

CONFIDENTIEL

THESE

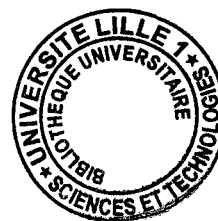
présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIÈRE ET DU RAYONNEMENT
U.F.R. de chimie**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR



Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par **Odile THERY**

ÉTUDE DE LA CO-CONVERSION URANIUM-CÉRIUM

soutenue le : 9 novembre 1999

CONFIDENTIEL

Ce travail n'aurait pu voir le jour sans le soutien financier de la Compagnie Générale des Matières nucléaires (COGEMA) et la confiance qui m'a été accordée par Madame Marie-Françoise DEBREUILLE-GRESSE, Responsable de la recherche à la COGEMA, et Monsieur Maurice TARNERO, COGEMA. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon immense gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur Michel GENET, Professeur à l'Université de Paris XI, et Monsieur Jean-Paul MOULIN, Professeur chargé de cours à l'École Centrale de Paris, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce mémoire. Je suis tout à fait consciente du surplus de travail que cela incombe et leur en suis d'autant plus redevable.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallogénie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S UPRES A 8012) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigé par Monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (U.S.T.L.), à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toutes ces années. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail.

Je remercie également Monsieur Charles MADIC, Directeur de la Recherche au Commissariat de l'Énergie Atomique (CEA de Marcoule), pour m'avoir accueilli sur le site de Marcoule et qui me fait l'honneur de faire partie de ce jury en dépit de son emploi du temps chargé.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Gérard KOEHLI, Consultant à Société Générale pour les techniques Nouvelles (S.G.N. de Saint Quentin en Yvelines), pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ces trois années et qui a aimablement accepté de participer au jury de cette thèse.

Qu'il me soit aussi permis de remercier Monsieur Guy NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie et codirecteur de ce travail, qui a su me faire part de ses nombreuses connaissances et de son expérience de la chimie en solution, parfois très complexe. Je lui suis reconnaissante de m'avoir consacré énormément de son temps et d'être présent aujourd'hui malgré une série d'expériences à l'E.S.R.F. qui commencent le 10 novembre et qui lui tiennent à coeur.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Pierre BLANC, Directeur du Laboratoire L15 d'ATALANTE, et Monsieur André BERES, Ingénieur au L15, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe pendant une semaine.

Je ne saurais oublier Monsieur Gérard POUILLARD, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L., pour sa disponibilité, pour m'avoir aidée lors de mes tentatives de dosages, pas toujours fructueuses, et enfin pour m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions avec les appareils de Travaux Pratiques.

J'ai une pensée particulière pour les techniciennes du laboratoire : Laurence qui garde le sourire même quand on demande des analyses nombreuses ,répétées et toujours pour la veille ; Nora toujours charmante même quand on l'a submerge de clichés RX et d'analyses thermiques à réaliser dans un temps record et Françoise pour le matériel et les produits qu'ils nous faut impérativement sur le champ.

J'exprime ma plus grande sympathie à tous les membres du labo, permanents ou non, qui contribuent à la bonne ambiance qui règne dans ces locaux.

Un énorme MERCI à Natacha et Sophie qui m'ont supportée pendant toutes ses années et qui m'ont aidée à surmonter beaucoup de moments difficiles sur le plan professionnel et personnel. Je remercie mes deux DEA préférés, Arnaud et François, pour leur bonne humeur, leur joie de vivre et leur amitié. Je n'oublierai jamais votre interprétation de l'Aigle Noir en duo dans la salle de préparation.

Enfin je voudrais dire un grand merci du fond du coeur à mes parents qui m'ont toujours soutenue et encouragée. Je suis consciente de la patience et de la générosité qu'ils ont eu à mon égard.

Sommaire

CONFIDENTIEL

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre I : Mise au point bibliographique.</u>	6
<u>I. 1. Précipitation des oxalates simples</u>	7
I. 1. A. L'oxalate d'uranium IV hexahydraté : $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$	7
<i>I. 1. A. 1. Synthèse</i>	7
<i>I. 1. A. 2. Étude en solution</i>	7
<i>I. 1. A. 3. Étude structurale</i>	9
<i>I. 1. A. 4. Autres hydrates</i>	9
I. 1. B. L'oxalate d'uranium VI trihydraté : $UO_2(C_2O_4), 3H_2O$	9
<i>I. 1. B. 1. Synthèse</i>	9
<i>I. 1. B. 2. Étude en solution</i>	10
<i>I. 1. B. 3. Étude structurale</i>	11
I. 1. C. L'oxalate de cérium III décahydraté : $Ce_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$	12
<i>I. 1. C. 1. Synthèse</i>	12
<i>I. 1. C. 2. Étude en solution</i>	13
<i>I. 1. C. 3. Étude structurale</i>	14
<i>I. 1. C. 4. L'oxalate de cérium III $Ce_2(C_2O_4)_3, 13H_2O$</i>	14
I. 1. D. L'oxalate de plutonium III : $Pu_2(C_2O_4)_3, 9-10H_2O$	15
<i>I. 1. D. 1. Synthèse</i>	15
<i>I. 1. D. 2. Étude en solution</i>	17
<i>I. 1. D. 3. Étude structurale</i>	18
I. 1. E. L'oxalate de plutonium IV hexahydraté : $Pu(C_2O_4)_2, 6H_2O$	18
<i>I. 1. E. 1. Synthèse</i>	18
<i>I. 1. E. 2. Etude en solution</i>	20
<i>I. 1. E. 3. Étude structurale</i>	22
<i>I. 1. E. 4. Autre hydrate : $Pu(C_2O_4)_2, 2H_2O$</i>	22
<u>I. 2. Précipitations des oxalates doubles</u>	22
I. 2. A. Les oxalates doubles d'uranium IV et d'autres ions	22
<i>I. 2. A. 1. Sels doubles avec le potassium</i>	22
<i>I. 2. A. 2. Sels doubles avec l'ammonium</i>	26
<i>I. 2. A. 3. Sels doubles acides</i>	28
I. 2. B. Les oxalates doubles d'uranium VI et d'autres ions	28
<i>I. 2. B. 1. Sels doubles avec le potassium</i>	29
<i>I. 2. B. 2. Sels doubles avec l'ammonium</i>	31
<i>I. 2. B. 3. Sels doubles avec l'hydrazinium</i>	34

I. 2. B. 4. Sels doubles acides

I. 2. C. Les oxalates doubles de cérium III et d'autres ions	38
I. 2. C. 1. Sels doubles avec le potassium	38
I. 2. C. 2. Sels doubles avec l'ammonium	38
I. 2. C. 3. Sels contenant de l'hydrazine	38
I. 2. D. Les oxalates triples d'uranium IV, de cérium III et d'autres ions	39
I. 2. D. 1. Le potassium	39
I. 2. D. 2. L'ammonium	39
I. 2. E. Les oxalates doubles de plutonium III et d'autres ions	40
I. 2. E. 1. Sels doubles avec le potassium	40
I. 2. E. 2. Sels doubles avec l'ammonium	40
I. 2. E. 3. Les oxalates d'uranium IV, de plutonium III et éventuellement d'autres ions	40
I. 2. F. Les oxalates doubles de plutonium IV et d'autres ions	41
I. 2. F. 1. Sels doubles avec le potassium	41
I. 2. F. 2. Sels doubles avec l'ammonium	41

I. 3. Calcination des oxalates 41

I. 3. A. L'oxalate d'uranium IV : $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$	41
I. 3. A. 1. Décomposition thermique	41
I. 3. A. 2. Étude structurale des hydrates intermédiaires	44
I. 3. B. L'oxalate d'uranium VI : $UO_2(C_2O_4), 3H_2O$	44
I. 3. B. 1. Décomposition thermique	44
I. 3. B. 2. Étude structurale des hydrates issus de la calcination	47
I. 3. C. L'oxalate de cérium III : $Ce_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$	48
I. 3. C. 1. Décomposition thermique sous air	48
I. 3. C. 2. Décomposition thermique sous vide	49
I. 3. C. 3. Décomposition thermique sous dioxyde de carbone	49
I. 3. D. L'oxalate de plutonium III : $Pu_2(C_2O_4)_3, 9-10H_2O$	49
I. 3. D. 1. Décomposition thermique sous air	49
I. 3. D. 2. Décomposition thermique sous argon	50
I. 3. D. 3. Décomposition thermique sous vide	50
I. 3. E. L'oxalate de plutonium IV : $Pu(C_2O_4)_2, 6H_2O$	51
I. 3. E. 1. Décomposition thermique sous air	51
I. 3. E. 2. Décomposition thermique sous atmosphère inerte	52
I. 3. E. 3. Étude structurale du dihydrate issu de la calcination	52
I. 3. F. Décomposition des oxalates doubles	53
I. 3. F. 1. Uranium IV	53
I. 3. F. 1. a. Potassium	53

I. 3. F. 1. b. Ammonium	53
I. 3. F. 1. c. Les acides	54
I. 3. F. 2. Uranium VI	54
I. 3. F. 2. a. Potassium	54
I. 3. F. 2. b. Ammonium	55
I. 3. F. 2. c. Hydrazinium	56
I. 3. F. 3. Cérium III	56
I. 3. F. 3. a. Potassium	56
I. 3. F. 3. b. Hydrazine	56
I. 3. F. 3. c. Oxalate triple d'uranium IV, de cérium III et de potassium	57
I. 3. F. 3. d. Oxalate triple d'uranium IV, de cérium III et d'ammonium	58
I. 3. F. 4. Oxalate double de plutonium III et d'ammonium	58

Chapitre II : Coprécipitation 62

II. 1. Système Plutonium IV - Uranium VI simulé par Uranium IV - Uranium VI 63

II. 1. A. Expériences réalisées avec l'acide oxalique	63
II. 1. A. 1. Synthèses	63
II. 1. A. 2. Identification des précipités par diffraction RX	63
II. 1. B. Synthèses effectuées à partir d'oxalates de potassium et d'hydrazinium	64
II. 1. B. 1. Précipitations à partir de l'oxalate de potassium	64
II. 1. B. 2. Précipitations à partir de l'oxalate d'hydrazinium	66
II. 1. B. 3. Etude structurale de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}$	67
II. 1. C. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	76
II. 1. C. 1. Dosage de l'uranium au degré IV	77
II. 1. C. 2. Dosage de l'uranium au degré VI	77
II. 1. C. 3. Evolution des solutions de nitrate d'uranium IV au cours du temps	78

II. 2. Système Uranium IV - Plutonium III simulé par Uranium IV - Cérium III 80

II. 2. A. Domaine d'existence d'un nouveau composé	80
II. 2. B. Dosages	83
II. 2. B. 1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	83
II. 2. B. 1. a. Dosage de l'uranium IV dans les eaux-mères	84
II. 2. B. 1. b. Dosage de l'uranium IV et du cérium III dans les précipités	84

II. 2. B. 2. Analyses thermiques	85
II. 2. B. 3. Potentiométrie	87
II. 2. C. Domaine de formation de l'oxalate double U^{IV}/Ce^{III}	89
II. 2. C. 1. Température de synthèse	94
II. 2. C. 2. Excès d'oxalate et acidité	94
II. 2. C. 3. Simulation numérique des conditions de précipitation	95
II. 2. D. Etude du vieillissement	100
II. 2. E. Synthèses en continu	102
<u>II. 3. Essais de précipitation (U^{IV} + M^{III})</u>	106
II. 3. A. Synthèses avec un lanthanide III	106
II. 3. B. Synthèse avec le plutonium III	113
<u>Chapitre III : Calcination des précipités oxaliques</u>	115
<u>III. 1. Les oxalates simples</u>	116
III. 1. A. Comportement thermique sous azote de l'oxalate d'uranium VI	116
III. 1. B. Comportement thermique de l'oxalate d'uranium IV	116
III. 1. B. 1. Sous azote	116
III. 1. B. 2. Sous air	119
III. 1. C. Comportement thermique de l'oxalate de cérium III	124
III. 1. C. 1. Sous azote	124
III. 1. C. 2. Sous air	124
<u>III. 2. Système Plutonium IV - Uranium VI simulé par Uranium IV - Uranium VI</u>	129
III. 2. A. Mélange d'oxalate d'uranium IV et d'oxalate d'uranium VI	129
III. 2. B. Composé au potassium	129
III. 2. C. Composés à l'hydrazine	133
<u>III. 3. Système Uranium IV - Plutonium III simulé par Uranium IV - Cérium III</u>	135
III. 3. A. L'oxalate double UCe	135

III. 3. A. 1. <i>Sous air</i>	135
III. 3. A. 2. <i>Sous azote</i>	139
III. 3. B. Mélanges d'oxalates sous azote	139
III. 3. B. 1. <i>Un mélange d'oxalates simples</i>	139
III. 3. B. 2. <i>Mélanges : oxalate simple - oxalate double UCe</i>	139
<u>III. 4. Système : Uranium IV - Lanthanides III</u>	148
III. 4. A. <i>Première série de lanthanides : La, Ce, Pr, Nd et Sm.</i>	148
III. 4. B. <i>Seconde série de lanthanides : Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb et Lu.</i>	149
<u>III. 5. Système : Uranium IV - Plutonium III</u>	149
III. 5. A. <i>Sous air</i>	149
III. 5. B. <i>Sous argon</i>	150
<u>Conclusion générale</u>	153
<u>Références bibliographiques</u>	155
<u>Annexes</u>	161

Introduction générale

L'opération de retraitement du combustible nucléaire a pour but de séparer, en combinant un ensemble d'opérations industrielles physiques et chimiques, les divers constituants du combustible irradié afin de récupérer les matières réutilisables (U et Pu) et de conditionner les déchets radioactifs. Après irradiation, un assemblage est principalement composé de trois catégories de produits (tous radioactifs à des degrés divers) : les produits d'activation (les composants métalliques de la structure de l'assemblage activé par le passage en réacteur), les produits de fission (résultat du fractionnement des noyaux fissiles lors de la réaction nucléaire) et les transuraniens (l'uranium non consommé et ses divers isotopes, le plutonium constitué de divers isotopes et les actinides mineurs (neptunium, américium et curium)).

Le plutonium formé dans les combustibles lors de leur passage en centrale est une matière fissile valorisable. Par mélange de son oxyde avec l'oxyde d'uranium appauvri, il est utilisé industriellement pour la fabrication de combustible MOX (Mélange d'oxydes) pour les réacteurs à eau légère agréés. Ainsi, le retraitement et le recyclage du Pu tente de répondre à trois enjeux :

- économique, par la valorisation de matières recyclables,
- politique, en limitant les risques de prolifération et en permettant le recyclage du Pu militaire en MOX
- de sûreté, en permettant de séparer puis de confiner dans les meilleures conditions les déchets ultimes.

La fabrication des combustibles à base de plutonium se heurte cependant à un certain nombre de contraintes techniques essentiellement dues à la manipulation délicate du plutonium, élément alliant une toxicité chimique à une toxicité radiologique imposant de travailler exclusivement en milieu confiné (boîtes à gants et cellules blindées).

Actuellement, en France, la fabrication des MOX, céramiques d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium à faible teneur en plutonium ($Pu/(U+Pu) \approx 0,05$) est basée sur les opérations suivantes :

- 1/ réalisation d'un "mélange intime", par broyage et mélange, des composés pulvérulents UO_2 et PuO_2 ,
- 2/ pastillage sous 200 à 500 MPa,
- 3/ frittage entre 1600 et 1700°C sous atmosphère réductrice.

La première étape du retraitement des combustibles mixtes, après irradiation, consiste en leur dissolution dans l'acide nitrique à chaud (procédé PUREX). La dissolution complète du combustible est nécessaire pour récupérer la matière noble, en l'occurrence le plutonium, et réduire la quantité de celui-ci dans les déchets. Il est connu que les oxydes mixtes présentant la plus grande aptitude à la mise en solution sont ceux dans lesquels le dioxyde d'uranium et le dioxyde de plutonium se trouvent sous forme d'une solution solide (l'oxyde mixte $(U, Pu)O_2$ est insoluble quand le rapport PuO_2/UO_2 est supérieur à ~60%). Bien que l'irradiation en réacteur du MOX ait un effet bénéfique sur le parachèvement de la formation de la solution solide entre UO_2 et PuO_2 , la mise en solution dans HNO_3 des oxydes mixtes dépend de façon critique des opérations de broyage et de frittage.

