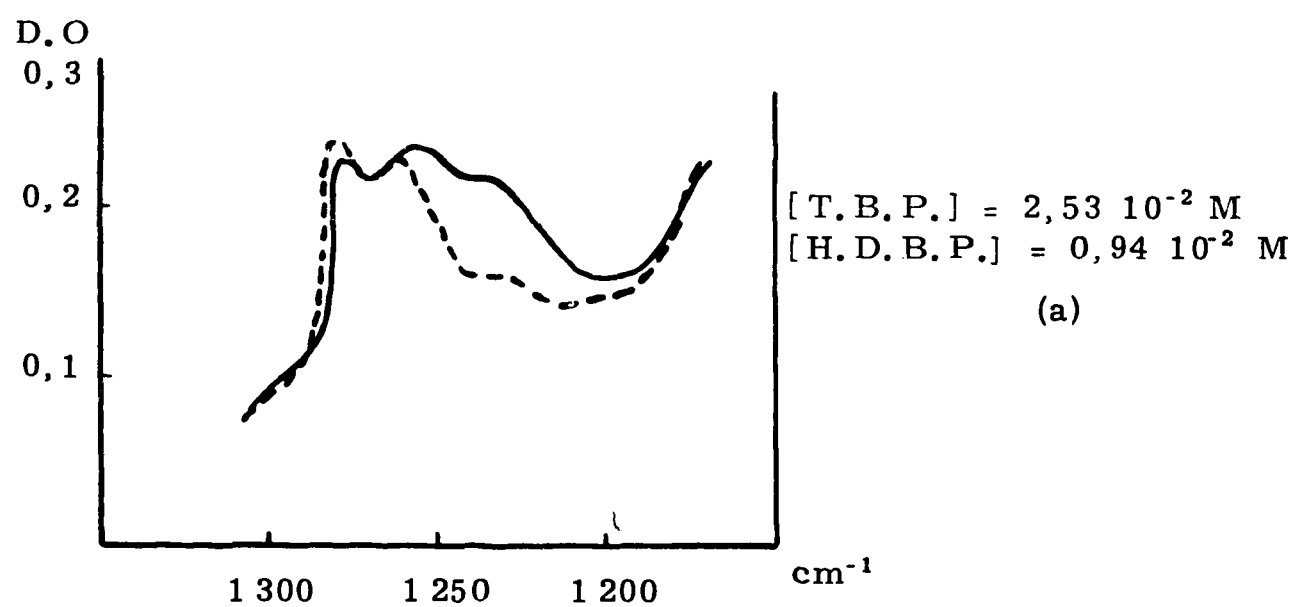
D.O : densité optique

Fig. IIIB, 5, 4 (a, b, c) - Mélange T.B.P./H.D.B.P. dans le cyclohexane.

Tableau IIIB, 5, 5

Densités optiques de mélanges T.B.P. - H.D.B.P. dans le benzène

Nombres d'ondes	1 310	1 300	1 290	1 280	1 270	1 260	1 250	1 240	1 230	1 220	1 210	1 200	1 190	1 170
1 $D_b (\times 10^3)$	26	26	26	26	26	27	38	40	40	39	40	42	53	70
2 $[TBP] = 0,0294 \cdot 10^3 D$	63	83	100	260	225	228	170	111	100	78	73	79	93	170
3 (2) - (1)	37	57	74	234	199	201	132	71	60	39	33	37	40	100
4 $1. \epsilon_{TBP} = (3)/2,94$	12,6	19,4	25,2	79,6	67,7	68,5	44,9	24,2	20,4	13,3	11,2	12,6	13,6	34
5 $[HDBP] = 0,0485 \cdot 10^3 D$	107	122	122	128	156	200	257	341	409	430	430	423	420	495
6 (5) - (1)	81	96	96	102	130	173	210	301	369	391	390	381	367	425
7 $1. \epsilon_{HDBP} = (6)/4,85$	16,7	19,8	19,8	21,0	26,8	35,6	45,2	62,0	76,1	80,6	80,5	78,5	75,7	87,6
8 $2,53 \times (4)$	32	49	64	202	171	173	117	61	52	34	28	32	34	86
9 $0,94 \times (7)$	16	19	19	20	25	33	43	58	71	76	76	74	71	82
10 (8) + (9) + (1)	74	94	109	248	222	233	198	159	163	149	144	148	158	238
11 val. exp. ($\times 10^3$)	78	98	111	231	219	240	237	220	218	188	169	161	163	230
12 $2,78 \times (4)$	35	53	70	221	188	190	125	67	57	37	31	35	38	94
13 $1,83 \times (7)$	31	36	36	38	49	65	83	113	139	147	147	144	138	160
14 (12) + (13) + (1)	92	115	132	285	263	282	246	220	236	223	218	221	229	324
15 val. exp. ($\times 10^3$)	89	106	126	220	240	282	300	320	326	308	260	236	220	288
16 $0,83 \times (4)$	10	16	21	65	56	57	37	20	17	11	9	10	11	28
17 $3,35 \times (7)$	56	66	66	70	89	119	151	208	255	270	270	263	254	293
18 (16) + (17) + (1)	92	108	113	161	171	203	226	268	312	320	319	315	318	391
19 val. exp. ($\times 10^3$)	92	106	106	122	150	195	250	320	350	350	325	298	280	330



D.O : densité optique

Fig. IIIB,5,5 (a, b, c) - Mélange T.B.P./H.D.B.P. dans le benzène.

6 - Extraction de sels d'uranyle par un mélange de phosphates butyliques

a) Nitrate d'uranyle

Nous avons tenté de réaliser l'extraction d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle par un mélange de solvants : phosphates tributylque et dibutylque, dilué dans le tétrachlorure de carbone.

La solution aqueuse était 0,5 M en nitrate d'uranyle.

Les concentrations des solvants organiques étaient environ $5 \cdot 10^{-2}$ M dans le diluant (tétrachlorure de carbone). Lorsque la phase aqueuse n'est pas acidifiée, il se forme un précipité jaune clair en phase aqueuse (lequel sera examiné dans le paragraphe IIIB, 8).

L'acidification de la phase aqueuse ($\text{HNO}_3 = 2 \text{ N}$) empêche la formation du précipité.

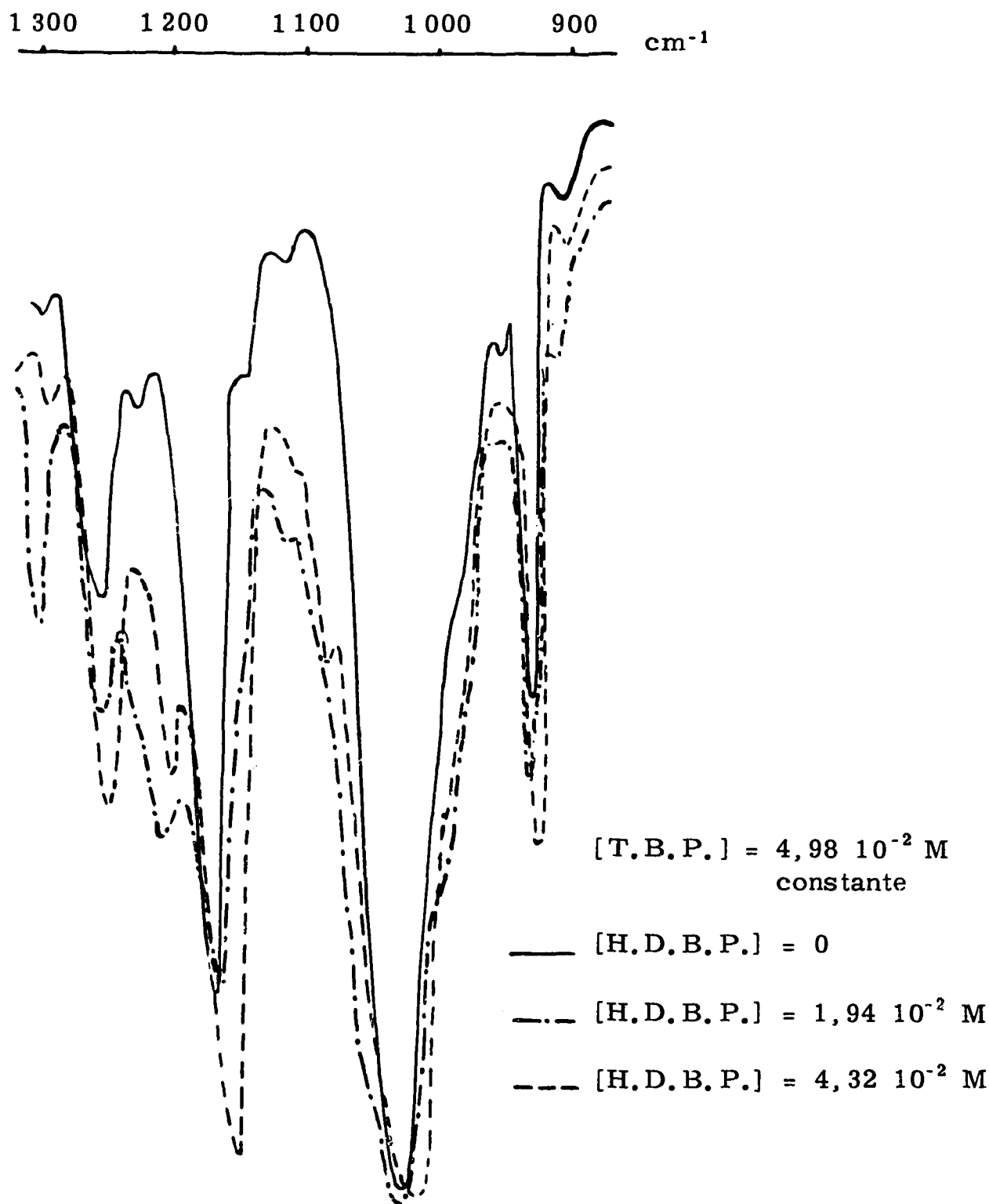


Fig. IIIB,6,1 - Extraction de nitrate d'uranyle par un mélange T.B.P. + H.D.B.P.

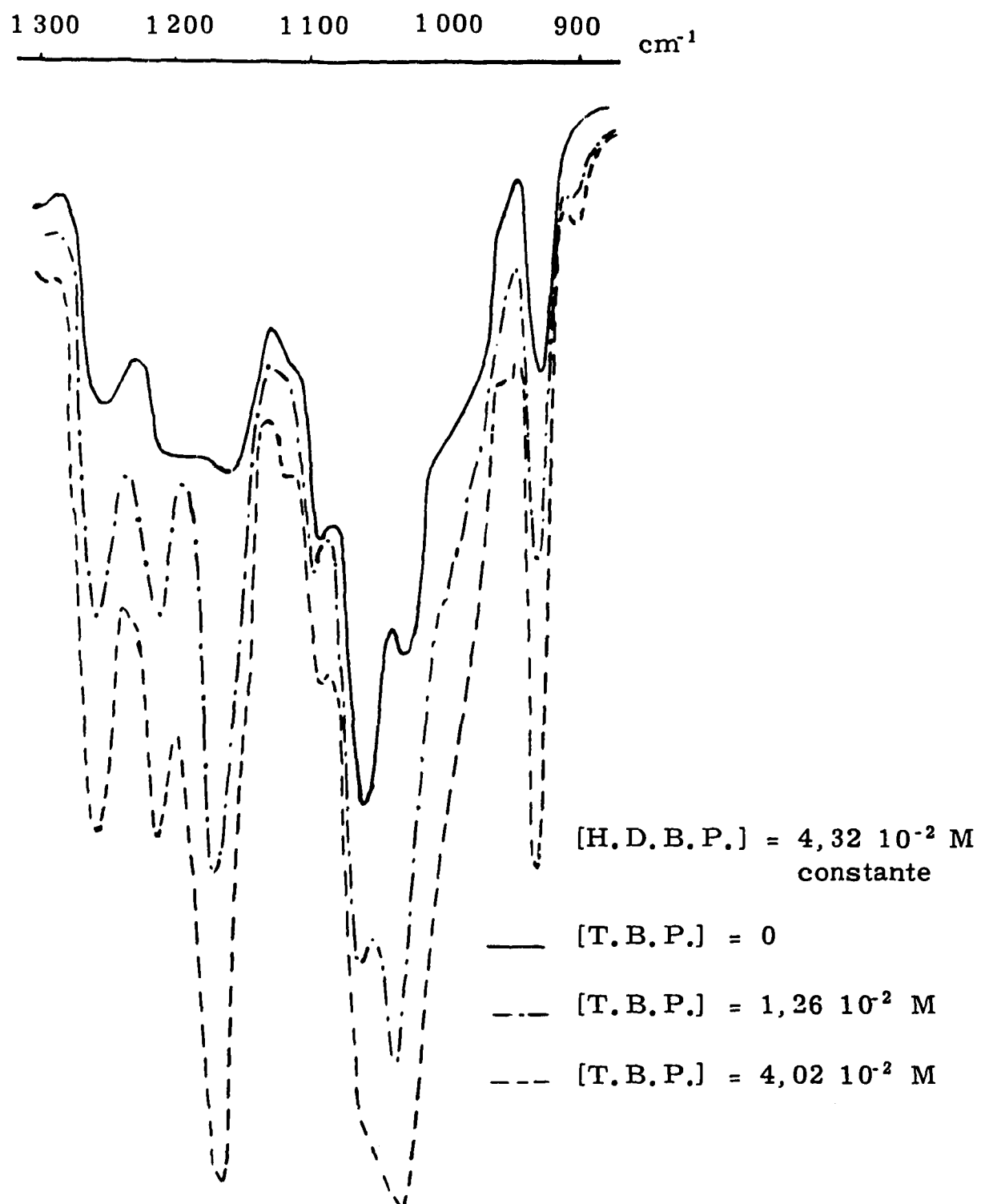


Fig. IIIB,6,2 - Extraction du nitrate d'uranyle par un mélange T.B.P. + H.D.B.P.

Les spectres d'absorption infrarouge des solutions organiques ont été enregistrés. Les bandes intéressantes sont observées aux nombres d'ondes :

$1528 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique NO_2 .

$1260 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique NO_2 .

$1214 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

$1167 \text{ cm}^{-1} \pm 4 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence $\text{P} = \text{O}$ (le vibreur étant lié aux molécules du soluté).

$933 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique UO_2 .

On constate le phénomène suivant :

A concentration en phosphate tributylque constante, la quantité de nitrate d'uranyle (repérée

1 300 1 200 1 100 1 000 900 cm^{-1}



$[\text{T.B.P.}] = 4,98 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
constante

— $[\text{H.D.B.P.}] = 0$

.-.- $[\text{H.D.B.P.}] = 1,94 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

--- $[\text{H.D.B.P.}] = 5,22 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Fig. IIIB,6,3 - Extraction du chlorure d'uranyle par un mélange T.B.P. + H.D.B.P.

par l'intensité des bandes à 1528 cm^{-1} et à 933 cm^{-1}) extraite en phase organique croît avec la concentration en phosphate dibutylique (fig. IIIB,6,1).

A concentration en phosphate dibutylique constante, la quantité de nitrate d'uranyle extraite en phase organique croît avec la concentration en phosphate tributylque (fig. IIIB,6,2).

L'intensité de la bande à $1167\text{ cm}^{-1} \pm 4\text{ cm}^{-1}$ augmente avec la quantité de nitrate d'uranyle extraite. Nous pensons qu'elle doit être attribuée à la vibration du groupement $\text{P}=\text{O}$ perturbée par une interaction impliquant l'atome d'uranium. Le fait que l'on ne trouve qu'une seule bande d'absorption à la place de celles à 1194 cm^{-1} et à 1160 cm^{-1} dans le cas de chacun des phosphates purs semble indiquer qu'il n'apparaît pas les deux complexes rencontrés avec les phosphates purs, mais un complexe englobant les deux phosphates et le sel d'uranyle et dans lequel tous les vibreurs $\text{P}=\text{O}$ associés à l'uranium ont la même énergie.

La bande à 1213 cm^{-1} peut être attribuée aux vibreurs $\text{P}=\text{O}$ du phosphate dibutylique non associés, ou à l'association du phosphate tributylque et de l'acide nitrique (hypothèse soutenue par la présence des bandes caractéristiques faibles à $1647\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$, $1304\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, $950\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$).

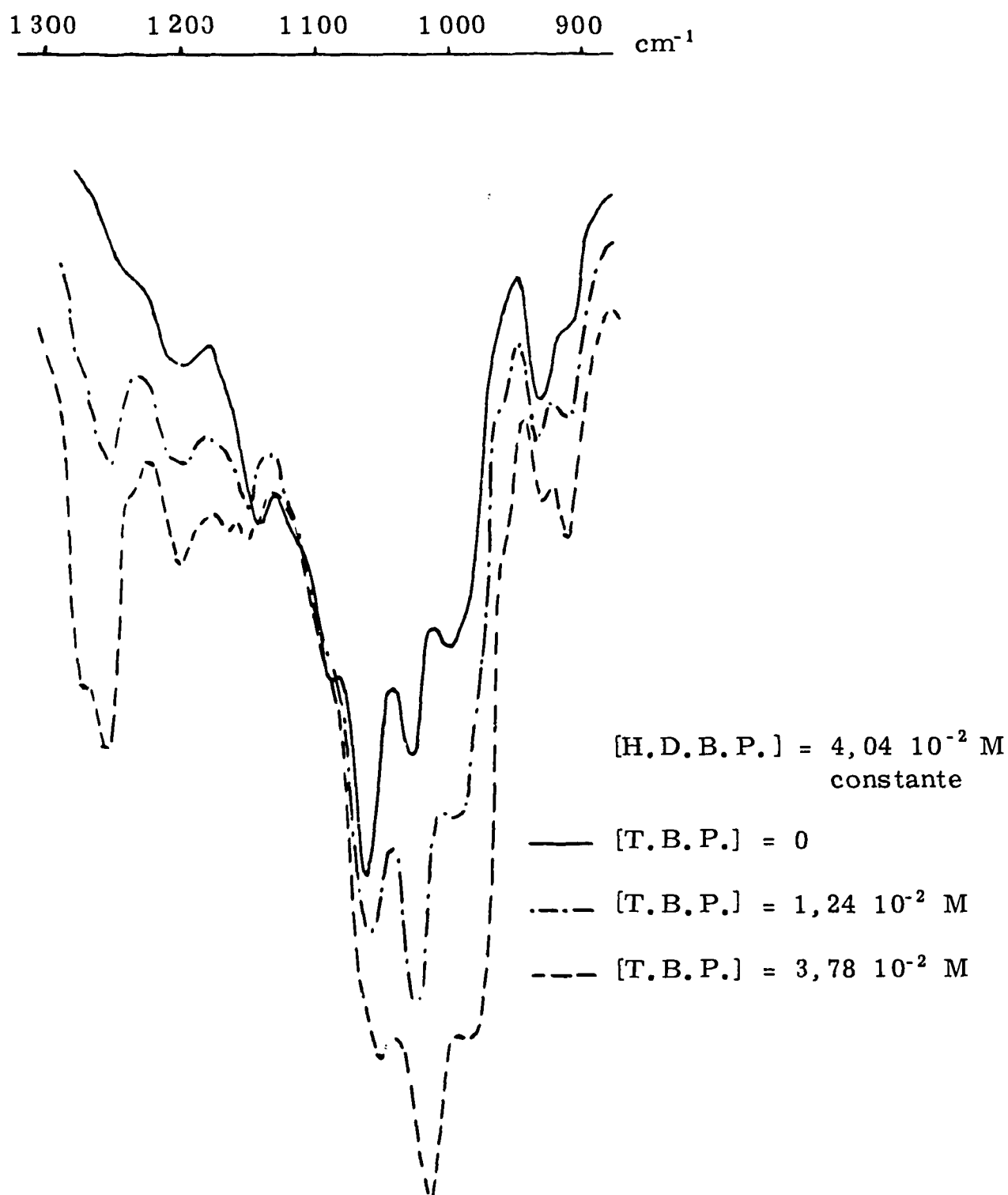


Fig. IIIB,6,4 - Extraction du chlorure d'uranyle par un mélange T. B. P. + H. D. B. P.

On note une bande faible à $1\,095\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres de solutions contenant du phosphate dibutylique.

L'interprétation de ces spectres est très délicate car le système organique est constitué par les corps suivants : tétrachlorure de carbone, phosphate tributylque, phosphate dibutylique, nitrate d'uranyle, acide nitrique, eau, sans parler des complexes pouvant se former entre ces différents corps.

Nous avons songé à remplacer l'anion nitrate par un anion moins riche en bandes d'absorption infrarouge. Le chlorure qui avait fourni de bons résultats avec les phosphates butyliques purs a de nouveau été employé.

b) Chlorure d'uranyle

La solution aqueuse était 0,5 M en chlorure d'uranyle acidifiée (2 N) par l'acide chlorhydrique. La solution organique contenait environ $5 \cdot 10^{-2}$ M en phosphate butylique.

A concentration en phosphate tributylque constante, la quantité d'uranium extraite (grossièrement proportionnelle à l'intensité de la bande d'absorption à $930\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$) croît avec la concentration en phosphate dibutylique. L'extraction est imperceptible lorsqu'il n'y a pas de phosphate dibutylique (fig. IIIB, 6, 3).

Conjointement au développement de la bande à 930 cm^{-1} , une bande à $1\,199\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ traduit la présence de vibrateurs $\text{P} = \text{O}$ du phosphate dibutylique perturbés par l'uranium, tandis que le doublet du phosphate tributylque ne subit aucune modification, en nombres d'ondes ou en intensité.

A concentration en phosphate dibutylique constante, la quantité d'uranium extraite (figurée par l'intensité de la bande à 930 cm^{-1}) reste sensiblement constante lorsque la concentration en phosphate tributylque croît ; l'intensité de la bande à $1\,200\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ reste elle aussi constante. L'addition spectroscopique est une simple addition des bandes de phosphate tributylque non déplacées (fig. IIIB, 6, 4).

Dans le cas du chlorure, tout se passe comme si le seul agent d'extraction était le phosphate dibutylique, le phosphate tributylque ne jouant aucun rôle dans l'extraction.

Ce phénomène recoupe les observations de SATO [80] ; celui-ci a montré par spectroscopie infrarouge que l'extraction du sulfate d'uranyle, à partir d'une solution aqueuse acide par un mélange de phosphate tributylque et de phosphate di 2-éthyl hexylique, se faisait exclusivement par l'intermédiaire du phosphate di 2-éthyl hexylique, la liaison $\text{P} = \text{O}$ du phosphate tributylque n'étant pas affectée.

7 - Préparations en étude spectroscopique du phosphate d'uranyle neutre

Trois préparations du phosphate d'uranyle ont été utilisées : action de l'acide orthophosphorique sur :

- l'acétate d'uranyle
- le nitrate d'uranyle
- le trioxyde d'uranium.

Dans les trois cas, le rapport molaire $\frac{\text{UO}_2}{\text{P}_2\text{O}_5}$ était supérieur à 3 pour éviter la formation de phosphates acides [82], l'excès de nitrate ou d'acétate d'uranyle a été éliminé par lavage à l'eau, l'excès de trioxyde d'uranium a été dissous dans l'acide acétique.

Les trois produits obtenus présentent le même spectre d'absorption infrarouge en pastilles de bromure de potassium.