L'élaboration des oxydes mixtes $(U, Pu)O_2$ par voie différente de celle utilisée jusqu'à présent en France et répondant au critère de solubilité semble s'orienter vers les techniques de coprécipitation de l'uranium et du plutonium dans lesquelles "le mélange mécanique" des produits du procédé classique est remplacé par "le mélange chimique" conduisant à une meilleure homogénéité de la répartition des atomes fissiles au sein d'un produit intermédiaire calcifiable et à la diminution des contraintes de fabrication.

Les deux procédés de préparation des oxydes mixtes $(U, Pu)O_2$, développés industriellement, à l'heure actuelle, par les américains : COPRECAL et par les allemands : AUPuC, sont basés sur la séquence : précipitation simultanée de l'uranium et du plutonium puis calcination du coproduit formé.

Le procédé COPRECAL (Coprecipitation and slurry Calcination) est un procédé de calcination directe, sans étape de filtration, du synprécipité d'uranate d'ammonium et d'hydroxyde de plutonium (IV).

La suspension formée lors de l'addition d'ammoniac à une solution de nitrate d'uranyle et de nitrate de plutonium (IV) est introduite en continu dans un four à lit fluidisé. Le mélange UO_3 - PuO_2 , issu du traitement de cette pulpe est alors soumis à une réduction sous atmosphère hydrogénée à une température comprise entre 700 et 800°C qui conduit à la formation de l'oxyde mixte (U, Pu) O_2 ; un traitement final de stabilisation de l'oxyde mixte (réoxydation partielle) est réalisé à haute température avec du dioxyde de carbone.

Ce procédé diminue l'accessibilité à la matière fissile. Bien que l'hydroxyde de plutonium semble bien dispersé dans la matrice d'uranate d'ammonium, il n'est pas possible d'inhiber totalement la formation d'agglomérats riches en plutonium ; lors de l'étape finale de calcination, ces agglomérats génèrent des produits réfractaires insolubles dans l'acide nitrique.

Le procédé AUPuC (Ammonium Uranyl Plutonyl Carbonate) est l'adaptation à la coprécipitation de l'uranium et du plutonium du procédé AUC (Ammonium Uranium Carbonate) utilisé en Allemagne pour l'élaboration du dioxyde d'uranium.

Le carbonate double d'actinyles et d'ammonium, solide formé à partir d'une solution contenant un mélange d'ions uranyle (VI) et de plutonyle (VI) conduit, après calcination réductrice, à l'obtention d'un oxyde mixte répondant aux caractéristiques requises pour la fabrication des combustibles nucléaires. Vu les états d'oxydation de l'uranium et du plutonium au sein du réseau cristallographique du coprécipité, cette méthode produit une véritable cocrystallisation des deux espèces métalliques, ce qui n'est pas obtenu par les autres procédés.

Ce procédé, fort intéressant, est quant à lui générateur d'effluents relativement chargés en uranium et plutonium, ce qui révèle une coprécipitation incomplète. Néanmoins, la qualité des oxydes mixtes obtenus par ce procédé montre que la coprécipitation est la voie vers laquelle doivent s'orienter les efforts de recherche pour la définition de procédés performants de préparation des oxydes mixtes.

La coprécipitation fait l'objet de nombreux développements, essentiellement dans le but d'utiliser les complexes formés comme précurseurs d'oxydes mixtes. Ce mode de synthèse conduit à un mélange intime des constituants à l'échelle atomique. Cette méthode évite les broyages et traitements thermiques répétés, souvent nécessaires à l'obtention de phases pures par synthèse à l'état solide.

Les sels doubles, ainsi synthétisés, doivent obéir à certaines contraintes :

- leur décomposition doit être facile à mettre en oeuvre,
- la dégradation du précurseur doit être totale et ne laisser aucun résidu gênant,
- pour un procédé industriel, le complexant doit être peu coûteux et abondant.

Dans ce contexte, il nous a paru intéressant d'étudier l'obtention d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium homogènes en utilisant les complexes oxaliques comme précurseurs. L'acide oxalique est un des réactifs utilisés dans l'industrie du nucléaire pour synthétiser les oxydes d'uranium et de plutonium. Les complexants oxaliques sont courants et l'obtention de sels est relativement simple à mettre en oeuvre. En outre, les oxalates se décomposent avant 500°C en un mélange gazeux CO + CO₂, mélange réducteur qui peut éventuellement permettre d'économiser une étape de traitement des oxydes.

Le premier système qui a été retenu est : uranium VI - plutonium IV.

L'intérêt de cette co-conversion est d'utiliser les éléments à leurs degrés d'oxydation de sortie des cycles d'extraction, qui sont, de plus, stables en solution nitrique.

Le second système étudié est : uranium IV - plutonium III.

Le Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide, n'étant pas habilité à manipuler du plutonium, la simulation de la coconversion Pu(IV)/U(VI) a été réalisée sur le système U(IV)/U(VI).

Les essais réalisés dans le cadre de la thèse sur le système U(IV)/Pu(III) portent sur un simulant inactif du plutonium, le cérium III. Le Ce(III) et le Pu(III) ont des propriétés physicochimiques proches et leurs rayons ioniques en coordinence VIII sont voisins ($r_{\text{Ce}^{III}}=1,01\text{\AA}$ et $r_{\text{Pu}^{III}}=1,00\text{\AA}$) [1].

La structure du mémoire s'articule de la façon suivante.

La première partie consiste en une synthèse bibliographique sur la précipitation des oxalates d'uranium, de cérium, de plutonium et de quelques oxalates doubles et sur l'étude de la calcination de ces composés.

Le second chapitre est consacré à l'étude expérimentale des deux systèmes choisis. En ce qui concerne le système U^{IV} - Ce^{III} , une étude paramétrique plus approfondie sur les conditions optimales de précipitation a été réalisée.

La dernière partie est réservée à la calcination des coprécipités issus des différents systèmes étudiés et à l'étude des oxydes ainsi obtenus.

Chapitre I : Mise au point bibliographique.

L'étude bibliographique entreprise, au cours de la première année de thèse au CIDRA (Marcoule) et à la bibliothèque universitaire de Lille, a donné lieu à ce chapitre.

Dans un premier temps, la recherche bibliographique a été orientée vers les oxalates simples d'uranium IV, d'uranium VI, de cérium III et de plutonium au degré III et IV.

Les premiers résultats, obtenus sur le système U^{IV}/U^{VI} , ont mis en évidence la présence d'ammonium dans la solution de nitrate d'uranium IV. D'autres essais ont été réalisés à partir d'oxalate de potassium. Une seconde partie est donc consacrée aux oxalates doubles.

Dans une deuxième étape, les travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude de la conversion des oxalates précipités. Les paragraphes suivants concernent la bibliographie sur la calcination des oxalates cités dans le début du premier chapitre.

I. 1. Précipitation des oxalates simples

I. 1. A. L'oxalate d'uranium IV hexahydraté : $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$

La forme la plus stable de l'oxalate d'uranium IV est l'hydrate $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$. Par décomposition thermique de ce composé, le dihydrate $U(C_2O_4)_2, 2H_2O$, le monohydrate $U(C_2O_4)_2, H_2O$ et la forme anhydre $U(C_2O_4)_2$, peuvent être stabilisés et isolés.

I. 1. A. 1. Synthèse

Lipovskii *et al* [2] ont préparé l'oxalate uraneux IV hexahydraté $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$ par addition d'une solution aqueuse saturée d'acide oxalique à une solution chaude d'uranium IV diluée dans HCl. Le composé obtenu est vert foncé.

Philipps *et al* [3 et 4] synthétisent $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$ en ajoutant, à 25% d'excès d'acide oxalique, une solution aqueuse de $U(HCOO)_4$ à température ambiante.

Pour obtenir cet oxalate, un autre mode de synthèse a été employé par Grinberg *et al* [5]. Ils l'obtiennent en réduisant électrolytiquement une solution saturée d'oxalate d'uranyle, puis en la mélangeant à de l'acide oxalique. L'oxalate est ensuite filtré, lavé à l'acétone puis séché sous vide.

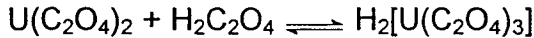
Favas *et al* [6] ont également préparé l'oxalate d'uranium IV hexahydraté. 2mmol de nitrate d'uranyle sont dissoutes dans de l'acide chlorhydrique chauffé à 80°C. Le dithionite de sodium est ajouté lentement et sous agitation puis 1cm³ d'HCl concentré est additionné. L'ensemble est chauffé pour dissoudre le solide, la solution est alors filtrée pour obtenir un liquide limpide et vert. Une solution d'acide oxalique est ensuite ajoutée sous agitation, le tout est maintenu sous agitation 30min. Le solide formé est ensuite lavé cinq fois à l'eau, filtré et séché à l'air.

I. 1. A. 2. Étude en solution

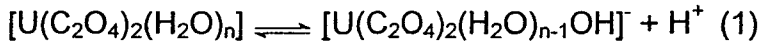
Il est montré que la présence, en quantité significative, de $H_2C_2O_4$ dans les solutions retarde l'oxydation de U^{4+} , la solubilité de $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$ dans l'acide oxalique a donc été étudiée par Grinberg *et al* [7]. La solubilité du sel augmente en même temps que la concentration en acide oxalique, 41mg de sel sont solubles

CONFIDENTIEL

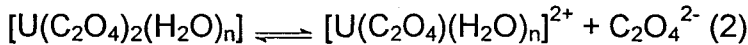
dans 1 litre d'acide oxalique 0,001N tandis que, dans $H_2C_2O_4$ 1,50N, la quantité soluble devient 213mg. La réaction dans l'acide oxalique serait la suivante :



D'après Grinberg *et al* [8] la dissociation de l'oxalate est la suivante :

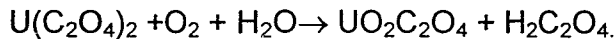


constante de dissociation maximale estimée de $0,8 \cdot 10^{-4}$



L'équilibre (1) est prédominant (70%).

La solubilité mesurée dans H_2O à $25^\circ C$ est de $5 \cdot 10^{-2} g$ de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans 1000g de solution soit $9,7 \cdot 10^{-3}$ mole dans 100g de solution [5] et la mobilité du complexe ionique $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$ à $25^\circ C$ est de $60 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 / g \cdot \text{equiv}$. [8]. La conductivité électrique molaire varie de 451 à $495 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2$. Les auteurs ont observé l'oxydation de l'oxalate dans les solutions aqueuses et dans les solutions d'un certain nombre d'acides (HCl, $H_2C_2O_4$) suivant la réaction :



Les solubilités de l'oxalate d'uranium ont été mesurées dans des solutions 0,1N, 0,5N et 1N des acides H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$ et HCO_2CH_3 (fig I. 1 et I. 2).

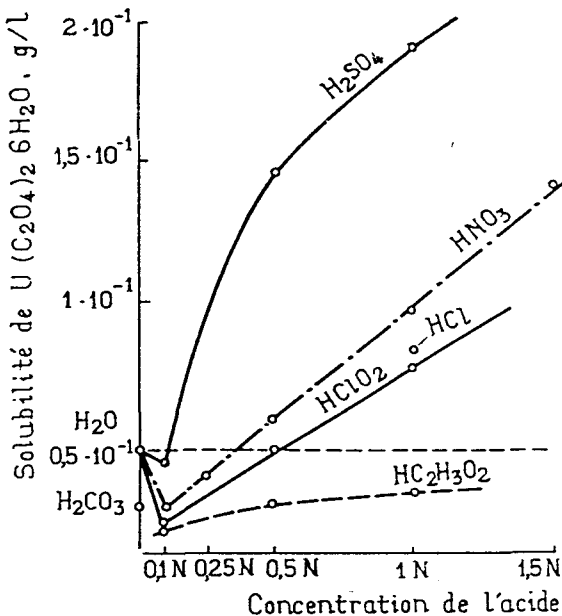


Figure I. 1 : Solubilité de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans les acides [8].

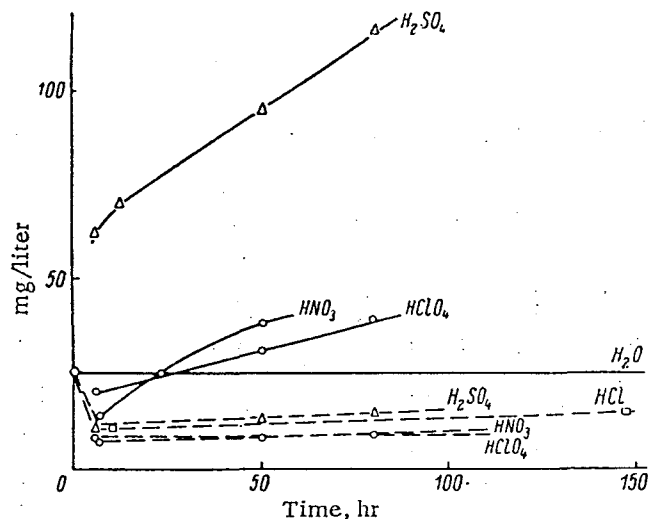


Figure I. 2 : Variation de la solubilité de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans 0,1N d'acide sous N_2 en fonction du temps (pointillés quantité d' U^{IV} en solution, traits pleins quantité d'uranium total en solution) [7]

*I. 1. A. 3. Étude structurale***CONFIDENTIEL**

Jenkins *et al* [9 et 10] ont déterminé les caractéristiques cristallographiques de l'oxalate $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Le système est triclinique, les paramètres de maille valent $a=6,388(3)\text{Å}$, $b=6,388(3)\text{Å}$, $c=7,881(4)\text{Å}$, $\alpha=91,64(1)^\circ$, $\beta=91,64(1)^\circ$ et $\gamma=89,45(1)^\circ$.

La masse spécifique théorique est de 2,69 et celle observée est de $2,58\text{g/cm}^3$ avec $Z=1$ d'après Bressat *et al* [11].

I. 1. A. 4. Autres hydrates

Deux autres hydrates sont référencés dans la littérature : le trihydrate $U(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ et le pentahydrate $U(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$, ils ne figurent que dans les articles de Hutchison *et al* [12 et 13] et de Cappelina *et al* [14].

L'oxalate $U(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$ est précipité à partir d'une solution aqueuse, contenant $U(SO_4)_2 \cdot 3,26H_2O$ dans 0,1N d'acide sulfurique H_2SO_4 , à laquelle est additionné de l'acide oxalique à 60°C et sous atmosphère d'azote. La solution et le précipité sont chauffés ultérieurement à 90°C et maintenu à cette température pendant 1h, ce mode opératoire est décrit par Hutchison *et al* [12]. $U(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$ est filtré, lavé avec de l'eau, C_2H_5OH et $(C_2H_5)_2O$ puis séché sous vide à température ambiante. La synthèse de l'oxalate trihydraté n'est pas décrite.

I. 1. B. L'oxalate d'uranium VI trihydraté : $UO_2(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$

La forme la plus stable de l'oxalate d'uranyle est l'hydrate $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$. Par décomposition thermique de ce composé, le monohydrate $UO_2C_2O_4 \cdot 1H_2O$ ainsi que la forme anhydre $UO_2C_2O_4$, peuvent être stabilisés et isolés.

I. 1. B. 1. Synthèse

Staritzky *et al* [15] préparent l'oxalate d'uranyle trihydraté en additionnant un excès d'acide oxalique à une solution de nitrate d'uranyle dilué dans de l'acide nitrique 1M, le tout est porté à 80°C (le pH vaut 0,4).

Jayadevan *et al* [16 et 17] et Chernyaev *et al* [18] obtiennent l'oxalate en mélangeant une solution saturée et chaude d'acide oxalique à une solution concentrée de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans HNO_3 molaire.

Pour augmenter la pureté, Buttress *et al* [19] recristallisent deux fois les cristaux jaunes obtenus de la même façon que Jayadevan *et al* [17], dans une solution d'acide oxalique. Les phases solides en équilibre dans le système $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ sont $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ d'après Bol'shakov *et al* [20].

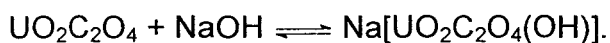
L'oxalate $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ est de couleur jaune, qu'il soit sous forme de cristaux ou de poudre.

1. 1. B. 2. Étude en solution

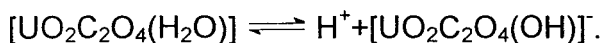
Bol'shakov *et al* [21] ont étudié la solubilité de l'oxalate d'uranyle trihydraté. Ils ont découvert qu'à 25°C, dans le système réciproque quaternaire $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{HNO}_3$, une augmentation de la concentration de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ diminue la solubilité de l'oxalate qui précipite sous la forme $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$.