Les bandes d'absorption sont les suivantes : (fig. IIIB, 7, 1)

- $1\,620\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
- $1\,152\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$
- $1\,139\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$

1 700 1 600 1 500 1 400 1 300 1 200 1 100 1 000 900 800 700 cm^{-1}

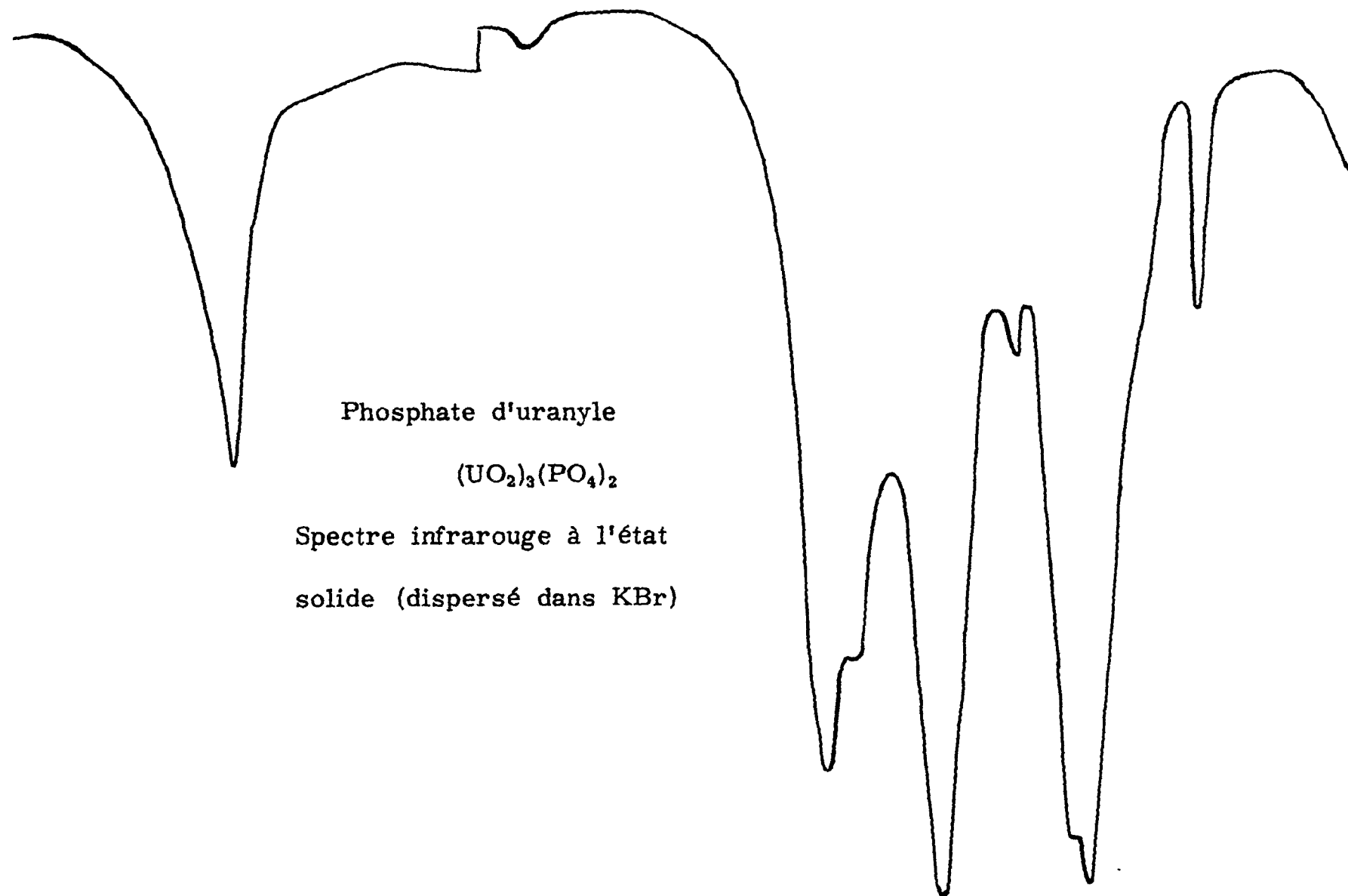


Fig. IIIB, 7.1 -

1 057 $\text{cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	}	vibration du groupement PO_4^{---} [69]
990 $\text{cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$		
952 $\text{cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	}	vibration de valence antisymétrique UO_2
938 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$		
852 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$		vibration de valence symétrique UO_2 (?)

Les bandes non identifiées qui n'appartiennent ni au groupement PO_4 ni au groupement UO_2 doivent être attribuées aux vibrations des liaisons entre atomes de groupements différents, ou aux déformations des vibrateurs des deux groupements qui sont causées par ces liaisons.

8 - Préparations et études des phosphates mixtes d'uranyle et de butyle

Nous avons déjà signalé l'insolubilité en phase aqueuse des complexes formés par les phosphates butyliques acides et les sels d'uranyle, intervenant défavorablement dans la réalisation industrielle de l'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle.

a) phosphate dibutylique

Le précipité, cailleboté, jaune clair, obtenu par action d'une solution aqueuse de phosphate dibutylique (voisine de la saturation soit 0,08 M) sur une solution aqueuse de sel d'uranyle (0,1 M en nitrate et en chlorure ou saturée en acétate) après avoir été lavé à l'eau, séché à l'étuve à 60°C., réduit en poudre, à nouveau lavé et séché, présente un spectre infrarouge, en pastilles de bromure de potassium, indépendant de l'anion lié à l'uranyle.

La préparation indiquée par DEANE [83], précipitation de nitrate d'uranyle par le phosphate butylique monosodique Na D.B.P. conduit à un spectre infrarouge identique.

Outre les bandes d'hydratation à 3 450 cm^{-1} et 1 630 cm^{-1} on observe les bandes suivantes : (fig. IIIB, 8, 1)

2963 $\text{cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	: vibration de valence antisymétrique CH_3 .
2932 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	: vibration de valence antisymétrique CH_2 .
2900 $\text{cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	: vibration de valence CH.
2873 $\text{cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	: vibration de valence symétrique CH_3 .
2845 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	: vibration de valence symétrique CH_2 .
1465 $\text{cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$	: un groupe d'au moins trois bandes
(1473 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1458 cm^{-1}) traduit les vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3 .	
1380 $\text{cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	: vibration de déformation C - CH_3
730 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	: vibration du squelette butylique [79]
1145 cm^{-1} - 1120 cm^{-1}	: une bande large à méplat que DEANE [83] attribue à la vibration de valence antisymétrique POO .
1065 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	: 1030 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et 995 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$
qui sont attribuées aux vibrations des groupements P-O-C.	
962 $\text{cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	:
933 $\text{cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	: vibration de valence antisymétrique du groupement uranyle.
840 $\text{cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	:
797 $\text{cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	:

L'étude analytique de ces phosphates dibutyliques d'uranyle a été effectuée.

La composition pondérale est la suivante :

Uranium	43,1 %	$\pm 0,5 \%$
Phosphore	8,4 %	$\pm 0,1 \%$
Carbone	22,0 %	$\pm 0,2 \%$
Hydrogène	4,1 %	$\pm 0,1 \%$
Oxygène	22,4 %	

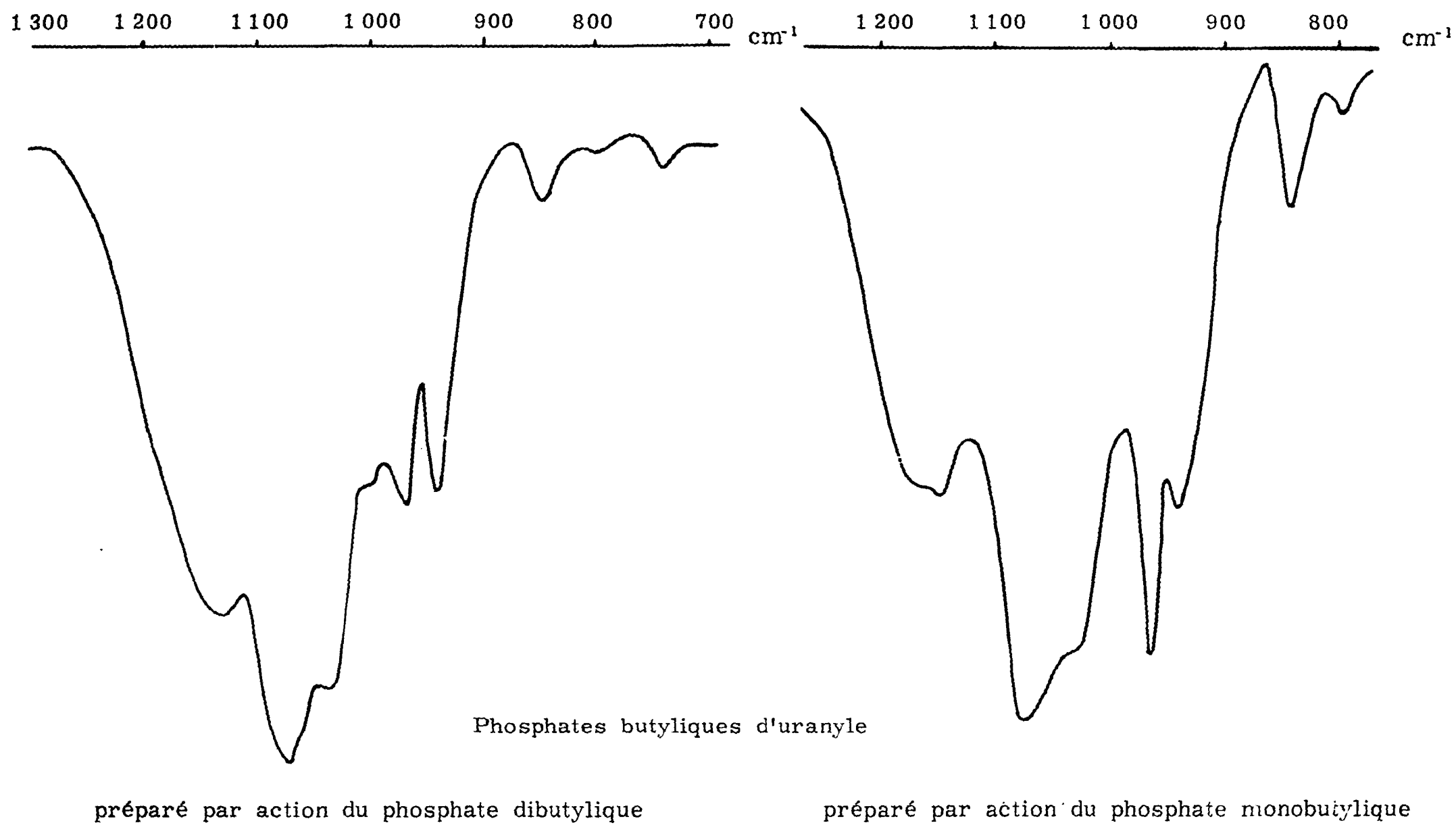


Fig. IIIB, 8, 1 -

L'uranium a été dosé par manganimétrie ; le phosphore, par gravimétrie à l'état de phosphomolybdate d'ammonium.

Les rapports atomiques sont les suivants :

$$\frac{P}{U} = 1,49 \neq \frac{3}{2} ; \frac{C}{U} = 10,1 \neq 10$$

ceci correspond à trois radicaux PO_4 , alliés à deux radicaux UO_2 et à cinq radicaux butyliques ; nous n'obtenons pas la formule simple du sel UO_2 (D.B.P.)₂.

b) phosphate monobutylique

Le précipité, cailleboté, jaune clair, obtenu par action d'une solution aqueuse de phosphate monobutylique (0,1 M) sur une solution aqueuse de sel d'uranyle (0,1 M) après avoir été lavé à l'eau, séché à l'étuve à 60°C. réduit en poudre, à nouveau lavé et séché, présente un spectre infrarouge, en pastilles de bromure de potassium, indépendant de l'anion lié à l'uranyle.

Nous avons effectué la préparation d'un précipité à partir du phosphate butylique disodique et du nitrate d'uranyle, le spectre infrarouge du précipité est alors légèrement différent de ceux obtenus par la méthode indiquée ci-dessus.

Outre les bandes d'hydratation à 3450 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} on observe les bandes d'absorption suivantes : (fig. IIIB, 8, 1)

2960 $cm^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_3 .

2934 $cm^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_2 .

2905 $cm^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence CH .

2875 $cm^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique CH_3 .

2845 $cm^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique CH_2 .

1465 $cm^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$: un groupe d'au moins 3 bandes (1475 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1460 cm^{-1}), signale les vibrations de déformation des groupements CH_3 et CH_2 .

1380 $cm^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation $C-CH_3$.

732 $cm^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration du squelette butylique.

1180 cm^{-1} - 1150 cm^{-1} : une bande large à méplat que l'on attribuera à la vibration de valence antisymétrique $P-O-O$.

1075 $cm^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et 1030 $cm^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: qui sont attribuées aux vibrations du groupement $P-O-C$.

962 $cm^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$

939 $cm^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique du groupement uranyle.

840 $cm^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$

800 $cm^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$

L'étude analytique de ce phosphate monobutylique d'uranyle a fourni la composition pondérale suivantes :

Uranium	51,4 %	$\pm 0,5 \%$
Phosphore	7,0 %	$\pm 0,1 \%$
Carbone	8,0 %	$\pm 0,2 \%$
Hydrogène	2,6 %	$\pm 0,1 \%$
Oxygène	31,0 %	

Les rapports atomiques calculés sont les suivants :

$$\frac{P}{U} = 1,045 \neq 1 ; \frac{C}{U} = 3,09 \neq 3$$

ceci correspond à 4 radicaux PO_4 alliés à 4 radicaux UO_2 et à 3 radicaux butyliques.

La composition s'éloigne notablement de la prévision simpliste d'une formule UO_2 M.B.P.

9 - Solution de sels d'uranyle dans les phosphates triéthylique et triméthylrique

a) Phosphate triéthylique

L'attribution des bandes d'absorption infrarouge a été effectuée d'après MORTIMER [64] dans la région de recouvrement $1650\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$.

En outre, le groupe de 4 bandes, vers 3000 cm^{-1} , doit être attribué aux vibrations de valence CH.

- $2981\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_3 .
- $2931\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_2 .
- $2910\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence CH.
- $2870\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique CH_3 .
- $1447\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation CH_2 .
- $1442\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation antisymétrique CH_3 .
- $1387\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de balancement CH_2 .
- $1362\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation symétrique CH_3 .
- $1274\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$:)
 $1260\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$:) vibration de valence $\text{P} = \text{O}$
- $1162\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de rotation plane CH_3 (en dehors du plan P-O-C).
- $1094\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de rotation plane CH_3 (dans le plan P-O-C).
- $1032\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$: vibration (P)-O-C.
- $972\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence C-C.
- $820\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$: vibration de balancement CH_2 .
- $800\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique P-O-(C).
- $740\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique P-O-(C).

Les trois dernières bandes ont été repérées dans le spectre du phosphate triéthylique à l'état de film liquide, tandis que les précédentes apparaissent au même endroit dans les spectres en film liquide ou en solution dans le tétrachlorure de carbone (à l'exception de la bande caractéristique de la liaison $\text{P} = \text{O}$ qui apparaît à $1270\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre du film liquide).

α) addition de nitrate d'uranyle (fig. IIIB, 9a, 1)

En solution non diluée, cette addition se manifeste par l'apparition de bandes de nitrate covalent à $1518\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et $1250\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, par l'apparition de la bande de vibration de valence antisymétrique de l'uranyle à $938\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ et par celle d'une bande à $1185\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, alors que l'intensité de la bande située à 970 cm^{-1} diminue.

En solution diluée, l'addition de nitrate d'uranyle, se manifeste par l'apparition de bandes de nitrate covalent à $1521\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et $1270\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, de la bande de vibration de valence antisymétrique de l'uranyle à $938\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, d'une bande à $1190\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, alors que l'intensité de la bande située à 970 cm^{-1} diminue.

Dans le cas du phosphate triéthylique, un phénomène nouveau intervient : la solubilité du nitrate d'uranyle dans le phosphate triéthylique est limitée par la formation d'un composé solide.

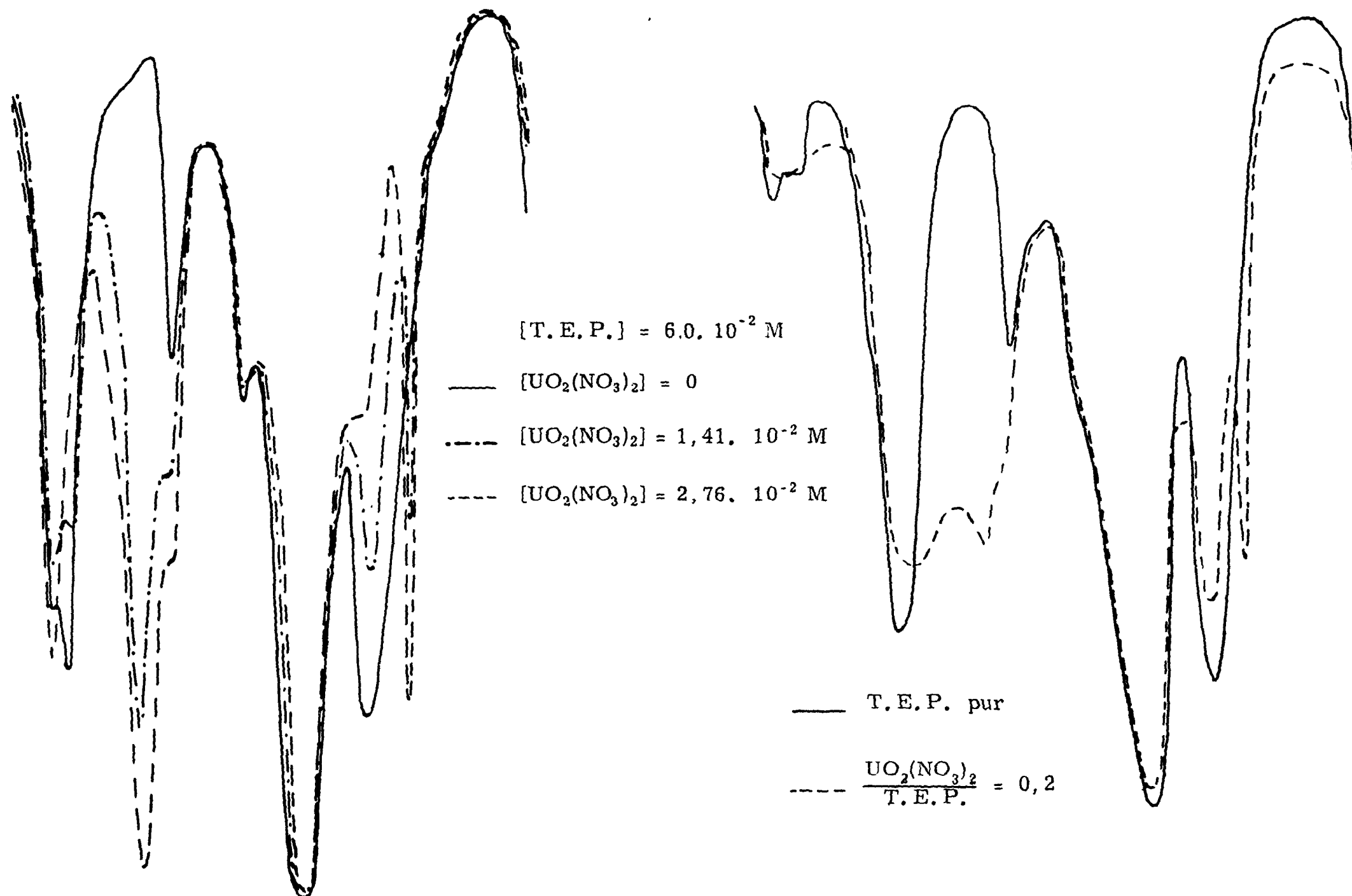
Ce composé solide peut être préparé de la façon suivante : une solution aqueuse de nitrate d'uranyle et de phosphate triéthylique dans le rapport molaire

$$\frac{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}{\text{T. E. P.}} \text{ supérieur à } \frac{1}{2}$$

est évaporée, le solide résiduel est dissous partiellement dans le chloroforme : la solution obtenue est filtrée, évaporée à nouveau, on obtient alors un produit cristallisé en aiguilles jaunes. Le spectre infrarouge de ce composé solide a été enregistré (fig. IIIB, 9a, 2).

1 300 1 200 1 100 1 000 900 800 cm^{-1}

1 300 1 200 1 100 1 000 900 cm^{-1}



Solutions diluées dans CCl_4

Solutions non diluées

Fig. IIIB, 9a, 1 - Phosphate triéthylique + nitrate d'uranyle.

1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 cm^{-1}

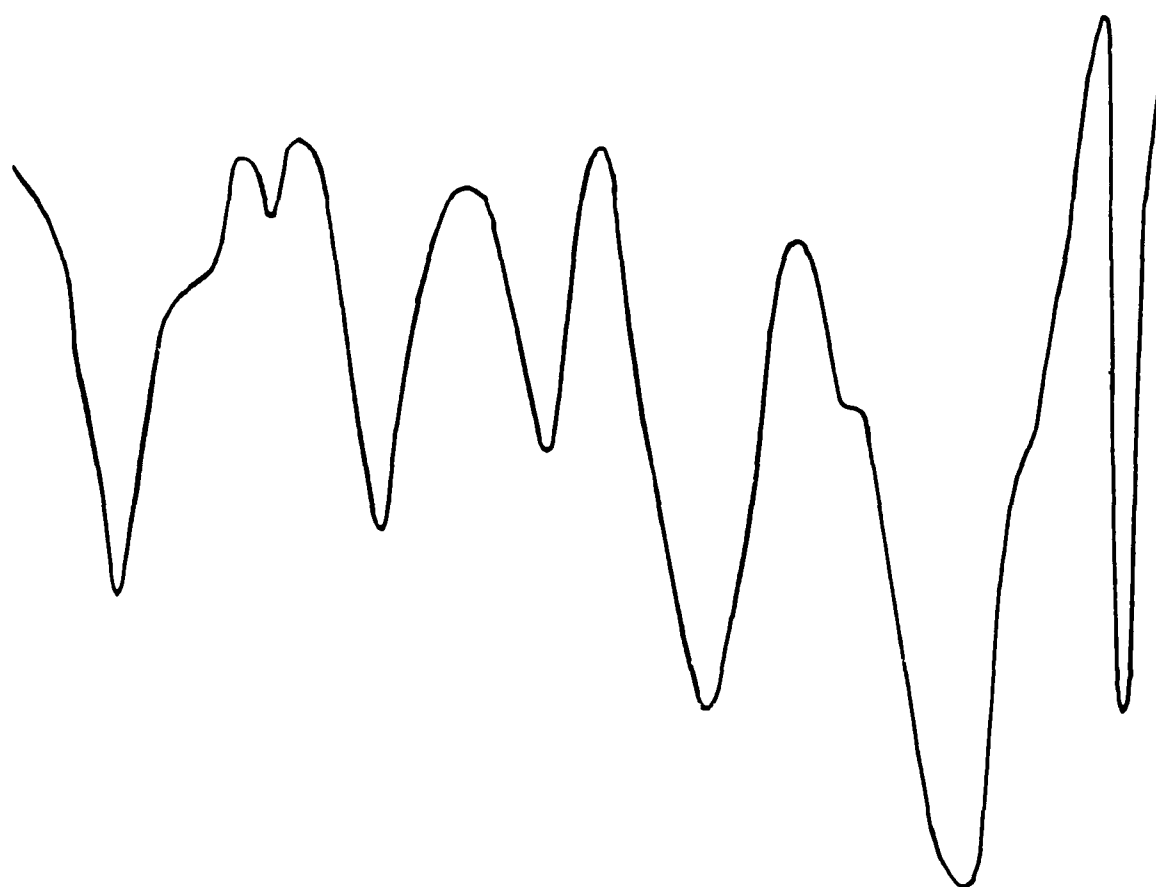


Fig. IIIB, 9a, 2 - Phosphate triéthylique + nitrate d'uranyle (solide dispersé dans KBr).

Le spectre présente les bandes des groupements oxyéthyliques, les bandes du nitrate covalent à $1524 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, $1274 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, la bande de vibration de valence antisymétrique de l'uranyle à $936 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, une bande à $1177 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

La bande qui se trouvait à 970 cm^{-1} dans le phosphate triéthylique disparaît pour ne laisser subsister qu'un épaulement à $985 \text{ cm}^{-1} \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ de la forte bande à 1032 cm^{-1} .

β) addition de chlorure d'uranyle (fig. IIIB, 9a, 3)

En solution non diluée, les perturbations apportées au spectre du phosphate triéthylique pur par l'addition de chlorure d'uranyle sont l'apparition de la bande de vibration de valence antisymétrique de l'uranyle à $932 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, l'apparition d'une bande à $1200 \text{ cm}^{-1} \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ flanquée d'un épaulement à 1160 cm^{-1} , la diminution d'intensité de la bande à 970 cm^{-1} .

En solution dans le tétrachlorure de carbone, les perturbations sont identiques. L'intensité du doublet $1272-1260 \text{ cm}^{-1}$ diminue alors qu'une bande nouvelle apparaît à $1170 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. La bande de l'uranyle apparaît à $933 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, tandis que l'intensité de la bande à 970 cm^{-1} diminue.

b) Phosphate triméthyllique

L'affectation des bandes d'absorption a été faite par MORTIMER [64] dans la région $1650 \text{ cm}^{-1} - 450 \text{ cm}^{-1}$.