L'oxalate à $3\text{H}_2\text{O}$ se dissocie dans l'eau, $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. L'oxalate d'uranyle, en tant que sel dans un solvant tel que l'eau, est un faible électrolyte. La constante de dissociation est approximativement $5 \cdot 10^{-7}$ d'après l'étude de Grinberg *et al* [22].

Par titrage potentiométrique de l'oxalate d'uranyle en solution avec NaOH, Grinberg *et al* [22] ont noté deux sauts de pH sur la courbe de pH en fonction du rapport NaOH/ $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Lors du premier saut 0,9 mole de soude ont été utilisées par mole d'oxalate d'U(VI) et la solution est restée claire. Le schéma de la réaction est le suivant :



Les propriétés acides peuvent être attribuées à l'équilibre suivant :



Le second saut de pH se trouve entre le taux 2,03 et 2,3 ce qui indique la formation de $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Le pH de la solution d'oxalate d'uranyle comparé avec celui des composés d'uranium IV en solution, indique que la coordination de l'eau avec l'ion U(IV) est plus acide que celle de l'eau avec UO_2^{2+} .

Les études concernant la solubilité dans l'acide nitrique, à 25 et 50°C, indiquent que la solubilité de l'oxalate augmente, à forte acidité, avec formation du nitrate

~~CONFIDENTIEL~~

d'uranyle. Le monohydrate est formé pour un poids en HNO_3 supérieur à 48,5% à 25°C selon Bol'shakov *et al* [23]. Pour 70% HNO_3 c'est l'oxalate anhydre qui se forme d'après Amphlett *et al* [24].

Le produit de solubilité de l'oxalate $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mesurée à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ par Moskvin *et al* [25], vaut $S_S = 2,2 \cdot 10^{-9}$ dans HClO_4 de concentrations 1M, 3M et $S_S = 3,2 \cdot 10^{-9}$ dans HNO_3 de concentrations 2M, 3M.

Pimentel *et al* [26 et 27] ont également étudié la solubilité de l'oxalate dans l'acide nitrique à $24,95 \pm 0,02^\circ\text{C}$.

1. 1. B. 3. Étude structurale

Staritzky *et al* [15] ont étudié, du point de vue structural, l'oxalate d'uranyle trihydraté. Il cristallise dans une maille monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres suivant $a=5,61\text{Å}$, $b=17,04\text{Å}$, $c=9,41\text{Å}$, $\beta=98,2^\circ$ avec $Z=4$. La densité mesurée par flottation vaut 3,08 alors que la valeur calculée est de 3,07.

Plus tard Jenkins *et al* [9] et Jayadevan *et al* [17] ont décrit la structure de l'oxalate dans une maille monoclinique de paramètres $a=5,623(5)\text{Å}$, $b=17,065(5)\text{Å}$, $c=9,451(3)\text{Å}$, $\beta=98,74(1)^\circ$ et $Z=4$.

L'étude structurale des cristaux du trihydrate montre qu'une molécule d'eau fait partie de la coordination de l'atome d'uranium, lequel se trouve au centre d'une bipyramide à base pentagonale. Le plan équatorial est constitué de cinq atomes d'oxygène, quatre viennent de deux groupements oxalate indépendants et le cinquième d'une molécule d'eau (fig I. 3).

Les oxalates sont coplanaires et tétradentates, chaque groupe oxalique forment un pont entre deux ions UO_2^{2+} . Les deux autres molécules d'eau lient, en formant des zigzags, les couches de $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ par des liaisons hydrogène (fig I. 4).

La distance U-O calculée dans le groupe $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ vaut $1,63(4)\text{Å}$ [17] alors que la moyenne des distances U-O équatoriales est $d=2,49(4)\text{Å}$. La distance U-O de $1,63\text{Å}$ semble petite, elle devrait être de l'ordre de $1,74\text{Å}$.

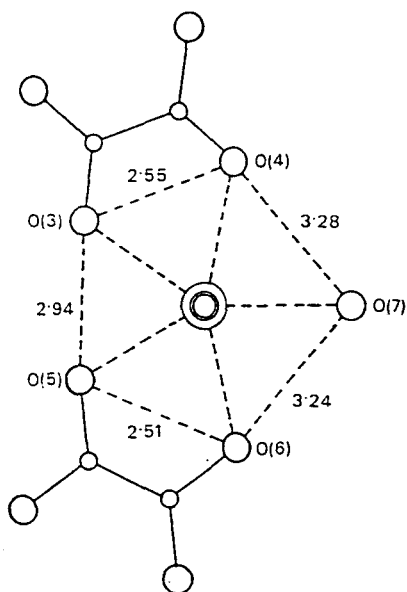


Figure I. 3 : Projection de l'environnement de U^{VI} suivant l'axe $O=U=O$. O(7) provient d'une molécule d'eau [17].

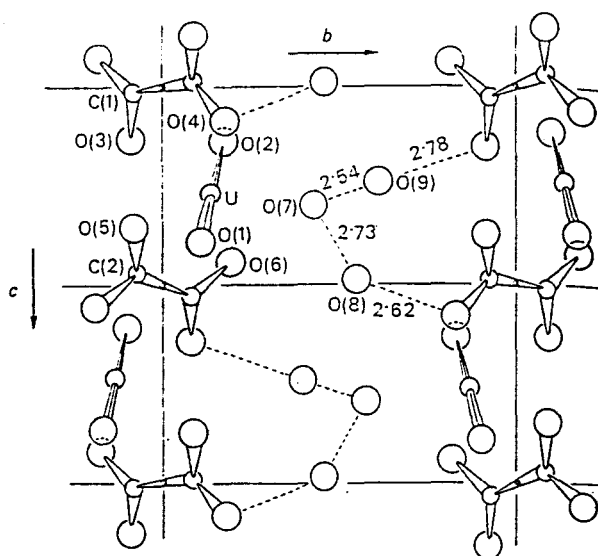


Figure I. 4 : Projection dans le plan (100) de la maille. Les pointillés représentent les liaisons hydrogène [17].

D'après des mesures en infrarouge sur l'oxalate d'uranyle trihydraté, Kundu *et al* [28] ont déterminé la distance U-O, elle vaudrait 1,73Å.

L'éclatement du niveau $U_{6p,3/2}$ a été calculé et mesuré, les résultats sont reportés dans l'étude du spectre de photoémission X du composé faite par Veal *et al* [29]. Ils ont déterminé de cette façon la distance UO_1 , elle vaut 1,74Å et $\Delta E_{exp}=4,4eV$.

I. 1. C. L'oxalate de cérium III décahydraté : $Ce_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$

L'oxalate de cérium III le plus courant est le décahydrate $Ce_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$ mais, récemment, $Ce_2(C_2O_4)_3, 13H_2O$ a également été décrit.

I. 1. C. 1. Synthèse

Wendlandt [30] synthétise l'oxalate de cérium III en dissolvant 0,3g de nitrate de cérium dans 200mL d'eau. A cette solution sont additionnés 2mL d'acide nitrique 6N et une solution d'oxalate de méthyle (3g dans 40mL d'eau). Après agitation, la solution est placée dans un bain d'eau bouillante pendant 3h, l'oxalate précipite. La suspension est retirée du bain et laissée à température ambiante pendant une nuit. Le précipité est filtré, le solide est ensuite lavé quatre fois avec 10mL d'eau, deux fois avec 10mL d'éthanol à 95% et une fois avec 10mL d'éther. La poudre est séchée à l'air à température ambiante pendant 24h.

En partant d'une solution diluée d'acide oxalique mélangée à une solution de chlorure de cérium, le décahydrate de cérium précipite à température ambiante [30]. Spedding *et al* [31] obtiennent par cette méthode $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

El-Houte *et al* [32] obtiennent $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en partant d'une solution de nitrate de cérium qu'ils mélangent à une solution d'oxalate d'ammonium en agitant vigoureusement. Le pH est maintenu entre 6 et 7 par addition d'ammoniac. Le précipité est filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à température ambiante pendant plusieurs jours.

1. 1. C. 2. Étude en solution

Crouthamel *et al* [33 et 34] ont porté leur étude sur la solubilité de l'oxalate de cérium dans des solutions de différentes concentrations en ions oxalique. Le produit de solubilité vaut $5,9 \cdot 10^{-30}$ à 25°C .

Korenman [35], Grenthe *et al* [36], Berdonosov [37], Talipov *et al* [38], Panova *et al* [39] ont déterminé le produit de solubilité de cet oxalate à 20 ou 25°C , ils trouvent entre $(5,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-30}$ et $(7,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-25}$.

D'après Babko *et al* [40], le produit de solubilité de $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ vaut $K=3 \cdot 10^{-26}$.

Bhat *et al* [41] ont mesuré la solubilité de l'oxalate de cérium dans une solution 0,1M d'EDTA en utilisant différentes conditions de pH et de température. Pour un $\text{pH}=4,35$ et à 25°C ils solubilisent 0,53g d'oxyde par litre, pour un $\text{pH}=4,5$ mais à 40°C la solubilité devient 1,002g d'oxyde par litre. Ils déduisent de leur étude le produit de solubilité : $1,62 \cdot 10^{-29}$ à 25°C .

Gelsema *et al* [42] ont mesuré la solubilité de l'oxalate de cérium anhydre dans l'eau à 25°C , elle vaut $3,11 \pm 0,16\text{mg/L}$.

Selon Crouthamel *et al* [40], les complexes de cérium $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ et $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ont des conductances équivalentes de $70 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ dans l'eau à 25°C .

Stepanov *et al* [43] ont établi la fonction de formation dans le système cérium-acide oxalique. Ils ont calculé les constantes de stabilité des complexes $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ et $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$: $k_1=(7,7 \pm 3,0) \cdot 10^5$, $k_2=(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^4$ pour une force ionique $\mu=0,1$ (en milieu KCl), à la température de 25°C et $\text{pH}=1,5$.

Chang [44] a étudié la précipitation de l'oxalate $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Il a noté le temps que mettait 1,5g d'oxalate de cérium à se dissoudre dans 20mL d'acide nitrique de concentration variable. Pour une concentration de 3M, à 22°C comme à 50°C, il observe au bout de 30min encore du solide en suspension. Par contre, il suffit de 60 secondes à 50°C pour dissoudre la totalité de l'oxalate dans une solution de $[HNO_3]=8M$ (4min à 22°C).

Sarver *et al* [45] ont mesuré la solubilité de l'oxalate de cérium dans différents acides. Dans 100g d'acide chlorhydrique 2N ils dissolvent 0,5518g d'oxalate anhydre. Quand ils mélangent de l'acide oxalique 0,5N avec HCl 2N, la solubilité devient 0,0338g d'oxalate anhydre dans 100g de solution.

Dans 100g d'acide nitrique 2N, la solubilité est de 0,6808g d'oxalate anhydre. Si les 100g de solution contiennent HNO_3 2N et $H_2C_2O_4$ 0,5N alors la solubilité diminue à 0,0526g.

Dans 100g d'acide sulfurique 1,846N, la solubilité est de 0,3820g d'oxalate anhydre.

I. 1. C. 3. Étude structurale

Hansson [46] a déterminé les paramètres cristallins de l'oxalate de cérium. Il cristallise dans une maille monoclinique de paramètres $a=11,780(3)\text{Å}$, $b=9,625(3)\text{Å}$, $c=10,401(3)\text{Å}$ et $\beta=119,07(2)^\circ$.

Ollendorff *et al* [47] ont réalisé l'étude structurale de $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ par diffraction X sur monocristal. L'oxalate cristallise dans une maille monoclinique de paramètres $a=11,347(9)\text{Å}$, $b=9,630(4)\text{Å}$, $c=10,392(6)\text{Å}$ et $\beta=114,52(5)^\circ$ avec $Z=2$. La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P2_1/c$.

La densité mesurée vaut $d_{mes}=2,33$, la densité calculée est de 2,329.

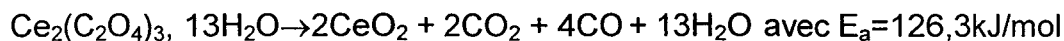
I. 1. C. 4. L'oxalate de cérium III $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 13H_2O$

Gallagher *et al* [48] préparent cet hydrate en mélangeant du nitrate de cérium 2,2M à de l'acide nitrique 5,8M avec de l'acide oxalique 0,95M à 50°C, la réaction se fait très lentement.

CONFIDENTIEL

La décomposition de cet hydrate est caractérisée par trois étapes. A 79°C la perte est de 3 molécules d'eau. La seconde phase est la déshydratation complète du décahydrate, elle a lieu à 155°C. La décomposition de l'oxalate anhydre se fait à 315°C, le dioxyde de cérium est obtenu à 400°C.

L'équation de la décomposition est la suivante :



I. 1. D. L'oxalate de plutonium III : $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9-10\text{H}_2\text{O}$

La forme la plus stable de l'oxalate de plutonium III est l'hydrate $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9-10\text{H}_2\text{O}$. Par décomposition thermique de ce composé, la forme anhydre $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, peut être stabilisée et isolée.

I. 1. D. 1. Synthèse

Patton [49] obtient cet oxalate en mélangeant 3,3mm³ d'acide oxalique 0,1M à 8mm³ d'une solution de plutonium trivalent 0,027M dans l'acide chlorhydrique 0,5M.

Mastick [50] fait réagir de l'oxalate de sodium 1M sur une solution nitrique de plutonium en présence d'iodure de potassium.

Dawson *et al* [51] ont précipité l'oxalate de plutonium III décahydraté à partir de solutions de Pu^{3+} et d'acides minéraux mélangées avec de l'acide oxalique ou de l'oxalate de sodium. La poudre ainsi obtenue est bleu-vert. Pu^{3+} est stabilisé à ce degré en milieu acide par des réducteurs comme l'acide ascorbique ou l'hydroxylamine.

Jenkins *et al* [9] ont préparé l'oxalate de plutonium III à partir d'une solution de nitrate de Pu IV. La solution de nitrate de Pu IV est réduite par addition d'un excès de 100% de chlorure d'hydroxylamine. Le mélange est chauffé à 50°C puis abandonné pendant 24h à température ambiante. Une solution à 30% d'excès d'acide oxalique est additionnée lentement (3mL/min) à la solution de Pu III maintenue sous agitation. Le mélange est porté à une température comprise entre

CONFIDENTIEL

25 et 75°C pendant 30min. Le précipité bleu-vert est filtré, lavé avec de l'acide nitrique 2M ou de l'acétone puis séché sous vide.

Esteban *et al* [52] ont synthétisé l'oxalate de Pu III en additionnant lentement, à température ambiante, une solution d'acide oxalique 1M à une solution contenant 5 à 100g/L de plutonium dans de l'acide nitrique 1M. Avant la précipitation le plutonium est stabilisé au degré trois par addition d'acide ascorbique 1M en présence d'un inhibiteur d'oxydation comme l'hydrazine.

Zhiganov *et al* [53] ont étudié les effets des conditions de préparation de l'oxalate de plutonium III sur la taille et la forme des cristaux synthétisés. Ils obtiennent des plaques allongées de dimensions 70x15µm quand ils additionnent l'acide oxalique progressivement pendant 30min à 50°C à une solution contenant 0,01M de plutonium et 0,5M d'acide nitrique. Quand ils augmentent les concentrations, [Pu]=0,02-0,12M et [HNO₃]=0,5-1M, les précipités obtenus ne sont formés que d'agglomérats de cristaux. La vitesse d'addition, ainsi que la concentration d'acide nitrique, d'acide oxalique et de plutonium sont également importants.

Sun *et al* [54] ont également étudié la précipitation de l'oxalate de plutonium III. Selon eux, les conditions expérimentales optimales de précipitation pour utiliser un équipement en continu sont : [H⁺]=1,5 à 2,5M, [H₂C₂O₄]=0,15 à 0,25M, la température doit être comprise entre 20 et 70°C et le temps de réaction est de 20-30min.

D'après Yarbrow *et al* [55 et 56], l'utilisation de l'oxalate de diéthyle est une meilleure technique que la précipitation à partir d'acide oxalique. A 75°C, elle laisse 50% de Pu en moins dans le filtrat en un temps de filtration raisonnable. De plus, le procédé est plus simple à mettre en oeuvre. Le taux d'hydrolyse et celui de précipitation peuvent être contrôlés par variation de la température.

I. 1. D. 2. Étude en solution

Zubarev *et al* [57] ont étudié les complexes oxaliques du plutonium. D'après eux, le plutonium III s'oxyde facilement en plutonium IV en solution oxalique faiblement acide.

Gel'man *et al* [58] ont étudié la solubilité de cet oxalate dans l'eau. Elle est de $4,32 \cdot 10^{-6}$ mole par litre à 20°C. Ceci correspond à un produit de solubilité de $1,62 \cdot 10^{-25}$. Selon Gel'man *et al* [59], à 70°C, le produit de solubilité vaut $2,52 \cdot 10^{-22}$.