En outre, le groupe de 4 bandes situées vers 3000 cm^{-1} peut être attribué d'après BEL-LAMY [60]

$2990 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_3 .

$2953 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique CH_2 .

$2900 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence CH .

$2854 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence symétrique CH_2 .

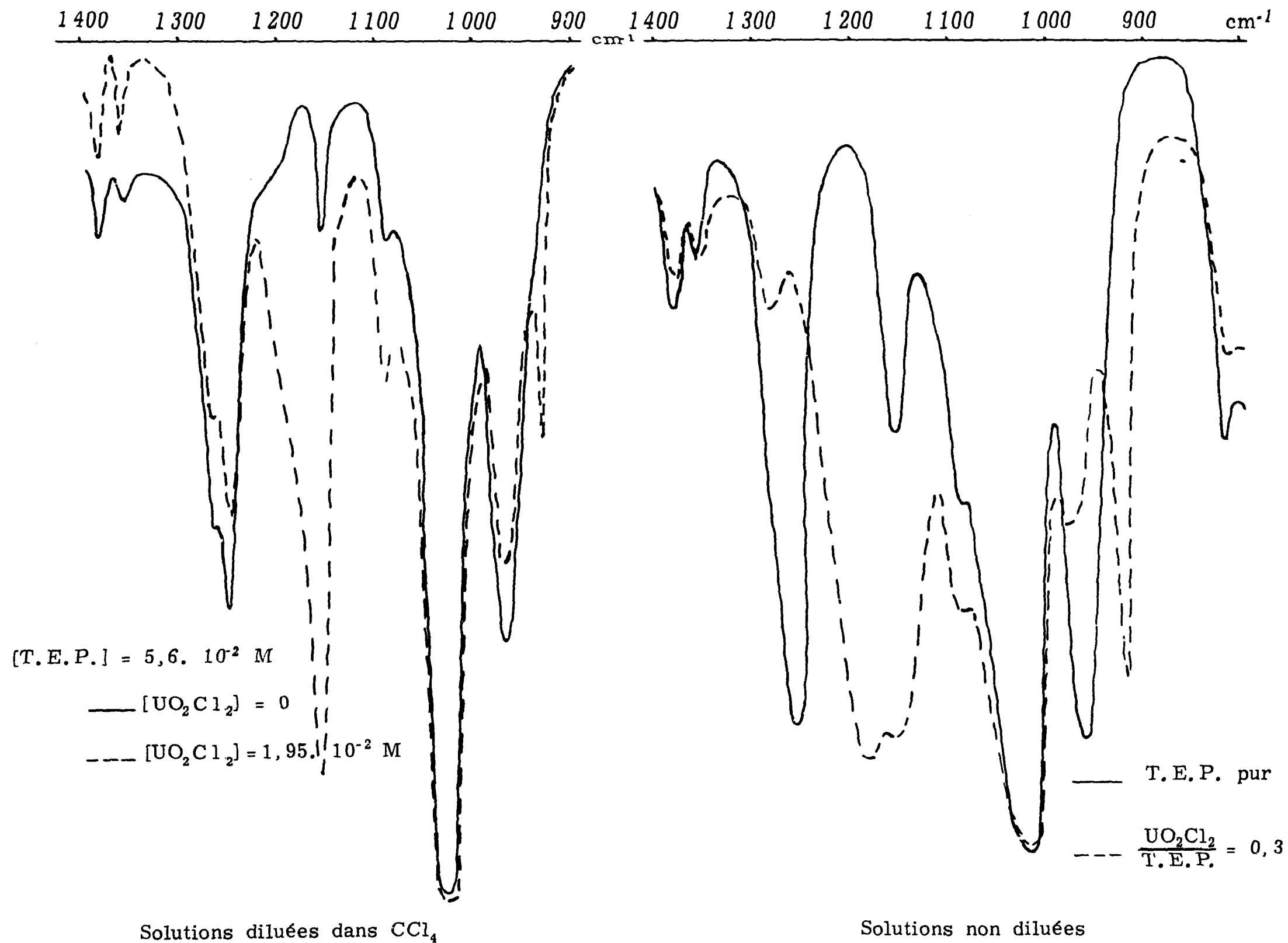


Fig. IIIB, 9a, 3 - Phosphate triéthylique + chlorure d'uranyle.

$1460\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation CH_3 .
 $1291\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ } vibration de valence $\text{P} = \text{O}$.
 $1273\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$)
 $1137\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de rotation plane CH_3 .
 $1049\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$.
 $854\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$: vibration de valence antisymétrique $\text{P}-\text{O}-(\text{C})$
 $751\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ } vibration de valence $\text{P}-\text{O}-(\text{C})$ symétrique
 $733\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$)

Les deux dernières bandes sont repérées dans le spectre du phosphate triméthylrique liquide.

Dans le spectre du film liquide, la bande caractéristique de la liaison $\text{P} = \text{O}$ apparaît à $1280\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, elle est unique.

α) addition de nitrate d'uranyle (fig. IIIB, 9b, 1)

En solution non diluée, l'addition de nitrate d'uranyle se manifeste par l'apparition de bandes de nitrate covalent à $1540\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$ et à $1265\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$, par l'apparition de la bande de vibration de valence antisymétrique de l'uranyle à $930\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, par l'augmentation d'intensité de la bande située à $1185\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$. Une bande apparaît à $678\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$.

En solution diluée ($5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$) dans le tétrachlorure de carbone, les bandes de nitrate covalent du sel ajouté sont situées à $1529\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ et vers 1270 cm^{-1} , la bande de vibration antisymétrique de l'uranyle apparaît à $937\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$. Une nouvelle bande apparaît à $1194\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ qui enveloppe totalement une bande du phosphate pur située initialement à 1187 cm^{-1} .

Le maximum d'absorption de la bande de vibration $(\text{P})\text{O}-\text{C}$ se déplace de 1049 cm^{-1} à 1059 cm^{-1} , tandis que l'intensité de la bande d'absorption de la vibration de valence $\text{P}-\text{O}-(\text{C})$ diminue et que le maximum d'absorption se déplace de 854 cm^{-1} à $864\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$.

La solubilité du nitrate d'uranyle dans le phosphate triméthylrique est limitée par l'apparition d'une phase solide.

Nous avons préparé ce composé solide : une solution aqueuse de nitrate d'uranyle et de phosphate triméthylrique dans le rapport molaire

$$\frac{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}{\text{T.M.P.}} \text{ supérieur à } \frac{1}{2}$$

est évaporée, le solide résiduel est dissous partiellement dans le chloroforme ; la solution obtenue est filtrée et évaporée à nouveau, le spectre d'absorption infrarouge du solide cristallisé a été enregistré (fig. IIIB, 9b, 2).

Le spectre de ce composé, en pastilles de bromure de potassium, fournit les bandes des groupements oxyméthylriques identifiées dans le spectre du phosphate triméthylrique. Il présente, en outre, les bandes caractéristiques des nitrates covalents à $1524\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ et $1274\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$, celle du groupement uranyle à $938\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, une bande à $1182\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$.

Les bandes de vibration de valence $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$ et $\text{P}-\text{O}-(\text{C})$ sont déplacées respectivement à $1050\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et $864\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$.

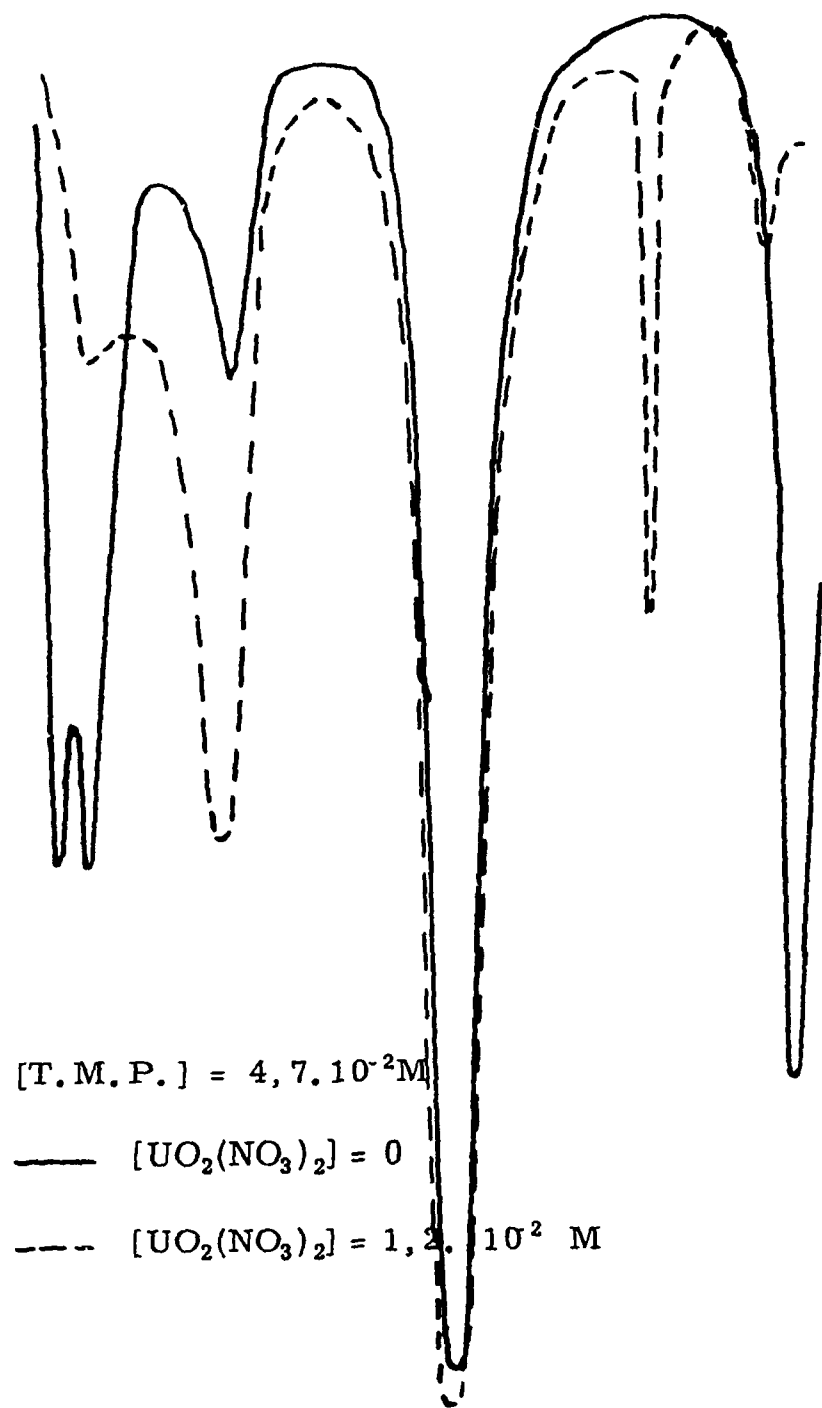
β) Phosphate triméthylrique + chlorure d'uranyle (fig. IIIB, 9b, 2)

En solution non diluée apparaissent les bandes de l'eau (en provenance du chlorure hydraté).

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'uranyle, la bande de vibration de valence antisymétrique de l'uranyle apparaît et se développe à $931\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, tandis que l'intensité de la bande de vibration de valence du groupement phosphoryle diminue et qu'une bande nouvelle apparaît à $1188\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$.