D'après Cunnigham [60], la solubilité dans l'acide oxalique de ce composé est de 460mg de Pu par litre dans 0,5M d'acide oxalique, elle ne vaut plus que 6mg Pu/L dans 0,14M de $H_2C_2O_4$.

Fomin *et al* [61] et Gel'man *et al* [58] ont étudié la solubilité de l'oxalate de plutonium trivalent dans l'oxalate de potassium et dans l'oxalate d'ammonium. Fomin *et al* [62] calculent pour différentes concentrations en $K_2C_2O_4$ et à différents pH la constante de dissociation de l'ion $Pu(C_2O_4)_4^{5-}$. Ils obtiennent $7,3 \cdot 10^{-12}$ pour la constante quand $[K_2C_2O_4]=0,78M$ et $pH=3,9$, par contre pour un même pH mais une concentration en oxalate de potassium de 0,35M la constante ne vaut alors que $1,5 \cdot 10^{-12}$. Selon Gel'man *et al* [63], pour une concentration en $K_2C_2O_4$ de 0,8M, la solubilité de l'oxalate de plutonium $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ vaut $1,71 \cdot 10^{-3}M$ à 20°C. Ils ont également mesuré la solubilité dans l'oxalate d'ammonium, elle vaut, à 70°C, $2,25 \cdot 10^{-3}M$ dans $(NH_4)_2C_2O_4$ de concentration 0,7M. Les ions complexes qui se forment dans les solutions oxaliques sont $[Pu(C_2O_4)_2]$, $[Pu(C_2O_4)_3]^{3-}$ et $[Pu(C_2O_4)_4]^{5-}$.

Burney *et al* [64] ont mesuré la solubilité de l'oxalate dans des solutions aqueuses contenant à la fois de l'acide oxalique et de l'acide nitrique. La solubilité augmente en même temps que la concentration en acide nitrique, mais diminue avec l'augmentation de la concentration en acide oxalique.

Hasilkar *et al* [65] ont étudié la solubilité de $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ en fonction du rapport $[HNO_3]/[HCl]$, de l'excès d'acide oxalique et de la concentration en acide ascorbique à température ambiante ($\sim 25^\circ C$). La solubilité est de $\sim 15mg/L$ de

plutonium aussi bien dans une solution 1M HNO₃ que dans une solution 1M HCl quand la concentration en acide oxalique dans la solution est de 0,2M. Pour une concentration en acide nitrique de 2M, la solubilité vaut 54,5mg/L de Pu alors que pour la même concentration en acide chlorhydrique elle vaut 40,2mg/L de Pu. La solubilité de l'oxalate, dans le cas où la concentration en acide ascorbique vaut 0,05M et [H₂C₂O₄]=0,2M, augmente avec l'acidité. Dans des solutions de concentrations 0,5M-1M de HNO₃/HCl la solubilité est de 15mg/L de Pu. Par contre la solubilité de l'oxalate de plutonium diminue quand la concentration en acide ascorbique augmente.

I. 1. D. 3. Étude structurale

Chackraburttty [66] ainsi que Jenkins *et al* [9] ont étudié la structure de l'oxalate de plutonium III décahydraté.

Il cristallise dans une maille monoclinique, le groupe d'espace est probablement P2₁/m. L'oxalate est isostructural aux composés M₂(C₂O₄)₃, 10H₂O (M=La, Nd et Gd). Les paramètres de maille annoncés par Chackraburttty [66] sont a=11,840(5)Å, b=9,400(4)Å, c=10,660(5)Å, β=120,13° et V=1026Å³.

L'excellente cristallinité de l'oxalate obtenu par Jenkins *et al* [9] leur a permis de collecter plus de données RX que Chackraburttty [66]. Les paramètres de maille sont a=11,595(3)Å, b=9,599(5)Å, c=10,171(2)Å, β=118,94(1)° et V=990Å³.

I. 1. E. L'oxalate de plutonium IV hexahydraté : Pu(C₂O₄)₂, 6H₂O

La forme la plus stable de l'oxalate de plutonium IV est l'hydrate Pu(C₂O₄)₂, 6H₂O. Par décomposition thermique de ce composé, la forme anhydre Pu(C₂O₄)₂, peut être stabilisée et isolée. Le dihydrate est aussi un composé stable.

I. 1. E. 1. Synthèse

Harvey [67], Dawson *et al* [51] et Waterbury *et al* [68] obtiennent cet oxalate en ajoutant de l'acide oxalique à une solution nitrique de plutonium tétravalent. Le précipité est lavé à l'alcool éthylique et séché à la température ambiante. Cet oxalate est vert jaunâtre.

Rao *et al* [69], Kartushova *et al* [70] et Myers [71] ont synthétisé l'oxalate Pu(C₂O₄)₂, 6H₂O en mélangeant de l'acide oxalique à une solution de nitrate de

plutonium en milieu acide nitrique. Le précipité est ensuite lavé avec de l'acide nitrique dilué et de l'alcool ou de l'acétone.

Abrahamson [72] utilise l'oxalate de diméthyle pour homogénéiser la précipitation de l'oxalate de plutonium IV hexahydraté. Il chauffe à 60°C une solution contenant du plutonium, de l'acide nitrique molaire et du peroxyde d'hydrogène pour stabiliser le Pu IV. Une heure après l'addition de H₂O₂ une quantité d'oxalate de diméthyle est additionnée. Le tout est laissé sous agitation une heure après que le diméthyle soit dissout. Le mélange est refroidi à la température ambiante puis filtré.

Jenkins *et al* [9] préparent l'oxalate hexahydraté en mélangeant, dans un premier temps, 3mL d'une solution contenant Pu(NO₃)₄ (300g/L) dans de l'acide nitrique 10M avec 1mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène à température ambiante. La solution est chauffée doucement à 75°C et maintenue à cette température pendant 15min. Le mélange est refroidi jusqu'à la température ambiante. L'oxalate est précipité à 25°C par addition d'un excès de 10% d'acide oxalique à la solution de plutonium à la vitesse de 3mL H₂C₂O₄ par minute sous une agitation constante. Le produit est centrifugé ou filtré puis lavé avec de l'acide nitrique dilué et enfin séché sous vide.

Waterbury *et al* [68] évaporent une solution de plutonium après avoir ajouté 1mL d'acide nitrique 15M en la plaçant dans un bain-marie. Le résidu est dissout dans 50mL d'acide chlorhydrique 0,5M. Un excès de 5% d'acide oxalique, dissout dans 50mL HCl 0,5M, est additionné à la solution précédente. Le mélange est chauffé puis laissé à reposer pendant 2 jours. Le précipité, après centrifugation, est lavé avec de l'eau.

Rao *et al* [73] ont étudié la précipitation de l'oxalate de plutonium IV à partir de solutions homogènes. Ils utilisent une solution de nitrate de Pu (HNO₃ 1M) à laquelle ils ajoutent, à la température de 75°C, une solution d'oxalate de diéthyle (excès de 0,1M). Le précipité est filtré puis séché en dessiccateur sous vide.

Selon Dawson *et al* [51] le séchage sous vide de l'oxalate précipité conduit à la forme hexahydratée.

D'après Waterbury *et al* [68] le fait de prolonger le temps de séchage permet d'obtenir un mélange d'oxalates de Pu IV dont le taux d'hydratation varie entre 1,47 et 6,64.

Borgonovi *et al* [74] ont développé un modèle dynamique concernant la précipitation en mode continu de l'oxalate de plutonium selon les conditions de synthèse.

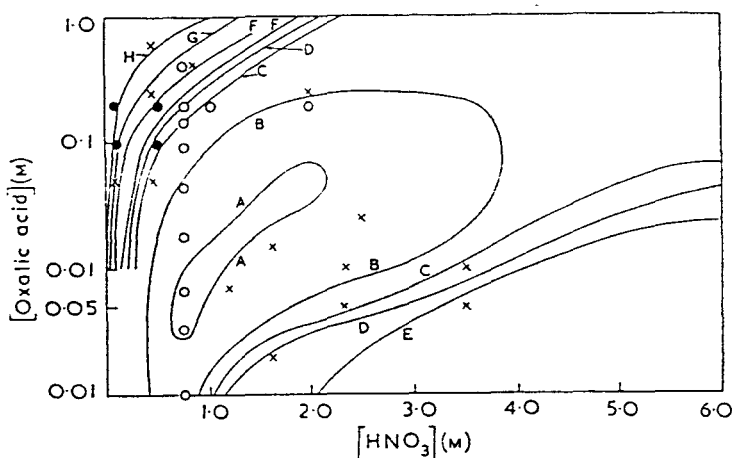
Hoyt *et al* [75] ont étudié la forme des particules d'oxalate de plutonium. Ils les classent selon quatre types majeurs :

- des particules sphériques composées de petites cristallites de porosité limitée,
- des particules sphériques composées de petites cristallites de porosité élevée,
- des particules sphériques composées de gros cristaux rectangulaires,
- des particules sous forme de chaînes allongées.

Zhiganov *et al* [76] ont fait varier les conditions de précipitation de l'oxalate : [Pu], [HNO₃], température de précipitation, durée et mode d'addition. Quand la concentration d'acide nitrique passe de 1 à 3M, la taille des cristaux de Pu(C₂O₄)₂ · 6H₂O diminue pour toutes les concentrations de plutonium étudiées (0,01 à 0,1M). Les cristaux d'oxalate de Pu IV sont de forme et de taille constantes (12-15µm) quand ils sont synthétisés par addition de H₂C₂O₄ à des solutions de nitrate de Pu entre 30 et 40°C. Quand la température est de 60-70°C, la taille des cristaux est supérieure à 50µm.

1. 1. E. 2. Étude en solution

Mandleberg *et al* [77] ont étudié la solubilité de cet oxalate dans différents milieux. Dans l'eau, elle vaut 45,9mg de plutonium par litre. Dans l'acide oxalique 0,05M la solubilité mesurée est de 334mg/L de Pu. En milieu acide nitrique, [HNO₃]=1M la solubilité est de 122mg/L de Pu. Dans une solution contenant 0,5M de HNO₃ et 0,6M de H₂C₂O₄ la solubilité de l'oxalate vaut 361mg/L de Pu (fig I. 5).



A, 10 mg./l. B, 20 mg./l. C, 40 mg./l. D, 60 mg./l. E, 80 mg./l. F, 100 mg./l. G, 130 mg./l. H, 200 mg./l.

Figure I. 5 : Solubilité de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ dans des mélanges acide nitrique - acide oxalique à $26,5^\circ\text{C}$ [77].

Selon Rao *et al* [73] la solubilité de l'oxalate de Pu^{IV} augmente avec la concentration en acide nitrique. Dans des solutions contenant respectivement 0,1M et 0,2M d'acide oxalique, la solubilité de l'oxalate est plus forte à faible acidité ($[\text{HNO}_3] < 1\text{M}$) et elle chute brusquement quand la concentration en acide nitrique augmente (fig I. 6). A faible acidité le complexe de plutonium est $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, il est responsable de la solubilité élevée. Lors de l'augmentation de l'acidité, l'ionisation de l'acide oxalique est supprimée et la complexation est minimisée.

Gel'man *et al* [78] ont mesuré le pH d'une solution aqueuse saturée d'oxalate de plutonium tétravalent, il vaut 4,4. La conductibilité électrique molaire vaut 470ohm^{-1} .

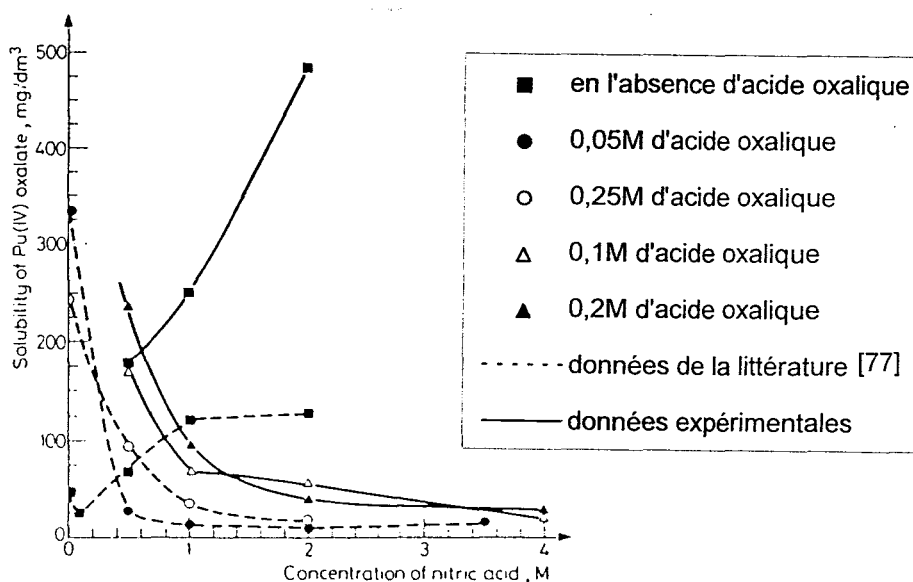


Figure I. 6 : Solubilité de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ dans des mélanges acide nitrique - acide oxalique [73].

CONFIDENTIEL

Gel'man *et al* [79] ont déterminé la solubilité de l'oxalate de Pu^{IV} dans l'oxalate d'ammonium. Le produit de solubilité calculé vaut $S=4.10^{-22}$. Cette étude a permis d'établir l'existence en solution des ions complexes : $[PuC_2O_4]^{2+}$, $[Pu(C_2O_4)_2]$, $[Pu(C_2O_4)_3]^{2-}$ et $[Pu(C_2O_4)_4]^{4-}$ dont les constantes de dissociation sont respectivement $1,8.10^{-9}$, $6,7.10^{-9}$, $3,3.10^{-7}$ et $8,2.10^{-5}$.

Selon Ganivet [80] les constantes apparentes de dissociation, en milieu acide nitrique 1M et à force ionique $\mu=1,4$, de $[Pu(C_2O_4)_2]$, $[Pu(C_2O_4)_3]^{2-}$ et $[Pu(C_2O_4)_4]^{4-}$ sont respectivement $3,8.10^{-17}$, $2,4.10^{-22}$ et $(1,0\pm 0,2).10^{-27}$.

D'après Nikitenko *et al* [81], en solution, à des températures élevées, une réaction d'oxydoréduction intramoléculaire a lieu dans le complexe $[PuC_2O_4]^{2+}$, elle est accompagnée par la formation de Pu III et de $C_2O_4^-$.

I. 1. E. 3. Étude structurale

D'après Jenkins *et al* [9] l'oxalate hexahydraté cristallise dans une maille triclinique de paramètres $a=6,377(4)\text{Å}$, $b=6,377(4)\text{Å}$, $c=7,931(5)\text{Å}$, $\alpha=91,74(1)^\circ$, $\beta=91,74(1)^\circ$ et $\gamma=89,26(1)^\circ$.

I. 1. E. 4. Autre hydrate : $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$

Jenkins *et al* [9] ont précipité le dihydrate en mélangeant de l'acide oxalique à une solution de Pu IV à une température comprise entre 50 et 75°C suivi d'un lavage à l'acétone ou à l'acide nitrique. Ils l'obtiennent aussi en lavant l'oxalate hexahydraté avec de l'acétone ou de l'alcool puis en le séchant sous vide.

I. 2. Précipitations des oxalates doubles (résumé en Annexe 1 p 161-171)

I. 2. A. Les oxalates doubles d'uranium IV et d'autres ions

Tous les oxalates mixtes décrits sont en fait des sels des anions complexes $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$, $[U_2(C_2O_4)_5]^{2-}$ ou $[U_2(C_2O_4)_7]^{4-}$.

I. 2. A. 1. Sels doubles avec le potassium

$K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$

Kohlschütter *et al* [82] ont obtenu $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ par dissolution de l'oxalate $U(C_2O_4)_2$ dans une solution de $K_2C_2O_4$, les cristaux sont de couleur verte.

CONFIDENTIEL

Selon Slavik [83] il cristallise dans une maille monoclinique, la densité expérimentale vaut 2,56 à 16°C.

Selon Rossi [84] il se déshydrate à 195°C.