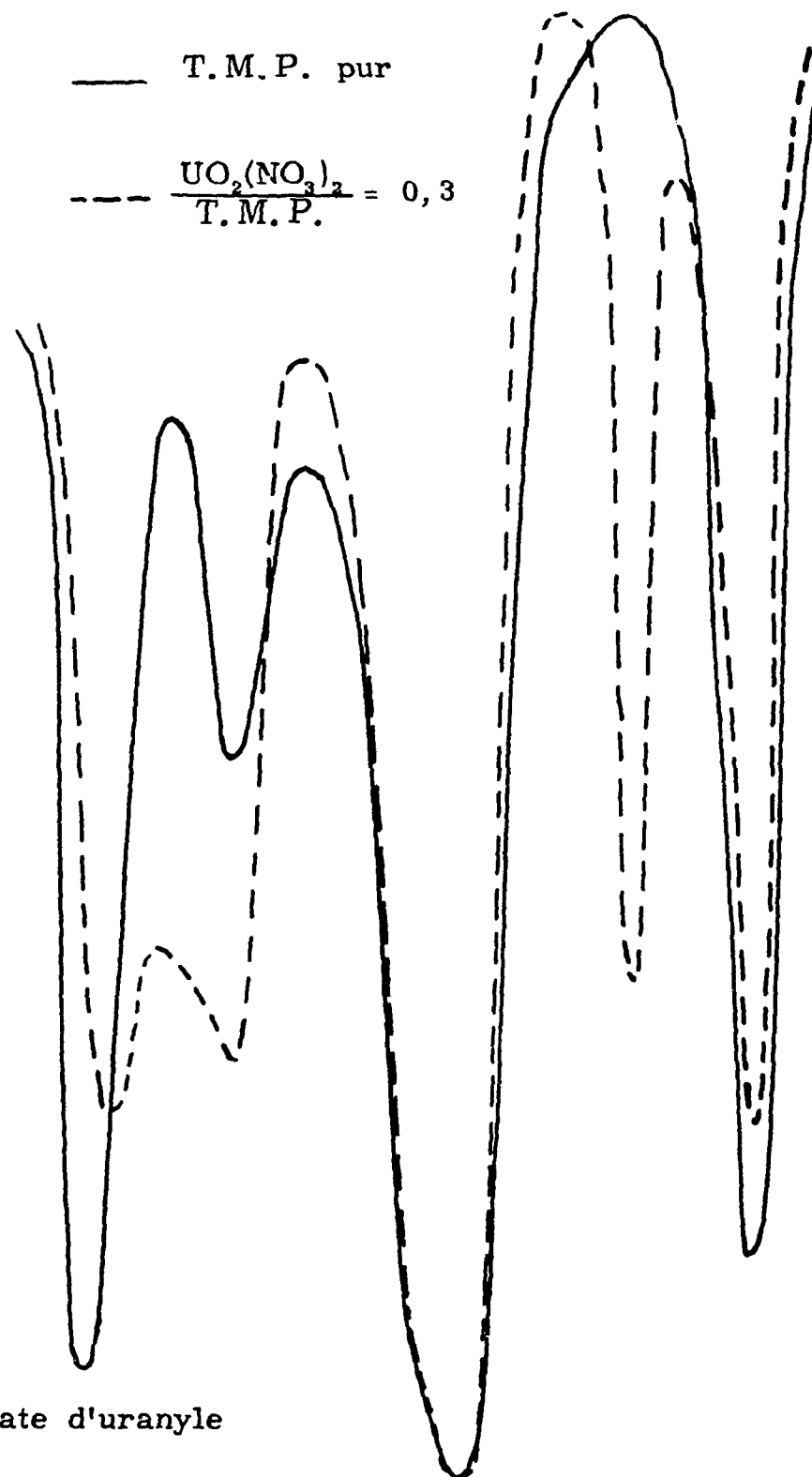
La solubilité du chlorure d'uranyle dans le phosphate triméthylrique est limitée par l'apparition d'une phase solide que nous avons recueillie et dont nous avons effectué le spectre d'absorption infrarouge en pastilles de bromure de potassium. La bande de vibration antisymétrique de valence UO_2 se trouve à $932\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$. On note une bande nouvelle, forte, à $1182\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et un épaulement à $1228\text{ cm}^{-1} \pm 2\text{ cm}^{-1}$.

1 300 1 200 1 100 1 000 900 800 cm^{-1}



Solutions diluées dans CCl_4

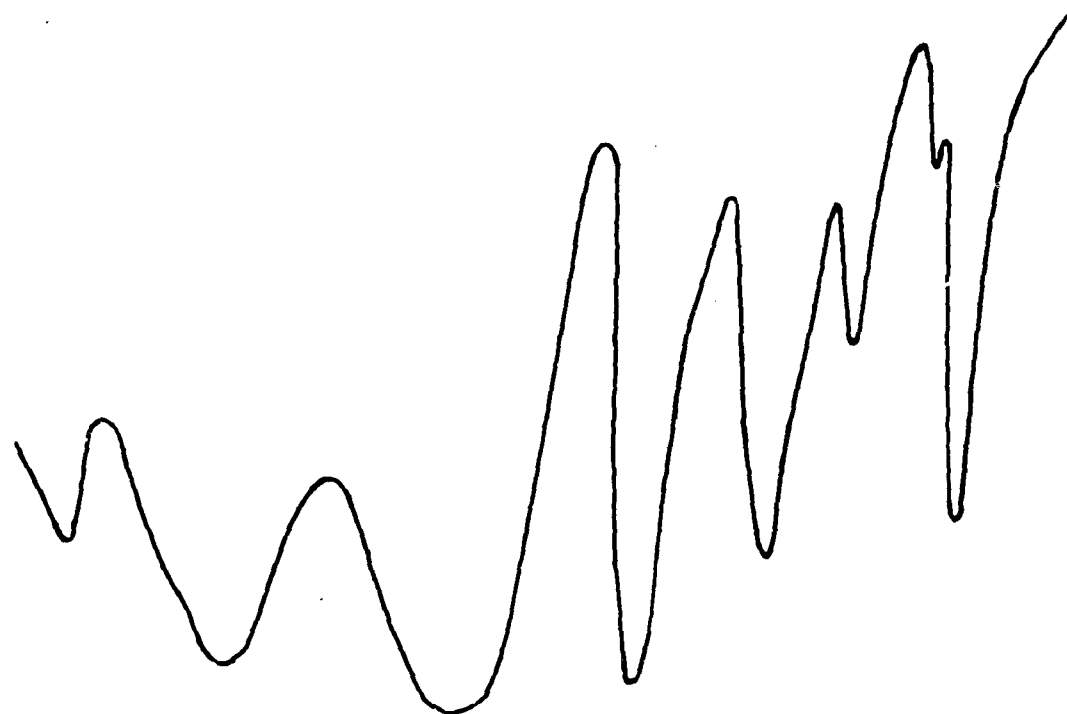
1 300 1 200 1 100 1 000 900 800 cm^{-1}



Solutions non diluées

Fig. IIIB, 9b, 1 -

1 300 1 200 1 100 1 000 900 800 700 cm^{-1}



Phosphate triméthylque + nitrate d'uranyle
(solide dispersé dans KBr)

1 300 1 200 1 100 1 000 900 cm^{-1}



Phosphate triméthylque + chlorure d'uranyle
(solide dispersé dans KBr)

Le doublet caractéristique du vibreur $P = O$ libre à 1270 cm^{-1} a complètement disparu.

c) Structure du composé d'addition phosphate triéthylique-nitrate d'uranyle (fig. IIIB, 9c, 1)

La configuration moléculaire du composé d'addition phosphate triéthylique-nitrate d'uranyle obtenu à l'état cristallin a été déterminée à l'aide de la radiocristallographie par FLEMING et LYNTON [10].

Deux molécules de phosphate triéthylique sont associées à une molécule de nitrate d'uranyle (fig. IIIB, 9c, 1). L'atome d'uranium est entouré de 8 atomes d'oxygène.

- les deux atomes d'oxygène de l'uranyle (distance $U-O = 1,71\text{ Å}$)

- quatre atomes d'oxygène appartenant aux groupes "nitrate" les distances $U-O$ étant $2,62\text{ Å}$ et $2,48\text{ Å}$ (ce qui confirme une liaison entre deux atomes d'oxygène de chaque groupement nitrate et l'atome d'uranium).

- deux atomes d'oxygène provenant des groupements phosphoryle de chaque molécule de phosphate triéthylique.

On peut définir un plan moyen, contenant l'atome d'uranium (centre de symétrie de la molécule) des moindres distances vis à vis des six derniers atomes d'oxygène. Ces distances sont portées sur la fig. IIIE, 9c, 1. Ces atomes d'oxygène ne sont qu'approximativement coplanaires.

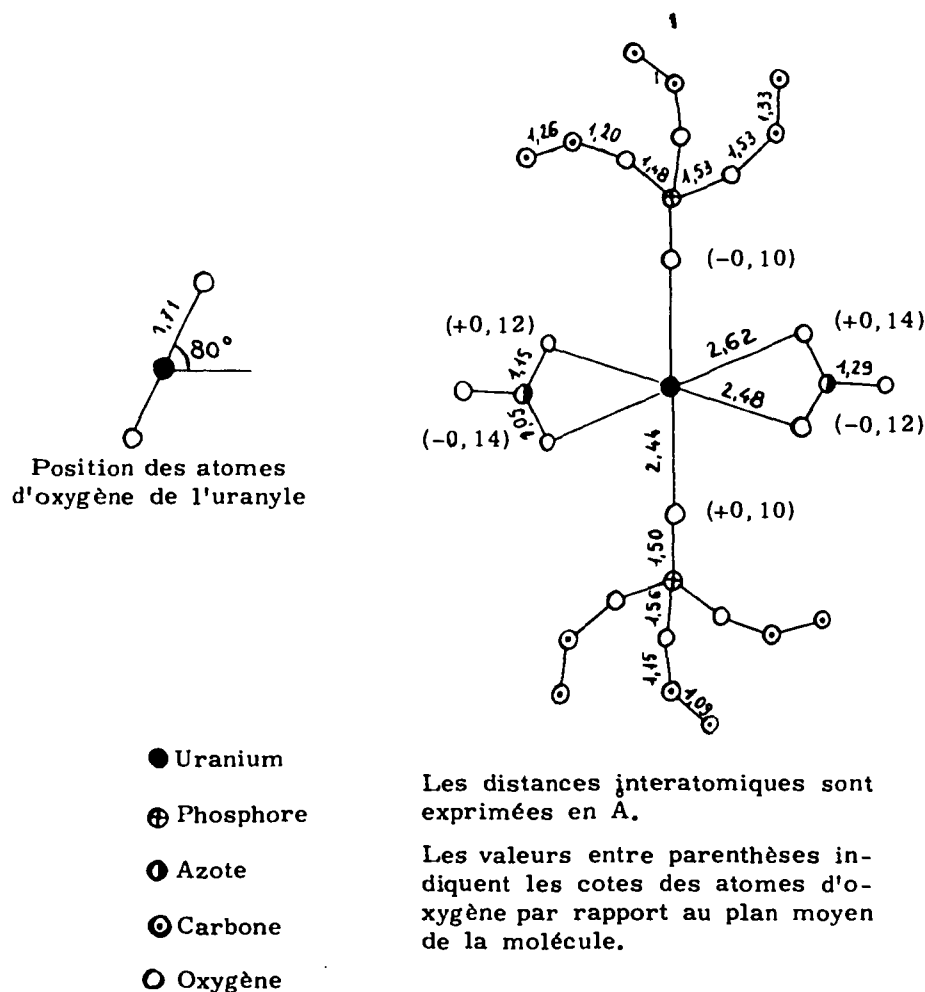


Fig. IIIB, 9c, 1 - Configuration des atomes dans le composé d'addition phosphate triéthylique - nitrate d'uranyle d'après FLEMING et LYNTON [10].

CONCLUSIONS

La lecture de nombreuses publications, effectuées par les auteurs étrangers au cours des quinze dernières années, avant et pendant nos travaux, et le dépouillement des résultats de nos propres expériences, conduisent aux conclusions suivantes en ce qui concerne les problèmes que nous avons étudiés :

- solution de nitrate d'uranyle dans le phosphate tributylrique.
- solutions d'autres sels d'uranyle dans le phosphate tributylrique.
- solutions de sels d'uranyle dans les phosphates dibutylrique et monobutylrique ; étude des combinaisons solides sels d'uranyle-phosphates butyliques acides.
- synergie entre les phosphates tributylrique et dibutylrique.
- solutions de sels d'uranyle dans les phosphates triéthylrique et triméthylrique.

I - SOLUTION DE NITRATE D'URANYLE DANS LE PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE

L'étude bibliographique rapportée dans les paragraphes I-3, II-5, II-6, confirmée par notre travail expérimental (IIIB, 4a, α) conduit à la conclusion suivante :

La solubilité du nitrate d'uranyle dans le phosphate tributylrique s'explique par la formation du composé d'addition $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{T.B.P.})_2$ soluble dans les diluants organiques. Ce composé est liquide à la température ambiante, d'après VAN AARSTEN [37] il se solidifie à -9°C et d'après ALCOCK [6] à -6°C . Le spectre des vibrations moléculaires du phosphate tributylrique contenant du nitrate d'uranyle se modifie de la façon suivante :

Le nombre d'ondes d'absorption de la bande de vibration du groupement $\text{P} = \text{O}$ s'abaisse de 1280 cm^{-1} à 1194 cm^{-1} dans la solution non diluée, tandis qu'apparaissent les bandes du nitrate d'uranyle covalent. Dans les diluants organiques, le phénomène spectroscopique est le même, l'ordre de grandeur du déplacement du nombre d'onde d'absorption reste voisin de 80 cm^{-1} (à quelques fluctuations près dues à la nature diélectrique du diluant : effet KIRKWOOD - BAUER - MAGAT [66]).

Nous avons remarqué un phénomène beaucoup moins net, déjà signalé dans la littérature [24], [26], [70] : la modification de la bande d'absorption due aux groupements $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (effacement des bandes latérales vers 1060 cm^{-1} et 990 cm^{-1} et déplacement de la bande centrale de 1030 cm^{-1} et 1040 cm^{-1}). Un déplacement dû à une interaction de l'uranyle sur l'atome d'oxygène du groupement oxybutylrique serait supérieur à celui enregistré. L'intervention d'un effet inductif (la perturbation directe d'une liaison interatomique dans une molécule induit des perturbations sur les liaisons voisines) explique ce léger déplacement de façon satisfaisante.

L'abaissement du nombre d'ondes d'absorption de la vibration $\text{P} = \text{O}$ est dû à une interaction de l'atome d'uranium sur l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle et cette interaction assure à l'uranyle la coordinence 6, coordinence maximale compatible avec les dimensions des atomes d'oxygène [10], [27].

Cette interaction déplace le nuage électronique qui assure la liaison $\text{P} = \text{O}$ vers l'atome d'oxygène ce qui a pour conséquence d'augmenter l'électronégativité de l'atome de phosphore, lequel va légèrement renforcer ses liaisons avec les atomes d'oxygène des groupements oxybutyliques voisins, ce qui rend compte de l'observation expérimentale.

Un phénomène très net marque la formation du complexe phosphate tributylque - nitrate d'uranyle : c'est la diminution d'intensité de la bande du phosphate tributylque située à 910 cm^{-1} . Malheureusement, l'attribution de la cause de cette absorption n'est pas nettement établie et nous ne pouvons, dans le présent, en tirer de conclusions.

Les emplacements et les intensités des bandes d'absorption dues aux chaînes aliphatiques ne sont jamais modifiées. Leur rôle dans l'extraction consiste seulement à rendre le phosphate soluble en phase organique et insoluble en phase aqueuse.

2 - SOLUTIONS D'AUTRES SELS D'URANYLE DANS LE PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE

L'expérimentation menée sur d'autres sels d'uranyle : chlorure, acétate, fluorure, montre un phénomène analogue à celui observé avec le nitrate d'uranyle : déplacement de la bande caractéristique de la liaison $\text{P} = \text{O}$ de $80\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$ (légères variations dues aux natures de l'anion et du diluant) vers les faibles nombres d'ondes, léger déplacement de la bande centrale du triplet attribué à $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ vers les forts nombres d'ondes accompagné d'une disparition progressive des bandes latérales du triplet, affaiblissement de l'intensité de la bande située à 910 cm^{-1} , apparition des bandes caractéristiques de l'anion, de l'eau d'hydratation et de la bande de vibration antisymétrique de l'uranyle à $936\text{ cm}^{-1} \pm 8\text{ cm}^{-1}$.

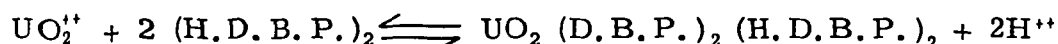
Avec l'acétate d'uranyle, la solubilité dans le phosphate tributylque est limitée pour un rapport molaire (acétate dans le phosphate tributylque) environ 0,1 M [26] en solution dans le tétrachlorure de carbone.

La partie principale du déplacement de la bande caractéristique du groupement phosphoryle reste la même (80 cm^{-1}) tandis que la position de la bande de vibration antisymétrique du groupement uranyle ne subit pas de déplacement appréciable. Ce phénomène étant indépendant de la nature de l'anion, l'interaction entre le phosphate tributylque et le sel d'uranyle s'effectue par l'intermédiaire du groupement $\text{P} = \text{O}$ et de l'atome d'uranium du groupement uranyle (puisque les atomes légers d'oxygène ne sont pas affectés par l'interaction).

La masse de l'atome d'uranium étant très élevée, le nombre d'ondes de vibration des liaisons du groupement $\text{O} - \text{U} - \text{O}$ n'est que très légèrement modifié lorsque l'atome d'uranium se trouve impliqué dans une interaction.

3 - SOLUTIONS DE SELS D'URANYLE DANS LES PHOSPHATES DIBUTYLIQUE ET MONOBUTYLIQUE

Les phosphates dibutylque et monobutylque bien que respectivement dimérisé et polymérisé forment des composés avec les sels d'uranyle. Mais à l'action complexante du groupement phosphoryle s'ajoute l'action acide des atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des cations. La réaction de solubilité des sels d'uranyle dans le phosphate dibutylque dimérisé (H.D.B.P.)₂ s'explique ainsi, suivant DYRSSEN [13] :



Il semble bien que cette réaction soit prépondérante dans certaines conditions de concentration, mais n'est certainement pas la seule en milieu organique.

Les enregistrements de spectres infrarouges des solutions de sels d'uranyle dans le phosphate dibutylque diluées dans le tétrachlorure de carbone mettent en évidence un déplacement progressif (au fur et à mesure que la concentration du sel d'uranyle dans le phosphate dibutylque augmente) de la bande large due aux vibreurs $\text{P} = \text{O}$, de 1220 cm^{-1} à 1150 cm^{-1} . L'explication réside dans la largeur des bandes d'absorption du groupement phosphoryle du phosphate dibutylque (lesquels groupements subissent de faibles liaisons avec les atomes d'hydrogène des molécules voisines de phosphate dibutylque). Les bandes relatives aux vibreurs $\text{P} = \text{O}$ des molécules de phosphate dibutylque, libres et associés aux atomes d'uranium sont très larges et ne sont pas séparées. Ce que l'on observe, c'est un déplacement progressif du maximum de la somme des densités optiques des deux types de vibreurs $\text{P} = \text{O}$.

Outre l'apparition de la bande caractéristique de la vibration antisymétrique du groupement uranyle à $933\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$, on remarque une transformation du triplet caractéristique des liaisons $\text{P} - \text{O} - \text{C}$ et $\text{P} - \text{O} - \text{H}$. Au fur et à mesure que la concentration des sels d'uranyle dans le phos-

phate dibutylique augmente, les bandes du triplet situées vers 1050 cm^{-1} et 1335 cm^{-1} deviennent prépondérantes. Un effet inductif du groupement $\text{P}=\text{O}$ voisin perturbé est, de manière analogue à IV.1, responsable de cette légère transformation du triplet.

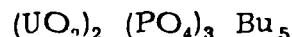
Les bandes relatives aux vibrations des chaînes butyliques ne sont pas modifiées, ni en nombre d'ondes ni en intensité : elles ne participent pas à la complexation du sel d'uranyle.

La solubilité des sels d'uranyle dans le phosphate monobutylique est trop faible pour se prêter à une étude de spectroscopie infrarouge. En effet, dans les phosphates butyliques acides, la solubilité des sels d'uranyle est limitée par l'apparition de composés solides que nous avons étudiés (IIIB, 8), les compositions pondérales qui ont été mesurées s'éloignent des formules simples auxquelles nous songions.

Dans le composé solide amorphe formé à partir du phosphate dibutylique, les rapports atomiques

$$\frac{\text{P}}{\text{U}} = \frac{3}{2} \text{ et } \frac{\text{C}}{\text{U}} = 10$$

conduisent à une formule de composé défini qui ne doit être avancée qu'avec beaucoup de prudence :



Dans le composé formé à partir de phosphate monobutylique les rapports atomiques :

$$\frac{\text{P}}{\text{U}} = 1 \text{ et } \frac{\text{C}}{\text{U}} = 3$$

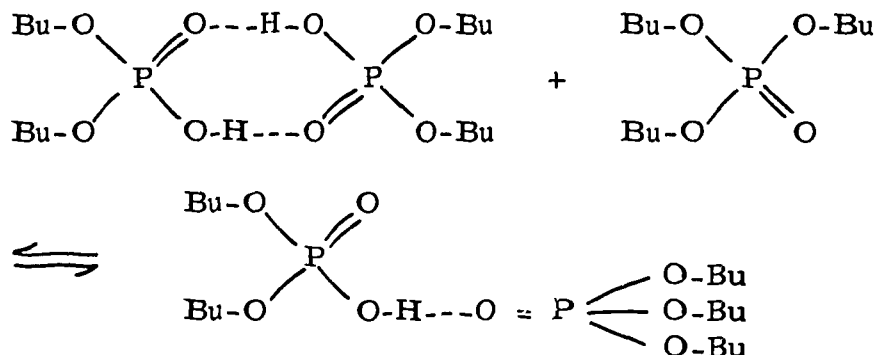
ne conduisent à aucune formule satisfaisante.

Si l'interprétation quantitative de ces résultats reste délicate, le phénomène que nous avons reproduit rend compte des incidents survenus dans le fonctionnement du processus industriel d'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate tributylque dilué dans le kérosène. Les phosphates butyliques acides sont des produits de dégradation du phosphate tributylque [4]. Solubles en phase aqueuse, ils possèdent un coefficient de partage entre les phases aqueuse et organique. En phase organique insuffisamment acidifiée ils provoquent la précipitation du nitrate d'uranyle (ils peuvent également précipiter les sels de zirconyle [38]) sous forme de précipité cailleboté, lequel formé à l'interphase peut bloquer par son abondance et sa consistance le processus d'extraction. Un phénomène de dégradation peut affecter le diluant paraffinique [42]. Sous l'action de l'acide nitreux, le diluant paraffinique se transforme en acides hydroxamiques, agents complexants des sels d'uranyle : les complexes formés sont insolubles en phase aqueuse et leur action s'ajoute à celle des composés déjà étudiés.

4 - SYNERGIE DES PHOSPHATES BUTYLIQUES

En vue de montrer l'existence d'une interaction entre les phosphates tributylque et dibutylique dans les diluants organiques, en absence de sels d'uranyle, nous avons constaté une très nette déviation à la loi d'additivité des densités optiques des mélanges de phosphates tributylque et dibutylique dans la région d'absorption des vibreurs $\text{P}=\text{O}$ (1300 cm^{-1} - 1180 cm^{-1}). Ces écarts sont explicables par une interaction entre les phosphates par l'intermédiaire des groupements "phosphoryle". En effet, les spectres d'absorption infrarouges montrent une diminution du nombre d'ondes, d'absorption des vibreurs $\text{P}=\text{O}$ du phosphate tributylque et conjointement une augmentation du nombre d'ondes d'absorption des vibreurs $\text{P}=\text{O}$ du phosphate dibutylique (IIIB, 5).

Le schéma d'association proposé par BAKER [81] dans un cas extrêmement voisin rend compte du phénomène observé :



Cette expérimentation met en évidence la formation d'une association moléculaire : phosphate tributylque - phosphate dibutylque dans les diluants utilisés (tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, hexane, cyclohexane, benzène), cette association préexistant à l'introduction de sel d'uranyle dans le système. On comprend mieux, ainsi, que les solvants ne se comportent pas comme des solvants indépendants lors de l'extraction et que l'emploi simultané des deux solvants donne lieu à une synergie.

L'extraction du nitrate d'uranyle d'une solution aqueuse acide (2N) par un mélange de phosphates tributylque et dibutylque (IIIB, 6) montre qu'à concentration en phosphate tributylque constante, la quantité de nitrate d'uranyle extraite croît avec la concentration en phosphate dibutylque et à concentration en phosphate dibutylque constante, la quantité de nitrate d'uranyle extraite croît avec la concentration en phosphate tributylque.

Il n'en est pas de même pour l'extraction du chlorure d'uranyle et d'autres sels d'uranyle (extraction de sulfate d'uranyle par un mélange de phosphates tributylque et di 2-éthyl hexylique par SATO [80]. Dans les mêmes conditions expérimentales, à concentration en phosphate tributylque constante, la quantité de chlorure d'uranyle extraite croît avec la concentration en phosphate dibutylque; tandis qu'à concentration en phosphate dibutylque constante, la quantité de chlorure d'uranyle extraite ne croît pas sensiblement avec la concentration en phosphate tributylque.