Marchi [85] a synthétisé le tétraoxalatouranate pentahydraté de potassium par addition d'une solution de $K_2C_2O_4$ à une suspension d'oxalate d'uranium IV hexahydraté dans l'eau en gardant l'uranium en excès. Le mélange est chauffé pendant 1h dans un bain de vapeur et ensuite l'alcool absolu est additionné goutte à goutte pour précipiter le produit. Le rapport oxalate/uranium n'est alors que de 3,7. Pour l'amener à 4, Johnson *et al* [86] ont complété le mode opératoire. Le produit de la préparation originale est reprécipité avec de l'alcool à partir d'une solution presque saturée du complexe à laquelle est additionné un excès d'oxalate de potassium et d'acide oxalique. Il précipite avec une faible granulométrie. La densité a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à benzène à $25 \pm 0,1^\circ C$, elle est de 2,57.

Marchi *et al* [87] ont obtenu quatre isomères optiques, deux stables (dextro et levo) et deux instables (d et l), par précipitation fractionnée d'un sel de strychnine.

La tentative de Johnson *et al* [86] pour retrouver les isomères optiques de Marchi *et al* [87] fut un échec. Ils ont seulement montré que les ions oxalate dans le complexe s'échangent rapidement avec l'acide oxalique libre.

Selon l'étude de Awasthi *et al* [88] le composé peut s'obtenir également par évaporation lente d'une solution contenant les oxalates d'uranium et de potassium dissous, des cristaux vert foncé sont obtenus.

$K_4U(C_2O_4)_4, 4H_2O$

Favas *et al* [6] ont étudié le complexe oxalique d'uranium et de potassium $K_4U(C_2O_4)_4, 4H_2O$. Ils ont préparé en premier lieu l'oxalate d'uranium IV (§ 1. 1. A. 1.). Ils obtiennent l'oxalate de potassium et d'uranium en dissolvant 0,8mmol d'oxalate $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$ dans $7cm^3$ d'eau puis en additionnant une solution d'oxalate de potassium (1,9mmol dans $5cm^3 H_2O$). Le mélange est chauffé jusqu'à complète dissolution. Les cristaux, de deux variétés polymorphiques différentes, sont obtenus simultanément en ajoutant une faible quantité d'éthanol.

CONFIDENTIEL

La première forme cristallise dans une maille orthorhombique, le groupe d'espace est $Fdd2$, les paramètres sont $a=30,09(2)\text{\AA}$, $b=22,18(1)\text{\AA}$, $c=12,474(6)\text{\AA}$ et $Z=16$, la densité mesurée est de $2,55(1)$ alors que celle calculée est de $2,56$.

La structure est formée de chaînes parallèles à l'axe c de la maille. Ces chaînes sont constituées d'atomes d'uranium reliés par des ions oxalate tétradentés. La coordination 10 des atomes d'uranium est complétée par trois ions oxalate bidentates. Les chaînes peuvent donc s'écrire $U(Ox)_3-Ox-U(Ox)_3-Ox-\dots$. Les cations et les molécules d'eau se placent entre les chaînes (fig I. 7 et I. 8).

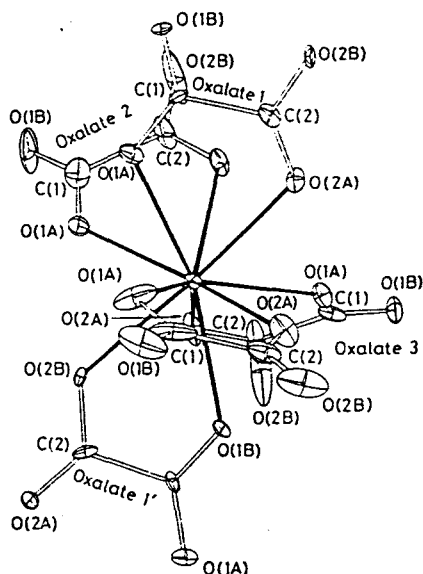


Figure I. 7 : Environnement de l'uranium dans la phase orthorhombique $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$ [6].

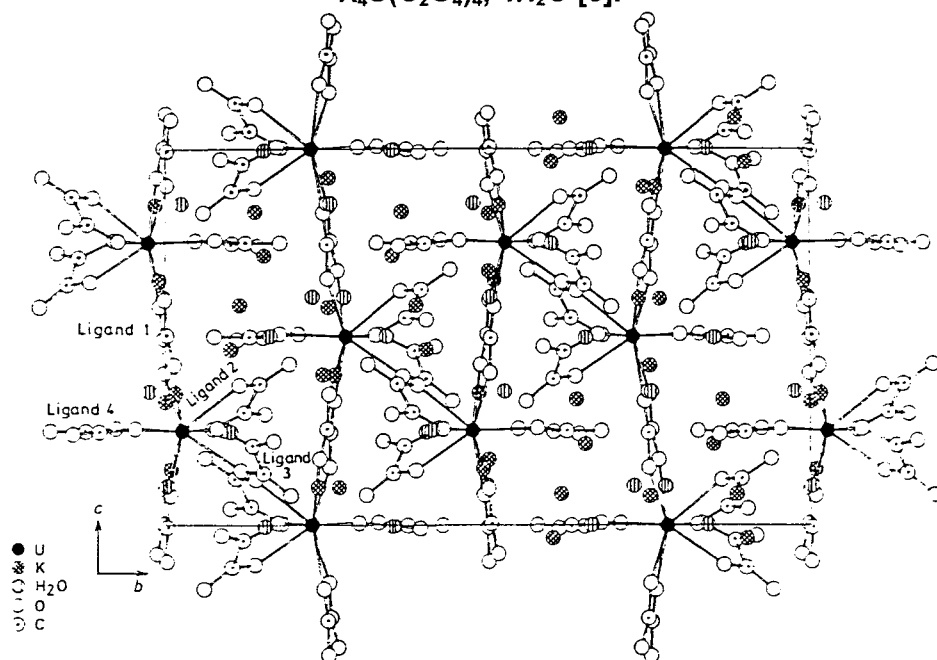


Figure I. 8 : Projection selon a de la maille de la phase orthorhombique $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$ [6].

La seconde forme cristallise dans une maille triclinique, le groupe d'espace est $P\bar{1}$, les paramètres sont $a=9,595(5)\text{\AA}$, $b=12,998(4)\text{\AA}$, $c=10,329(5)\text{\AA}$, $\alpha=115,47(3)^\circ$, $\beta=80,49(4)^\circ$, $\gamma=113,09(3)^\circ$ et $Z=2$, la densité mesurée est de 2,55(1) alors que celle calculée vaut 2,54.

La phase triclinique est constituée de chaînes identiques à celles de la phase orthorhombique, l'arrangement entre les chaînes est cependant différent (fig I. 9).

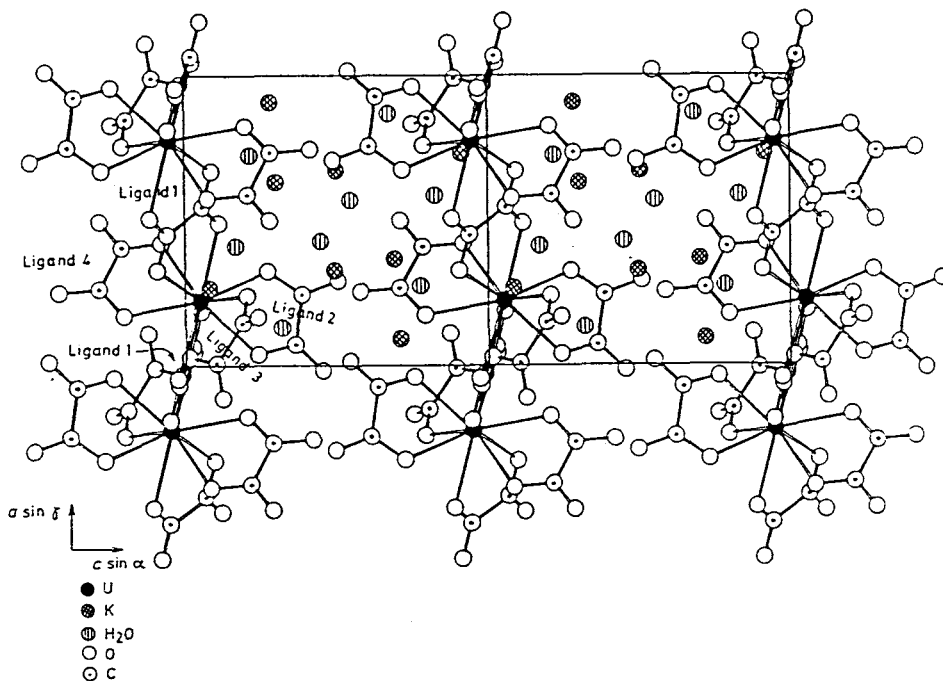


Figure I. 9 : Projection de la structure de la phase triclinique de $K_4U(C_2O_4)_4, 4H_2O$ [6].

$K_2U_2(C_2O_4)_5, 8H_2O$

Kohlschütter [89] a synthétisé l'oxalate d'uranium IV et de potassium octahydraté à partir d'une solution très diluée de $K_4U(C_2O_4)_4, 5H_2O$ en ajoutant, goutte à goutte, une solution diluée d'acide chlorhydrique.

Orlow [90] obtient le même oxalate mais hydraté avec 8,5 molécules d'eau en mélangeant une solution de UCl_4 ou $U(SO_4)_2$ avec KHC_2O_4 .

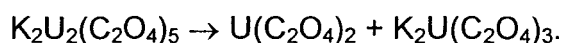
Selon Grinberg *et al* [5] l'addition d'une mole de HCl à une mole de $K_4U(C_2O_4)_4, 5H_2O$ conduit à la précipitation du sel de composition $K_2U_2(C_2O_4)_5, 8H_2O$.

Petrazhak *et al* [91] ont isolé l'oxalate de potassium et d'uranium $K_2U_2(C_2O_4)_5, 8H_2O$ au cours du titrage potentiométrique d'une solution du sel $K_4U(C_2O_4)_4, 5H_2O$ par HCl à $pH=2,5$.

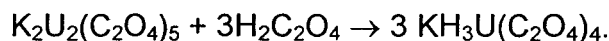
CONFIDENTIEL

Dans l'acide oxalique $K_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$ se décompose avec précipitation de l'oxalate d'uranium IV, comme dans l'eau, l'acide nitrique et perchlorique.

En milieu acide nitrique et perchlorique, il se décompose suivant la réaction :



Dans une solution normale d'acide oxalique il se produit la réaction suivante :



D'autres complexes avec le potassium ont été préparés mais ils n'ont pas été étudiés.

Rammelsberg [92] a obtenu $K_4U_5(C_2O_4)_{12} \cdot 20H_2O$ en portant à ébullition une solution de $U(OH)_4$ avec KHC_2O_4 , le précipité synthétisé est sous forme de poudre grise insoluble.

Kohlschütter [89] et Rossi [84] ont obtenu $K_6U_2(C_2O_4)_7 \cdot 8H_2O$ par évaporation sous vide d'une solution diluée de $U(C_2O_4)_2$ dans $K_2C_2O_4$, il cristallise sous forme de prismes verts.

1. 2. A. 2. Sels doubles avec l'ammonium

$(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4] \cdot nH_2O$ (n=3, 5, 6, 7)

Golovnya *et al* [93] ont préparé l'oxalate double d'uranium et d'ammonium $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$ en additionnant de l'acétone à une solution aqueuse contenant en quantité stoechiométrique de $U(C_2O_4)_2$ et de $(NH_4)_2C_2O_4$. Le liquide vert foncé résultant contient une couche dense qui est séparée puis lavée avec de l'acétone et du méthanol, ce qui conduit à la précipitation du $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$.

Lorenzelli *et al* [94] ont obtenu l'oxalate $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ par évaporation d'une solution aqueuse contenant $U(C_2O_4)_2$ et $(NH_4)_2(C_2O_4)$. Ils ont enregistré son spectre infrarouge entre 220 et $635cm^{-1}$. Aleksanyan [95] a étudié ce composé en infrarouge entre 670 et $1625cm^{-1}$.

Awasthi *et al* [88] ont précipité $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 6H_2O$ à partir d'une solution aqueuse contenant un rapport molaire d'oxalate d'ammonium sur oxalate d'uranium de 4:1. Quand l'acétone est additionné à la solution, un solide vert foncé précipite, il est lavé à l'alcool puis séché à l'air.

Rossi [84] obtient également le composé hexahydraté par rapide évaporation sous vide du mélange précédant sur H_2SO_4 ou P_2O_5 , les prismes obtenus sont marron. Il est faiblement soluble dans l'eau. Il se réhydrate à l'air en $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et se décompose après plusieurs semaines.

Rossi [84] obtient $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en mélangeant une solution de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ en excès avec une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ saturée, l'évaporation se fait sur H_2SO_4 jusqu'à l'obtention d'un sirop. Les gros cristaux vert foncé se transforment en poudre gris-vert en présence de CaCl_2 . $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est faiblement soluble dans l'eau.

Slavik [83] a étudié $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ avec $m=6$ et 7 . L'heptahydrate cristallise dans une maille triclinique. La densité est de $2,04$ à 14°C . L'hexahydrate cristallise dans une maille monoclinique. La densité est de $2,14$ à 16°C .

$(\text{NH}_4)_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Rossi [84] a obtenu $(\text{NH}_4)_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ par la même méthode que celle utilisée pour obtenir le sel de potassium de même composition $\text{K}_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (§ 1. 2. A. 1.).

Golovnya *et al* [93] obtiennent des cristaux de petite taille sous forme de prismes gris-vert de $(\text{NH}_4)_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en acidifiant une solution diluée du sel précédant avec de l'acide chlorhydrique.

Ce composé est modérément soluble dans l'eau et les acides dilués.

D'autres complexes avec l'ammonium ont été signalés mais n'ont pas été étudiés ultérieurement.

Rammelsberg [96] a synthétisé $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ par chauffage d'une solution de $\text{U}(\text{OH})_4$ avec $\text{NH}_4\text{H}(\text{C}_2\text{O}_4)$. L'oxalate anhydre cristallise dans la solution aqueuse, puis est séché sur H_2SO_4 concentré, la poudre obtenue est verte.

Orlow [90] le prépare en précipitant une solution UCl_4 faiblement acide avec de l'acide oxalique en présence de sels d'ammonium.

I. 2. A. 3. Sels doubles acides

 $H_2[U_2(C_2O_4)_5], 8H_2O$

Golovnya *et al* [93] forment cet oxalate par addition d'un excès d'acide oxalique à une solution d'uranium IV dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, indifféremment à 50°C ou à froid. Les cristaux obtenus sont sous forme de prismes allongés gris-vert. Ils sont insolubles dans l'eau et les acides dilués. Ils doivent être isolés à partir des eaux-mères immédiatement car ils sont transformés en $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$ par l'eau et les acides dilués.

 $NH_4H[U_2(C_2O_4)_5], 8H_2O$

Kohlschütter *et al* [82] ont obtenu $NH_4H[U_2(C_2O_4)_5], 8H_2O$ par addition d'acide chlorhydrique à une solution diluée de $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4]$ en présence d'un grand excès d'acide oxalique à froid. Des aiguilles longues et fines sont ainsi obtenues, elles se transforment en $U(C_2O_4)_2$ quand elles sont mises dans l'eau.

Les formules des différents oxalates mixtes d'uranium IV et de potassium et d'ammonium sont reportées dans le tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Les différents oxalates mixtes d'uranium IV et de cations $M=NH_4^+, K^+$ formulés $M_xU_y(C_2O_4)_z, vH_2O$

	ammonium ($M = NH_4^+$)	potassium ($M = K^+$)
x y z	hydratation v	
4 1 4	3, 5, 6, 7	4, 5
2 2 5	8	8
2* 2 5	8	

* oxalate mixte ammonium et acide ($2 = NH_4^+ + H^+$)

I. 2. B. Les oxalates doubles d'uranium VI et d'autres ions

Selon Pitzer *et al* [97], l'anion $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ est l'espèce oxalique qui, dans les solutions diluées, subit la photoréduction. Ils obtiennent ainsi de l'uranium au degré IV. Plusieurs sels de ce complexe sont connus, nous nous sommes intéressés à ceux de potassium, d'ammonium, d'hydrazinium ainsi qu'aux oxalates acides et basiques.

La majorité des sels anhydres, $M_2[UO_2(C_2O_4)_2]$, est obtenue en chauffant les hydrates $M_2[UO_2(C_2O_4)_2], xH_2O$. D'après Grinberg *et al* [22] la température utilisée

est 110°C pour M=K, NH₄ avec x=3. Selon Shcherbakov *et al* [98] les hydrates sont sous la forme M₂[UO₂(C₂O₄)₂(H₂O)]_x, xH₂O et il faut chauffer à 190°C pour obtenir le composé anhydre quand M=K et x=2 tandis que 90°C suffisent pour M=NH₄ quand x=2 et 110°C quand x=1. Chernyaev *et al* [99] chauffent K₂[UO₂(C₂O₄)₂(H₂O)₂], H₂O à 110°C pendant 2h pour stabiliser le sel non hydraté.

I. 2.B. 1. Sels doubles avec le potassium

Les hydrates

K₂[UO₂(C₂O₄)₂(H₂O)₂], H₂O

Chernyaev *et al* [99] ont obtenu le sel de potassium à partir d'un mélange équimolaire de UO₂(C₂O₄), 3H₂O et de K₂C₂O₄ dans l'eau, le mélange est chauffé jusqu'à ce que l'oxalate d'uranyle se dissolve. Les cristaux apparaissent au refroidissement de la solution, ils sont filtrés, lavés à l'eau, à l'alcool puis à l'éther. L'étude thermique indique que la déshydratation commence à 60°C, elle est totale à 160°C. L'oxalate anhydre se décompose à 320°C.

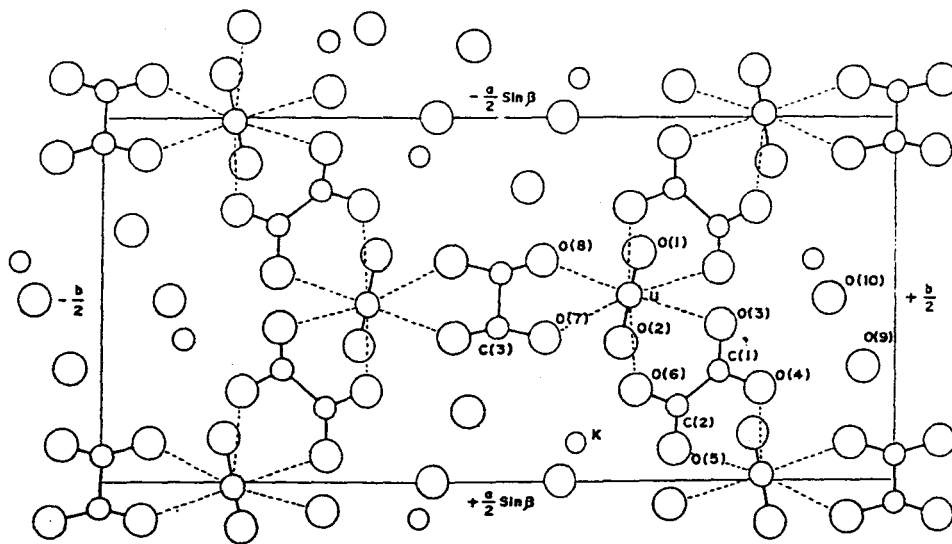
K₂[(UO₂)₂(C₂O₄)₃], 4H₂O

Jayadevan *et al* [100 et 101] cristallisent cet oxalate double en mélangeant une solution de UO₂C₂O₄ à une solution de K₂C₂O₄ (quantité molaire de rapport 2:1) et en chauffant le tout à 80°C dans un bain d'eau pendant 4h. Les cristaux se forment lors du refroidissement, ils sont filtrés puis lavés à l'eau froide, l'acétone et à l'éther. Les cristaux sont ensuite séchés à l'air.

Ces auteurs ont étudié son comportement thermique. Le tétrahydrate devient anhydre à 200°C, puis il se décompose à 320°C en diuranate de potassium K₂U₂O₇.

Les mêmes auteurs ont enregistré les données de diffraction X de ce sel. Il cristallise dans une maille monoclinique de paramètres a=8,85(1)Å, b=19,67(1)Å, c=5,37(1)Å et β=91,5(2)° avec Z=2. La densité calculée vaut 3,40 et celle mesurée est de 3,42(1). La structure a été réalisée dans le groupe d'espace P2₁/n.

La structure des anions est identique à celle du sel d'ammonium correspondant (fig I. 10).



**Figure I. 10 : Projection de la structure dans le plan (001).
Les pointillés représentent la coordination de l'atome d'uranium [101].**

$K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$

Shchelokov *et al* [102] l'ont obtenu en dissolvant le mélange de $K_2C_2O_4$ et $K_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, H_2O dans de l'eau chaude. La solution est ensuite évaporée doucement à température ambiante.

Legros *et al* [103] ont synthétisé le sel de potassium décahydraté en refroidissant une solution aqueuse saturée de $UO_2(CH_3COO)_2$ et de $K_2C_2O_4$ dans le rapport $C_2O_4^{2-} / UO_2^{2+} = 6$ de $50^\circ C$ à l'ambiante. Les gros cristaux jaunes ainsi obtenus sont très sensibles à la chaleur.

D'après Grinberg *et al* [22] le sel se dissocie en solution aqueuse en un mélange de $K_2C_2O_4$ et de $K_2[UO_2(C_2O_4)_2]$.

Legros *et al* [103] l'ont étudié par diffraction X. Il cristallise dans une maille triclinique de paramètres $a=10,103(8)\text{\AA}$, $b=10,944(8)\text{\AA}$, $c=10,021(8)\text{\AA}$, $\alpha=121,4(2)^\circ$, $\beta=104,7(1)^\circ$, $\gamma=63,8(2)^\circ$, $Z=1$. La densité calculée vaut 2,64, celle mesurée est de 2,62. La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P\bar{1}$.

La structure de ce sel contient des ions dimères $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]^{6-}$. Deux ions uranyle sont reliés par un ion oxalate par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène, en trans des deux fonctions carboxyliques (fig I. 11). La coordination bipyramide à base

pentagonale de chaque uranium est complétée dans la base équatoriale par deux ions oxalate bidentate.

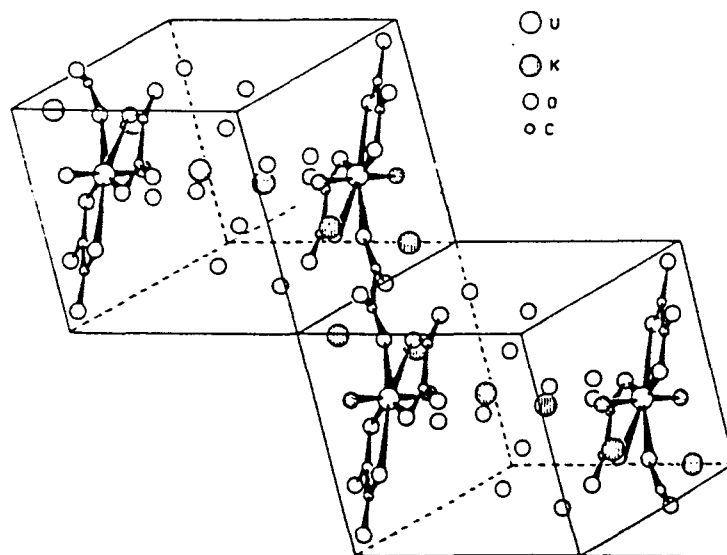


Figure I. 11 : Structure de $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$ [103].

Les sels anhydres

Chernyaev *et al* [99] ont étudié le sel de potassium $K_2[UO_2(C_2O_4)_2]$. Ils l'obtiennent en chauffant le trihydrate à $110^\circ C$ pendant 2h. Il se réhydrate, après être resté 17h à l'air à $20-25^\circ C$, en monohydrate. Quand il est placé dans un récipient fermé contenant de l'eau il se réhydrate en dihydrate au bout de 12h.

1. 2. B. 2. Sels doubles avec l'ammonium

Les hydrates

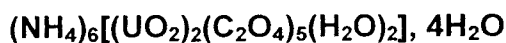
$(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ ($x=2$ ou 3)

Péligot [104] est le premier à obtenir ce complexe trihydraté en 1842 à partir d'une solution chaude d'oxalate d'ammonium saturée avec de l'oxalate d'uranyle.

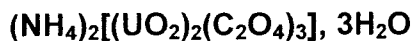
Chernyaev *et al* [18 et 105] ont synthétisé les deux hydrates simultanément en dissolvant $UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$ dans une solution aqueuse de $(NH_4)_2C_2O_4$ et en chauffant le tout à $80-90^\circ C$.

Des cristaux bipyramidaux du trihydrate se forment lors de l'évaporation lente d'une solution diluée des deux oxalates de départ ou lors du refroidissement d'une solution concentrée chaude de ces oxalates.

Le complexe, en solution aqueuse à $22-23^\circ C$, perd une molécule d'eau irréversiblement pour former le dihydrate plus stable.

CONFIDENTIEL

Chernyaev *et al* [105] l'ont préparé en refroidissant rapidement un mélange de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ et de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dissout dans l'eau.



Chernyaev *et al* [105] ont également synthétisé $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3], 3\text{H}_2\text{O}$ en mélangeant les oxalates d'uranyle et d'ammonium en solution.

Les phases anhydres

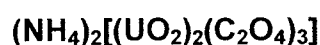
Alcock [106] a obtenu, par évaporation lente à 50°C d'un mélange équimolaire de $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans l'eau, des cristaux des sels anhydres $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ et $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.



Alcock [106] a étudié la structure de ce composé, il cristallise dans une maille triclinique de paramètres $a=12,91(2)\text{Å}$, $b=7,20(1)\text{Å}$, $c=6,31(1)\text{Å}$, $\alpha=110,56(5)^\circ$, $\beta=107,85(5)^\circ$, $\gamma=84,25(5)^\circ$ avec $Z=2$. La densité calculée vaut 3,06, celle mesurée est de 3,0. La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P\bar{1}$.

La détermination structurale de cet oxalate double par diffraction des rayons X a montré que l'anion est polymérique, $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{2n-}$. La géométrie de coordination de chaque atome d'uranium est une bipyramide à base pentagonale. Un groupe oxalate est bidenté et le second oxalate est bidenté à un uranium et monodenté à un second uranium, le tout formant des chaînes de polyèdres parallèles à l'axe c de la maille (fig I. 12a).

Les distances U-O sont, en moyenne, de 1,77Å dans l'ion uranyle et de 2,37Å entre l'atome d'uranium et les oxygènes des oxalates.



Alcock [107 et 108] a étudié ce composé par diffraction X. Il cristallise dans une maille monoclinique de paramètres $a=9,46(2)\text{Å}$, $b=13,61(2)\text{Å}$, $c=6,12(1)\text{Å}$, $\beta=92,7(1)^\circ$ et $Z=2$. L'étude structurale a été réalisée dans le groupe d'espace $P2_1/n$.

La géométrie de coordination de chaque atome d'uranium dans l'anion est une bipyramide à base pentagonale. Un oxalate est tétradenté à deux atomes d'uranium,

CONFIDENTIEL

chaque fonction carboxyle participant à la coordination de chaque uranium, le second oxalate est bidenté à un uranium et monodenté à un troisième atome d'uranium, le tout produisant des doubles chaînes infinies $[(C_2O_4)UO_2(C_2O_4)UO_2(C_2O_4)]_n^{2n-}$ le long de l'axe c de la maille (fig I. 12b).

Les distances U-O sont, en moyenne, de 1,77Å dans l'ion uranyle et de 2,38Å entre l'atome d'uranium et les oxygènes des ions oxalate.

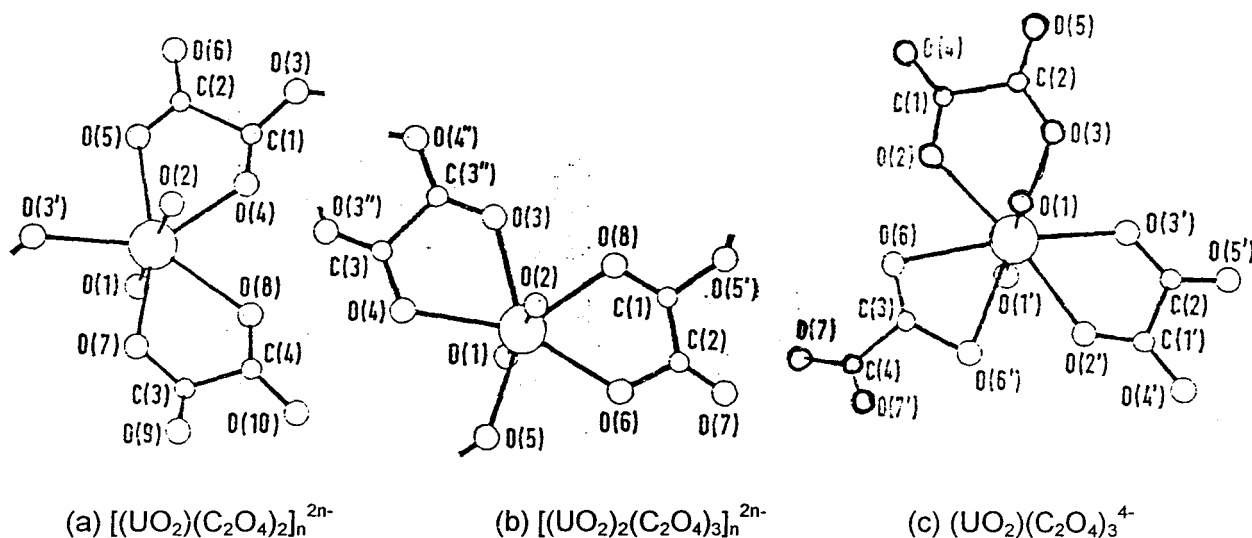


Figure I. 12 : Les anions des trois oxalates d'ammonium et d'uranyle [106, 108 et 109].

$(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_3]$

Chernyaev *et al* [105] ont synthétisé cet oxalate double par traitement de l'oxalate d'uranyle avec l'oxalate d'ammonium.

Alcock [109] a synthétisé cet oxalate double en mélangeant l'oxalate d'uranyle $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$ à de l'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$ dans l'eau. La solution est portée à 90°C. Lors de l'évaporation des cristaux jaune pâle se forment, il est parfois nécessaire de répéter l'étape d'évaporation pour obtenir de beaux cristaux.

Alcock [109] l'a également étudié par diffraction X. Il cristallise dans une maille monoclinique de paramètres $a=10,031(9)\text{Å}$, $b=11,519(10)\text{Å}$, $c=14,213(10)\text{Å}$, $\beta=101,46(6)^\circ$ et $Z=4$. La densité calculée vaut 2,50 tandis que celle mesurée est de 2,47. La structure a été déterminée dans le groupe d'espace $C2/c$.

La structure des anions implique trois groupements oxaliques bidentés donnant un arrangement bipyramidale à base hexagonale déformée (fig I. 12c).

Les distances U-O sont, en moyenne, de 1,69Å dans l'ion uranyle, de 2,43Å entre l'atome d'uranium et les oxygènes des oxalates formant un anneau de cinq chaînons

et de 2,57Å entre l'atome d'uranium et les oxygènes des oxalates formant un anneau de quatre chaînons.

I. 2. B. 3. Sels doubles avec l'hydrazinium

$(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2], 2\text{H}_2\text{O}$

Satapathy *et al* [110] obtiennent le sel d'hydrazinium en traitant $\text{UO}_2(\text{HCO}_2)_2$ ou $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ dans de l'eau avec des quantités stoechiométriques de $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ et de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1:1:1 quantité molaire).

Le complexe est jaune, il est soluble dans l'eau mais insoluble dans les solvants organiques habituels comme l'éthanol, l'éther, le dioxane et l'acétone. Il se décompose à la lumière.

Le spectre infrarouge de ce sel indique que la géométrie de coordination de l'atome d'uranium est une bipyramide à base hexagonale. Les six oxygènes qui forment la base proviennent de deux oxalates et de deux molécules d'eau (fig I. 13a).

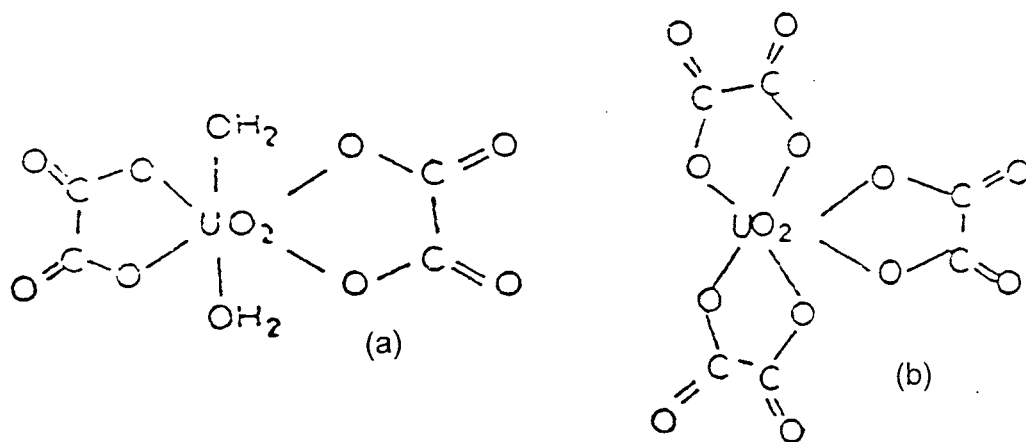


Figure I. 13 : Coordination de l'atome d'uranium dans (a) $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2], 2\text{H}_2\text{O}$ et dans (b) $(\text{N}_2\text{H}_5)_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3], \text{H}_2\text{O}$ [110].