Dans le premier cas la bande caractéristique du vibreur $P = O$ du phosphate tributylque n'est pas modifiée, ni en nombre d'ondes, ni en intensité, lorsqu'on ajoute du chlorure d'uranyle.

Dans ce mélange de phosphates tributylque et dibutylque, le solvant qui extrait le chlorure d'uranyle est le phosphate dibutylque tandis que le phosphate tributylque se comporte comme un additif inerte vis à vis de l'extraction.

5 - SOLUTIONS DE SELS D'URANYLE DANS LES PHOSPHATES TRIÉTHYLIQUE ET TRIMÉTHYLIQUE

Les phosphates organiques à chaînes aliphatiques courtes (phosphate triéthylque, triméthylque) solubles dans l'eau et en milieu organique ne se prêtent pas à jouer le rôle de l'agent d'extraction dans le cadre d'une extraction liquide-liquide. Néanmoins, il a paru intéressant d'étudier leur action complexante sur les sels d'uranyle. L'étude spectroscopique infrarouge rapportée au paragraphe IIIB, 9, montre que la solubilité des sels d'uranyle se manifeste par le déplacement de la bande attribuée aux vibreurs $P = O$ libres de 1270 cm^{-1} à 1190 cm^{-1} environ. Il est à noter également qu'à concentration en phosphate triéthylque constante, l'intensité de la bande située à 970 cm^{-1} et attribuée [64] à la vibration de valence $C - C$ du groupement éthylique diminue au fur et à mesure que l'on augmente la concentration du sel d'uranyle.

Ceci n'est pas confirmé par l'étude de la complexation des sels d'uranyle par le phosphate triméthylque, dans laquelle un phénomène secondaire est le léger déplacement vers les forts nombres d'ondes des maxima des bandes attribuées aux vibreurs $(P) -O-C$ et $P-O-(C)$. Un raisonnement, analogue à celui indiqué dans le paragraphe IV.1, conduit à imputer ces légers déplacements (de l'ordre de 10 cm^{-1}) à un effet inductif des modifications électroniques du groupement phosphoryle. Il nous semble que l'attribution de la bande située à 970 cm^{-1} dans le spectre du phosphate triéthylque [64] repose sur des bases très légères.

Correspond-elle à la bande à 910 cm^{-1} observée dans le spectre du phosphate tributylque ou bien doit-elle être rattachée aux groupements $P-O-C$, lesquels sont légèrement modifiés par effet inductif lorsque le groupement phosphoryle voisin complexe l'uranyle ?

La structure du composé d'addition phosphate triéthylque-nitrate d'uranyle, déterminée par radiocristallographie [10] et rapportée en IIIB, 9c, met en évidence l'existence d'une interaction atomique entre l'oxygène du groupement phosphoryle et l'atome d'uranium distance interatomique $2,44\text{ Å}$, voisine des distances séparant l'atome d'uranium des atomes d'oxygène du groupement nitrate : $2,48\text{ Å}$ et $2,62\text{ Å}$.

D'après la formule de GORDY (II, 4) les constantes de force des deux types de liaison sont voisines et en conséquence, les nombres d'ondes d'absorption sont également voisins, mais situés dans un domaine inaccessible avec notre appareillage.

Nous avons pu, ainsi, utilement rapprocher les résultats de la spectrophotométrie infrarouge en ce qui concerne les composés d'addition : phosphates (tributylque, triéthylque, triméthylque) - sels d'uranyle et à la lumière des ressemblances constatées, prévoir des structures voisines pour les composés d'addition

Manuscrit reçu le 27 août 1965

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.C. WARF - U.S. A.E.C.D. 2524 (1947).
- [2] R.L. MOORE - U.S. A.E.C.D. 3196 (1951).
- [3] R.M. WAGNER - H.W. 19959 (1951).
- [4] L.L. BURGER - H.W. 40910 (1955).
- [5] R. VILLARD - Communication privée (1963).
- [6] K. ALCOCK, S.S. GRIMLEY et coll. - Trans. Faraday Soc., (1956), 52, 39-47.
- [7] T.V. HEALY, H.A.C. MAC KAY - Trans. Faraday Soc., (1956), 52, 633-42.
- [8] T.V. HEALY, J. KENNEDY - J. inorg. nucl. Chem., (1959), 10, 128-36.
- [9] C.J. HARDY, D. SCARGILL - J. inorg. nucl. Chem., (1959), 11, 128-43.
- [10] J.E. FLEMING, H. LYNTON - Chem. and Ind., (1960), 1416-7.
- [11] D. DYRSSEN - Acta chem. scand., (1957), 11, 1771-86.
- [12] D. DYRSSEN, D.H. LIEM - Acta chem. scand., (1960), 14, 1091-9.
- [13] D. DYRSSEN, F. KRAŠOVEC - Acta chem scand., (1959), 13, 561-70.
- [14] D. DYRSSEN, L. KUČA - Acta chem. scand., (1960), 14, 1945-56.
- [15] D. DYRSSEN, D.H. LIEM - Acta chem. scand., (1964), 18, 224-48.
- [16] D.F. PEPPARD, J.R. FERRARO, G.W. MASON - J. inorg. nucl. Chem., (1958), 7, 231-44.
- [17] J.R. FERRARO - J. inorg. nucl. Chem., (1959), 10, 319-22.
- [18] L.I. KATZIN - J. inorg. nucl. Chem., (1961), 20, 300-3.
- [19] J.R. FERRARO - Appl. Spectry, (1963), 17, 12-4.
- [20] H.R. HOEKSTRA - Inorg. Chem., (1963), 2, 492-5.
- [21] E.W. NADING - Thesis, Iowa State University, (1963).
- [22] P.I. KINNEY - Thesis, Iowa State University, (1963).
- [23] C.A. BLAKE, C.F. BAES et coll - 2nd Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy Genova, (1958), 1550.
- [24] K. NAITO - Bull. chem. Soc. Jap., (1960), 33, 363-71.
- [25] K. NUKADA, K. NAITO, U. MAEDA - Bull. chem. Soc. Jap., (1960), 33, 894-8.
- [26] E.V. KOMAROV, M.F. PUSHLENKOV - Radiokhimiya, (1961), 3, 567-74.
- [27] A.A. LIPOVSKII, N.E. YAKOVLEVA - Zh. neorg. Khim., (1964), 5, 767-8.
- [28] A.V. NIKOLAEV, Yu. A. AFANAS'EV et coll - Zh. strukt. Khim., (1964), 5, 490-2.
- [29] Ph. RENAULT, X. TALMONT - Energie nucléaire, (1963), 5, 177-90.
- [30] M. DELANGE, M. GUENIOT - Journée de la pureté nucléaire, Paris, Mars 1963.
- [31] P. PASCAL - Nouveau traité de Chimie Minérale. Ed. Masson & Cie Paris, (1961), T. 15, 1er Fascicule, 132-79.

- [32] T.W. BARTLETT - U.S.A.E.C., n° K. 706, (1951).
- [33] T. SATO - J. inorg. nucl. Chem., (1958), 6, 384-7.
- [34] Z.I. DIZDAR - Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrich, (1958), 8, 59-66.
- [35] D.G. TUCK - J. Chem. Soc., (1958), 2 873-9.
- [36] L. MATUTANO - Thèse d'Université, Paris, (1964).
- [37] J.J. VAN AARSTEN, A.E. KORVEZEE - Trans. Faraday Soc., (1964), 60, 510-8.
- [38] A.J. MOFFAT, R.D. THOMPSON - J. inorg. nucl. Chem., (1960), 16, 365-6.
- [39] E. BLUMENTHAL, J.B.M. HERBERT - Trans. Faraday Soc., (1945) 41, 611-9.
- [40] R.K. KLOPFENSTEIN, J.H. KREKELER - N.L.C.O. 815, (1960).
- [41] A.S. KERTES, M. HALPERN - J. inorg. nucl. Chem., (1961), 19, 359-62.
- [42] E.S. LANE - Nucl. Sci. Eng., (1963), 17, 620-5.
- [43] L. WINAND, Ph. DREZE - Bull. Soc. chim. belges, (1962), 71, 410-20.
- [44] R.M. BADGER - J. chem. Phys., (1935), 3, 710-4.
- [45] W. GORDY - J. chem. Phys., (1946), 14, 305-20.
- [46] L. PAULING - Nature of the chemical bond, (1960), Cornell Press Ithaca.
- [47] W. GORDY, W.J.O. THOMAS - J. phys. Chem., (1956), 24, 439-44.
- [48] W.H. ZACHARIASEN - Acta cryst., (1948), 1, 265-9.
- [49] W.H. ZACHARIASEN, H.A. PLETTINGER - Acta cryst., (1959), 12, 526-30.
- [50] L.H. JONES - Spectrochim. Acta, (1958), 10, 395-403.
- [51] C.K.T. CONN, C.K. WU - Trans. Faraday Soc., (1938), 34, 1483-92.
- [52] J. LECOMTE, R. FREYMANN - Bull. Soc. chim., (1941), 622-5.
- [53] L.H. JONES, R.A. PENNEMAN - J. chem. Phys., (1953), 21, 542-9.
- [54] G. TRIDOT - Thèse, Université de Paris, (1954).
- [55] B.M. GATEHOUSE, A.E. COMYNS - J. chem. Soc., (1958), 3965-71.
- [56] J.E. BLOOR, A. DEMERDACHE et coll. - Can. J. Chem., (1964), 42, 2201-9.
- [57] R.C. GORE - Discuss. Faraday Soc., (1950), 9, 138-43.
- [58] J.V. BELL, J. HEISLER et coll. - J. am. chem. Soc., (1954), 76, 5185-9.
- [59] L.J. BELLAMY, L. BEECHER - J. chem. Soc., (1952), 475-83.
- [60] L.J. BELLAMY - Infrared Spectra of complex molecules, (1960), Methuen, London.
- [61] L.W. DAASCH, D.C. SMITH - Anal. Chem., (1951), 23, 853-68.
- [62] J.W. MAARSEN - Thèse, Amsterdam, (1956).
- [63] L.C. THOMAS - Chem. and Ind., (1957), 198.
- [64] F.S. MORTIMER - Spectrochim. Acta, (1957), 9, 270-81.
- [65] E. HALPERN, J. BOUCK et coll. - J. am. chem. Soc., (1955), 77, 4472-4.
- [66] E. BAUER, M. MAGAT - J. Phys. Radium, (1938), 9, 318-30.
- [67] C.I. MEYRICK, H.W. THOMSON - J. chem. Soc., (1950), 225-9.
- [68] N. SAITO, A. YAMASAKI - Bull. chem. Soc. Jap., (1963), 36, 1055.
- [69] K. NAKAMOTO - Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, (1963), John Wiley & sons - New-York.
- [70] A.L. MILLS, W.R. LOGAN - J. inorg. nucl. Chem., (1964), 26, 2191-3.
- [71] B.O. FIELD, C.J. HARDY - Quart. Rev., (1964), 18, 361-8.
- [72] K. NAITO, T. SUZUKI - J. phys. Chem., (1962), 66, 989-95.

- [73] J. LECOMTE - Spectroscopie dans l'infrarouge, Handbuch der physik, T. XXVI, (1958), Springer Verlag, Berlin.
- [74] J.A.A. KEETELAR - Rec. trav. chim. Pays-Bas, (1952), 71, 1104-14.
- [75] W.D. KUMLER, J.J. EILER - J. am. chem. Soc., (1943), 65, 2355-61.
- [76] G. MAVEL - Ann. Chim., (1964), 9, 349-57.
- [77] Brochure PERKIN-ELMER - UR-G-105/62 E.
- [78] C.N.R. RAO - Chemical applications of infrared spectroscopy, (1963), Academic Press, New-York.
- [79] S.E. WIBERLEY, L.G. BASSET - Anal. Chem., (1950), 22, 841-2.
- [80] T. SATO - J. inorg. nucl. Chem., (1964), 26, 311-9.
- [81] H.T. BAKER, C.F. BAES Jr. - J. inorg. nucl. Chem., (1962), 24, 1277-86.
- [82] M. DOMINE - BERGES - C.R., (1953), 236, 2242-4.
- [83] J. KENNEDY, A.M. DEANE - J. inorg. nucl. Chem., (1961), 19, 142-55.

FIN