$(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$

Poojary *et al* [111] ont synthétisé le dioxalate d'uranyle et d'hydrazinium monohydraté en mélangeant des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle et d'oxalate d'hydrazinium dans les proportions molaires 1:2. Lors de l'évaporation lente, des cristaux jaunes apparaissent.

CONFIDENTIEL

La structure a été déterminée dans le groupe d'espace $P2_1/n$. Ce composé cristallise dans une maille monoclinique de paramètres $a=7,850(2)\text{\AA}$, $b=10,893(3)\text{\AA}$, $c=15,051(4)\text{\AA}$, $\beta=100,96(2)^\circ$ et $Z=4$. La densité calculée vaut 2,78.

La coordination de l'uranyle est complétée par quatre oxygènes provenant de deux oxalates bidentés et un oxygène provenant d'une molécule d'eau (fig I. 14). La géométrie du polyèdre est une bipyramide à base pentagonale. Dans le cristal les ions $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ sont liés entre eux par des liaisons hydrogène. Les ions N_2H_5^+ sont liés par des liaisons hydrogène aux oxygènes des oxalates.

La distance moyenne, dans l'ion uranyle, entre l'atome d'uranium et un oxygène de l'ion UO_2^{2+} est de $1,77\text{\AA}$, la distance entre l'uranium et l'oxygène de la molécule d'eau $2,395(9)\text{\AA}$ alors que entre l'uranium et un oxygène provenant d'un oxalate la distance moyenne est de $2,375\text{\AA}$.

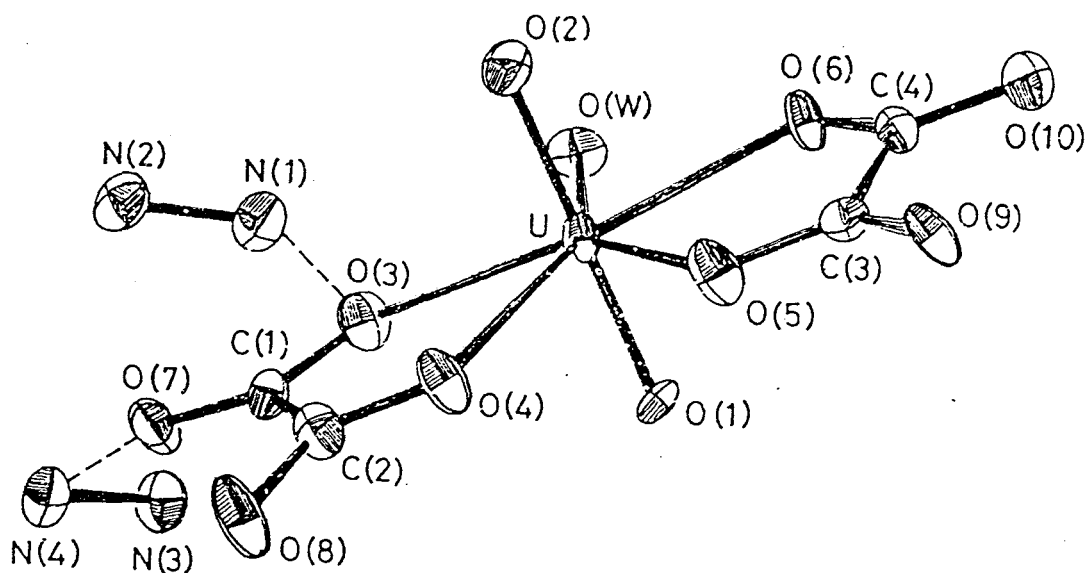


Figure I. 14 : Coordination de l'atome d'uranium dans $(\text{N}_2\text{H}_5)_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ [111].

$(\text{N}_2\text{H}_5)_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3], \text{H}_2\text{O}$

Satopathy *et al* [110] ont préparé cet oxalate double en traitant $\text{UO}_2(\text{HCO}_2)_2$ ou $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ dans de l'eau avec la quantité nécessaire de $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ et de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1:2:1 quantité molaire).

Le complexe est jaune, il est soluble dans l'eau mais insoluble dans les solvants organiques habituels comme l'éthanol, l'éther, le dioxane et l'acétone. Il se décompose à la lumière.

Le spectre infrarouge de ce sel indique que la géométrie de coordination de l'atome d'uranium est une bipyramide à base hexagonale. Les six oxygènes qui forment la base proviennent de trois oxalates (fig I. 13b).

$(\text{N}_2\text{H}_5)_6[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5], 2\text{H}_2\text{O}$

Govindarajan *et al* [112] ont synthétisé cet oxalate en mélangeant une solution aqueuse de nitrate d'uranyle hexahydraté à une solution aqueuse d'oxalate d'hydrazinium dans le rapport molaire 1:4. Ils laissent le mélange à 5°C pendant 2 jours. Des cristaux jaunes se forment.

L'oxalate cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres $a=10,979(3)\text{Å}$, $b=26,708(5)\text{Å}$, $c=10,704(3)\text{Å}$ et $Z=4$. La structure a été déterminée dans le groupe d'espace $Pbca$. La densité calculée vaut 2,56.

La structure est constituée de molécules d'eau, d'ions N_2H_5^+ et d'ions $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$. La coordination de l'uranyle est assurée par trois oxalates. Les oxygènes forment une bipyramide à base pentagonale autour de l'atome d'uranium. Deux des oxalates sont bidentés, le troisième est bidenté à deux uranyles, il est le pont qui lie les deux bipyramides pour former l'anion $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$ (fig I. 15).

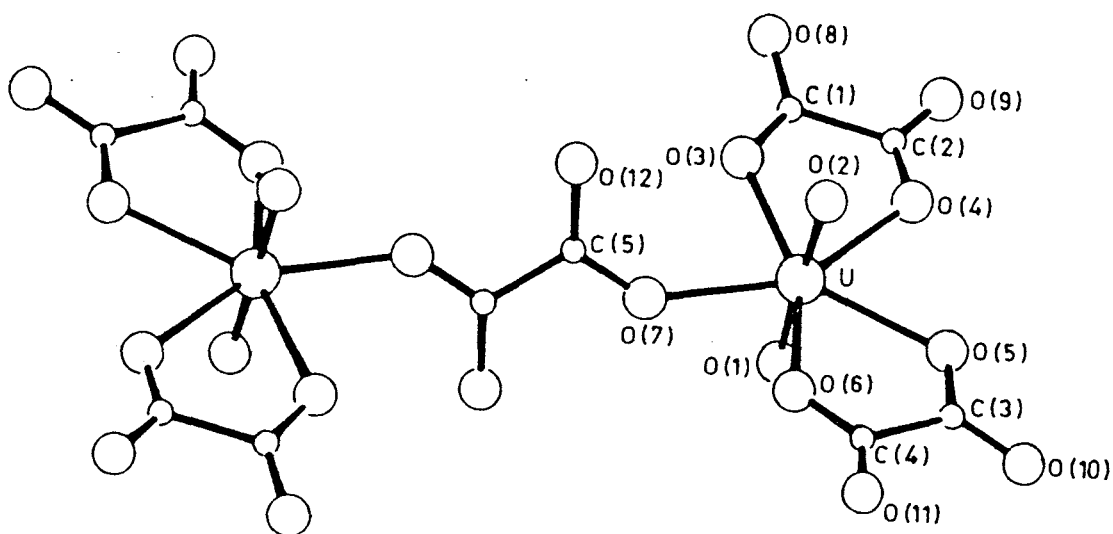


Figure I. 15 : Projection selon [100] de l'ion $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$ [112].

La distance moyenne, dans l'ion uranyle, entre l'atome d'uranium et un oxygène est de 1,79Å, entre l'uranium et un oxygène provenant d'un oxalate la distance moyenne est de 2,35Å.

I. 2. B. 4. Sels doubles acides

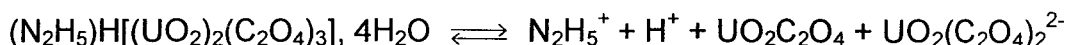
$H_4[UO_2(C_2O_4)_3], 3H_2O$

Peters [113 et 114] a préparé l'oxalate acide d'uranyle $H_4[UO_2(C_2O_4)_3], 3H_2O$ à partir du trioxyde d'uranium hydraté et de l'acide oxalique, le monohydrate a été aussi synthétisé.

$(N_2H_5)H[(UO_2)_2(C_2O_4)_3], 4H_2O$

Bykhovskii *et al* [115] l'ont synthétisé par précipitation. Ils additionnent une solution d'hydrazine et d'acide chlorhydrique à une solution d' $UO_2C_2O_4$ dans $(NH_4)_2C_2O_4$ aqueux, le pH doit être inférieur à 2. Une autre méthode consiste à mélanger des solutions de UO_2Cl_2 et $N_2H_4.HCl$ à de l'acide oxalique. Les précipités sont lavés avec très peu d'eau, autant d'alcool et d'éther puis ils sont séchés à l'air.

L'oxalate se dissocie dans 0,3M d'acide oxalique suivant la réaction :



Les formules des différents oxalates mixtes d'uranium VI et de potassium, d'ammonium et d'hydrazinium sont reportées dans le tableau I. 2.

Tableau I. 2 : Les différents oxalates mixtes d'uranium VI et de cations $M=NH_4^+$, K^+ , $N_2H_5^+$ formulés $M_x(UO_2)_y(C_2O_4)_z, vH_2O$

	ammonium ($M = NH_4^+$)	potassium ($M = K^+$)	hydrazinium ($M = N_2H_5^+$)
x y z	hydratation v		
2 1 2	0, 2, 3	3	1, 2
4 1 3	0		1
2* 2 3	0, 3, 4	4	4
6 2 5	6	10	2

* oxalate mixte acide et hydrazinium ($2 = N_2H_5^+ + H^+$)

CONFIDENTIEL**I. 2. C. Les oxalates doubles de cérium III et d'autres ions***I. 2. C. 1. Sels doubles avec le potassium*

Sterba-Bohm *et al* [116] ont préparé $\text{KCe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ en dissolvant au bain-marie 1g d'oxalate céreux dans 50cm^3 d'une solution à 10% de tétraoxalate de potassium, en agitant de temps en temps et en complétant l'eau évaporée. Après précipitation de l'oxalate, la solution est évaporée, la poudre est ensuite lavée et séchée à l'air. A 100°C il se déshydrate.

Davitashvili *et al* [117] ont synthétisé l'oxalate $\text{KCe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$.

Sterba-Bohm *et al* [116] ont formé $\text{K}_4\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5, 9\text{H}_2\text{O}$. Ils dissolvent 10g d'oxalate de potassium dans 20cm^3 d'eau chaude puis ajoutent, par petites quantités et en agitant continuellement, 1g d'oxalate céreux. Pour éviter l'évaporation la solution est couverte, elle est ensuite placée au bain-marie pendant quelques jours. Le précipité est essoré, lavé avec quelques gouttes d'eau et séché. A 100°C il perd 6 à 7 molécules d'eau.

I. 2. C. 2. Sels doubles avec l'ammonium

Sterba-Bohm *et al* [116] ont synthétisé $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ en faisant digérer au bain-marie, pendant plusieurs jours 1g d'oxalate céreux par 50cm^3 d'oxalate d'ammonium saturé à chaud, en agitant de temps en temps et en complétant l'eau évaporée. Le tout est essoré, la poudre est lavée avec 5cm^3 environ d'eau chaude et séché sur chlorure de calcium.

I. 2. C. 3. Sels contenant de l'hydrazine

Bezdenzhnykh *et al* [118] ont formé les composés d'hydrazine $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 7,4\text{H}_2\text{O}$. L'hydrazine et l'oxalate de cérium décahydrate sont mélangés dans un mortier d'agate pendant 2h. La suspension est ensuite transférée dans un tube et maintenue sous agitation pendant 6h. Le précipité est filtré puis lavé à l'alcool et à l'éther.

 $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 2,8\text{H}_2\text{O}$

Krylov *et al* [119] ont découvert un autre hydrate du composé $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3$: $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 2,8\text{H}_2\text{O}$. Pour éviter la chimisorption du CO_2

venant du milieu, la préparation de l'oxalate mixte a été effectuée dans un dessiccateur. La solution d'hydrazine à 92% a été placée dans le fond du dessiccateur, l'oxalate de cérium décahydraté contenu, dans une boîte de Pétri, est placé au dessus. Le dessiccateur est purgé tous les deux à trois jours afin d'évacuer les produits de dissociation ou d'oxydation de l'hydrazine.

A l'air le complexe s'hydrate rapidement.

La masse volumique de cet oxalate mixte vaut $2,22\text{g/cm}^3$ à 18°C .

I. 2. D. Les oxalates triples d'uranium IV, de cérium III et d'autres ions

Block *et al* [120] ont étudié la coprécipitation du cérium III, à l'état de trace, par l'oxalate d'uranium IV, utilisé comme entraîneur.

L'étude a été effectuée en utilisant l'oxalate de diméthyle pour précipiter l'uranium IV en solution homogène. Ce système obéit à la loi de distribution logarithmique. Le coefficient de partage est fonction de la constante de vitesse de la réaction de précipitation lorsqu'une trace de cérium est coprécipitée avec l'oxalate d'uranium utilisé comme entraîneur. Le système oxalate de cérium III - oxalate d'uranium IV obéit à une loi de distribution modifiée pour tenir compte de la charge de l'ion plutôt qu'à la loi de distribution logarithmique de Doerner-Hoskins.

I. 2. D. 1. Le potassium

Chadha *et al* [121] ont synthétisé un oxalate mixte d'uranium IV, de cérium III et de potassium $\text{KCeU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 8\text{H}_2\text{O}$. Ils l'obtiennent en mélangeant une solution diluée de nitrate de cérium à une solution de $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ dans les proportions stoechiométriques. Le solide est filtré, lavé à l'eau, à l'alcool et, finalement, avec de l'éther puis enfin séché à l'air.

L'oxalate cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres $a=13,762(13)\text{Å}$, $b=9,750(7)\text{Å}$, $c=8,728(9)\text{Å}$ et $Z=2$. La densité mesurée vaut 2,53 alors que celle calculée est de 2,59.

I. 2. D. 2. L'ammonium

Singh Mudher *et al* [122] ont préparé un oxalate mixte de cérium III, d'uranium IV et d'ammonium $\text{NH}_4\text{CeU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 8\text{H}_2\text{O}$. Ils le synthétisent à partir de chlorure de cérium et de $(\text{NH}_4)_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 6\text{H}_2\text{O}$. $(\text{NH}_4)_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 6\text{H}_2\text{O}$ est cristallisé en

dissolvant l'oxalate d'uranium dans une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium, puis en additionnant de l'acétone. Une solution de chlorure de cérium, de concentration 0,1M, est mélangée, dans les proportions stoechiométriques, à la solution d'oxalate double d'uranium et d'ammonium 0,01M diluée dans de l'acide chlorhydrique. Le mélange est laissé à reposer pendant 3 à 4h. Le précipité est filtré, lavé avec de l'alcool absolu puis séché à l'air.

L'oxalate cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres $a=8,895(6)\text{Å}$, $b=17,845(10)\text{Å}$, $c=16,066(9)\text{Å}$ et $Z=4$. La densité mesurée vaut 2,28.

I. 2. E. Les oxalates doubles de plutonium III et d'autres ions

I. 2. E. 1. Sels doubles avec le potassium

Zubarev *et al* [123] ont synthétisé l'oxalate $\text{KPu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 3,5\text{H}_2\text{O}$. Ils précipitent cet oxalate dans une solution froide de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration 0,2-0,5M, l'oxalate est isostructural à $\text{KAm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 3,5\text{H}_2\text{O}$. La solubilité des complexes d'oxalate de plutonium III augmente avec la concentration de la solution en potassium.

I. 2. E. 2. Sels doubles avec l'ammonium

Zubarev *et al* [57 et 123] ont synthétisé l'oxalate $\text{NH}_4\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ en additionnant une solution de plutonium III à un excès d'oxalate d'ammonium de concentration 0,2M à froid ou à chaud. Le précipité est obtenu après agitation pendant 15min ou plus. Ils obtiennent aussi cet oxalate mixte de plutonium et d'ammonium par traitement de l'oxalate de plutonium III fraîchement précipité avec une solution 0,2M de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, dans ce cas le précipité contient une impureté en plus de l'oxalate double.

Zubarev *et al* [57] travaillent sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation rapide du plutonium III en plutonium IV.

I. 2. E. 3. Les oxalates d'uranium IV, de plutonium III et éventuellement d'autres ions

Enfin il faut signaler une publication de S. F. Marsh *et al* [124] qui ont étudié la coprécipitation d'oxalates d'uranium IV et de plutonium III. Le réducteur utilisé est le formaldéhyde sulfoxylate de sodium (appelé rongalite). La réduction en U(IV) et Pu III est totale en 1 à 2h en milieu HNO_3 , 2N. Les oxalates sont précipités par hydrolyse de l'oxalate de diéthyle à température ambiante. Cependant aucune étude

CONFIDENTIEL

n'a été réalisée pour savoir s'il s'agissait d'un mélange des deux oxalates ou si un oxalate double existait entre Pu (III) et U (IV).

I. 2. F. Les oxalates doubles de plutonium IV et d'autres ions

I. 2. F. 1. Sels doubles avec le potassium

Gel'man [125] a synthétisé l'oxalate $K_4[Pu(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$. Ils ont utilisé le même mode opératoire que dans le cas de l'ammonium en remplaçant l'oxalate d'ammonium par l'oxalate de potassium. Ils obtiennent deux précipités, l'un rouge et l'autre jaune de même formule $K_4[Pu(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$. S'ils utilisent un excès de sel de potassium ils séparent un composé de formule $K_6[Pu(C_2O_4)_5] \cdot 4H_2O$. A l'air ces composés se transforment sous le rayonnement α du Pu.

I. 2. F. 2. Sels doubles avec l'ammonium

Gel'man [125] a synthétisé l'oxalate $(NH_4)_6[Pu(C_2O_4)_5] \cdot nH_2O$. Ils ont introduit de l'oxalate de plutonium IV dans une solution d'oxalate d'ammonium. Il se forme un complexe qui est soluble dans l'eau mais qui est précipité dans l'alcool éthylique à 80%. L'oxalate double est rouge.

I. 3. Calcination des oxalates

I. 3. A. L'oxalate d'uranium IV : $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

I. 3. A. 1. Décomposition thermique

D'après Kohlschutter *et al* [126], l'oxalate hexahydraté est vert clair, il perd toute son eau à 200°C, le résidu est violet pâle.

L'oxalate perd $4H_2O$ à température ambiante et sous vide selon Marchi [127].

Les étapes de dégradation d'après Wendlandt *et al* [128] sont :

entre 65 et 115°C $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$

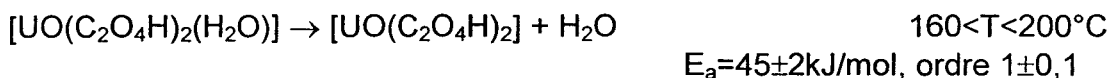
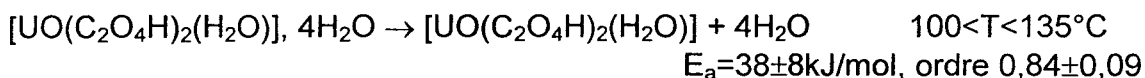
puis $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O + H_2O$

et enfin $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow UO_{2+x} + (2-x) CO_2 + (2+x) CO + H_2O$

$$0,67 < x < 1.$$

CONFIDENTIEL

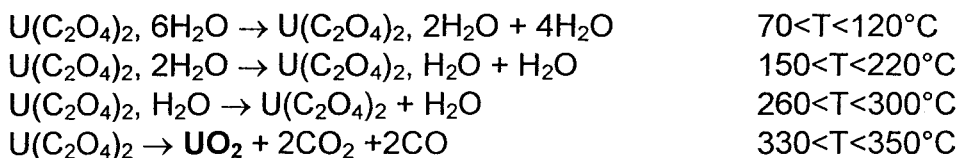
D'après Zhiron *et al* [129], les étapes de dégradation sont :



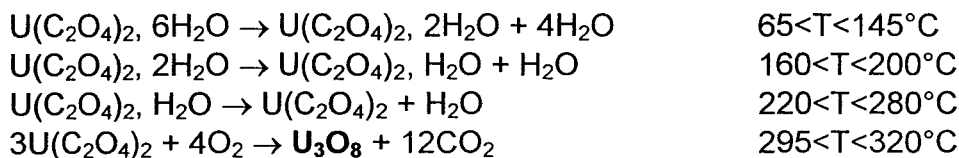
La cinétique de déshydratation de l'oxalate hexahydraté, sous air, a été étudiée par ATD par Subramanian *et al* [130]. La première déshydratation apparaît à 141°C ($\Delta H = 96 \text{ kJ/mol}$, ordre de la réaction 1,1), l'énergie d'activation correspondante est 113 kJ/mol. La seconde déshydratation se fait à 187°C ($\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$). Il se décompose à 331°C avec $\Delta H = -238 \text{ kJ/mol}$, $E_a = 322 \text{ kJ/mol}$ et comme ordre de réaction 1.

Bressat *et al* [131] ont étudié la décomposition thermique de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté dans diverses conditions et par différentes techniques.

L'étude sous azote, à la vitesse de 5°C/min, montre trois déshydratations et une décomposition de l'ion oxalate :



Sous air et à la vitesse de chauffe de 10°C/min, les étapes de déshydratation sont les mêmes mais le produit final est U_3O_8 :



$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, chauffé sous courant de CO_2 , perd son eau à partir de 150-170°C, il se décompose à 310-380°C pour donner CO , CO_2 et UO_2 selon Lyden [132].

Duval [133], Golovnya *et al* [93] ont également étudié la décomposition de cet oxalate.

Quelle que soit l'étude, les étapes intermédiaires sont donc l'oxalate dihydraté, l'oxalate monohydraté et l'oxalate anhydre.

Décomposition thermique de l'oxalate anhydre $U(C_2O_4)_2$

Sous azote, Kobayashi [134], Golovnya *et al* [93], Zhirov *et al* [129], Wendlandt *et al* [128] et Lyden [132] ont étudié par analyse thermique l'oxalate anhydre. Selon ces auteurs $U(C_2O_4)_2$ commence à se décomposer à partir de 200°C, la décomposition est complète pour une température comprise entre 297 et 395°C, le produit final est UO_2 .

D'après Ghosh-Mazumdar *et al* [135] et Subramanian *et al* [130], la réaction à 331°C est exothermique. L'enthalpie de décomposition est $\Delta H = -238 \text{ kJ/mol}$. L'énergie d'activation de la décomposition a été calculée par Zhirov *et al* [129], elle vaut $E_a = 117,0 \pm 13 \text{ kJ/mol}$, tandis que Ghosh-Mazumdar *et al* [135] trouvent $E_a = 323 \text{ kJ/mol}$. L'enthalpie vaut -1410 kJ/mol selon Athavale *et al* [136].

La décomposition thermique de l'oxalate a été étudiée industriellement par Bressat [137] pour fabriquer de l'oxyde d'uranium IV.

La composition de l'oxyde d'U(IV) formé lors de la décomposition est discutée par Spitsyn *et al* [138] : sous N_2 l'oxalate anhydre se convertit en dioxyde d'uranium contenant 0,2g de carbone par g d'uranium (dû à la réaction $2CO \rightarrow C + CO_2$), alors que sous air, comme sous oxygène, à 287-377°C, le trioxyde d'uranium se forme.

Décomposition thermique de l'oxalate d'uranium IV pentahydraté

L'étude par thermogravimétrie de $U(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$ montre qu'il y a perte de 2,7 molécules d'eau entre 40 et 135°C et de 1,9 molécules d'eau de 135 à 230°C. Selon Cappelina *et al* [14] la décomposition s'effectue entre 230 et 300°C.

I. 3. A. 2. Étude structurale des hydrates intermédiaires

L'oxalate d'uranium dihydraté : $U(C_2O_4)_2, 2H_2O$

L'oxalate cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres : $a=10,47\text{Å}$, $b=9,43\text{Å}$ et $c=8,49\text{Å}$ avec $Z=4$ d'après Bressat *et al* [11]. La densité calculée est de 3,57 tandis que celle observée est de 3,10. L'écart semble important et non expliqué.

L'étude entreprise par Jenkins *et al* [9] a conduit aux résultats suivants : $a=10,479(3)\text{Å}$, $b=9,443(3)\text{Å}$ et $c=8,572(3)\text{Å}$.

L'oxalate d'uranium monohydraté : $U(C_2O_4)_2, H_2O$

Il cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres $a=8,71\text{Å}$, $b=10,80\text{Å}$, $c=8,46\text{Å}$ d'après Bressat *et al* [11].

I. 3. B. L'oxalate d'uranium VI : $UO_2(C_2O_4), 3H_2O$ *I. 3. B. 1. Décomposition thermique*

Buttress *et al* [19] ont étudié la décomposition thermique de l'oxalate d'uranyle trihydraté sous air. Selon la vitesse de chauffage (1 et 6°C/min) ils obtiennent des températures de déshydratation sensiblement différentes, la décarboxylation de l'oxalate est différente alors que le produit final est identique dans les deux cas, il s'agit de U_3O_8 .

vitesse rapide 6°C/min		vitesse lente 1°C/min
40-110°C	$UO_2C_2O_4, 3H_2O \rightarrow UO_2C_2O_4, 1H_2O + 2H_2O$	35-100°C
140-180°C	$UO_2C_2O_4, 1H_2O \rightarrow UO_2C_2O_4 + H_2O$	125-155°C
330-340°C	$UO_2C_2O_4 \rightarrow UO_2 + 2CO_2$ $\Delta H_f=1084\text{kJ/mol}$	290-370°C
	$UO_2C_2O_4 \rightarrow UO_3 + CO + CO_2$ $\Delta H_f=1226\text{kJ/mol}$	
340-350°C	$3UO_2 + O_2 \rightarrow U_3O_8$	600-750°C
	$3UO_3 \rightarrow U_3O_8 + 1/2 O_2$	

L'énergie d'activation mesurée pour l'oxalate d'uranyle vaut 260kJ/mol.

Bressat *et al* [131] décrivent la décomposition thermique de $UO_2C_2O_4, 3H_2O$ sous certaines conditions :

- Sous azote, le trihydrate se transforme en monohydrate entre 80 et 130°C. La perte de la dernière molécule d'eau se fait entre 150 et 200°C. La décomposition de l'oxalate anhydre a lieu à 310-320°C, le produit final est le dioxyde d'uranium UO_2 .

CONFIDENTIEL

- Sous un vide de 10^{-5} mmHg, la déshydratation se fait en deux étapes, mais à des températures plus basses, respectivement 80°C et 140°C , la décarbonatation est quasi explosive, elle a lieu à 290°C .

- Sous air et en chauffant à la vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la première déshydratation a lieu entre 100 et 175°C , la seconde entre 180 et 230°C . La décomposition est différente, deux pics exothermiques sont observés en ATD, ils correspondent, pour le premier à 367°C , au passage de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à UO_2 et le second, à 393°C , semble dû à l'oxydation de UO_2 en U_3O_8 .

Si la vitesse de chauffe employée est très lente ($5^{\circ}\text{C}/\text{J}$) les températures de déshydratation sont beaucoup plus basses, la première perte d'eau (perte de $2\text{H}_2\text{O}$) se fait à 50°C .

Selon Padmanabhan *et al* [139], Grinberg *et al* [22] et Boullé *et al* [140], la perte de deux molécules d'eau se fait entre 105 et 120°C , la troisième molécule partant à 230°C [22].

D'après O'Hare [141 et 142], les données thermodynamiques de la déshydratation partielle de l'oxalate trihydraté en monohydraté sont les suivantes $\Delta H^{\circ}=119,9\pm 3,4\text{kJ}/\text{mol}$, $\Delta G^{\circ}=34,9\pm 4,2\text{kJ}/\text{mol}$ et $\Delta S^{\circ}=285\pm 8\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$. Subramanian *et al* [143] ont mesuré l'énergie d'activation, elle vaut $E_a=92\pm 4\text{kJ}/\text{mol}$.

Spitsyn *et al* [138] montrent eux que la déshydratation se fait en trois étapes, 67 - 105°C , 80 - 120°C et 147 - 167°C , et que chaque étape correspond au départ d'une molécule d'eau. L'énergie d'activation de chaque déshydratation est de $\sim 130\text{kJ}/\text{mol}$ et correspond à un processus de diffusion. L'oxalate anhydre se décompose à 277°C , le produit de ce procédé, sous azote comme sous vide, est UO_2 . Quand la décomposition a lieu sous air ou sous O_2 à 287 - 377°C , UO_3 est alors formé Il se convertit à plus haute température en U_3O_8 .

Dollimore *et al* [144] ont fait une étude très détaillée sur l'oxalate d'uranyle trihydraté. D'après leurs résultats d'ATD, à 100°C , comme à 110°C , ils observent un pic endothermique qui impliquerait la formation d'un dihydrate intermédiaire, mais leur recherche les a conduit à attribuer ce pic à " l'accumulation de vapeur d'eau

dans certains types de cellules d'ATD ". L'énergie d'activation pour l'oxalate d'uranyle est de $240 \pm 10 \text{ kJ/mol}$.

Van Tets [145], Kobayashi [146], Kwong-hwa Hsueh [147] et Padmanabhan *et al* [139] ont également étudié par ATG et ATD l'oxalate $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$.

Dans l'article de Kwong-hwa Hsueh [147] figure aussi l'étude cinétique de ce composé.

Zhirov *et al* [148] proposent une formulation basique pour l'oxalate d'uranyle sous forme d'un dimère ; $\text{UO}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2], 4\text{H}_2\text{O}$.

L'oxalate trihydraté, chauffé sous CO_2 , se décompose à $310\text{-}380^\circ\text{C}$ pour donner CO , CO_2 et U_3O_7 qui, exposé à l'air, s'oxyde en U_2O_5 ! L'état d'oxydation surprenant de l'oxyde d'uranium formé a été déterminé par gravimétrie avec HAuCl_4 , ces résultats ont été publiés par Lyden [132].

L'enthalpie de la réaction $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4, 1\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ est de $\Delta H^\circ = 119,9 \pm 3,4 \text{ kJ/mol}$, l'énergie libre de cette réaction est $\Delta G^\circ = 34,9 \pm 4,2 \text{ kJ/mol}$ et l'entropie correspondante est $\Delta S^\circ = 285 \pm 8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ selon les études réalisées par O'Hare [141 et 142]. L'énergie d'activation a été mesurée par Subramanian *et al* [143], elle vaut $E_a = 92 \pm 4 \text{ kJ/mol}$.

Dollimore *et al* [149] et O'Hare [142] ont déterminé l'enthalpie de déshydratation du monohydrate, elle vaut $\Delta H^\circ = 73,3 \pm 3,5 \text{ kJ/mol}$. Quant à l'énergie libre de cette réaction, elle est $\Delta G^\circ = 31,0 \pm 3,7 \text{ kJ/mol}$, l'entropie correspondante est de $\Delta S^\circ = 142 \pm 4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ selon O'Hare [141 et 142]. Les enthalpies de formation des oxalates anhydre, monohydraté et trihydraté ont été déterminées en solution par calorimétrie par O'Hare [141 et 142].

Padmanabhan *et al* [139], ainsi que Zhirov *et al* [150], trouvent que la déshydratation a lieu à 230°C avec une énergie d'activation de $E_a = 126 \pm 4 \text{ kJ/mol}$.

Décomposition thermique de l'oxalate anhydre $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Bressat *et al* [131], Lyden [132], Boullé *et al* [140] et Padmanabhan *et al* [139] ont étudié la décomposition thermique, en l'absence d'oxygène, de $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en

UO₂, elle s'effectue entre 310 et 340°C et est exothermique. Le trioxyde d'uranium UO₃ est probablement formé en premier lors de la décomposition de l'oxalate, puis il est réduit en UO₂ par le monoxyde de carbone produit par le processus de décomposition [131].

Sous air, le produit final de la décomposition est U₃O₈ selon Bressat *et al* [131].

La décomposition thermique de l'oxalate a été étudiée en relation avec la production de dioxyde d'uranium UO₂ par Bressat [137 et 151]. La cinétique de décarboxylation de l'oxalate anhydre, à l'air, entre 300 et 350°C, indique que la formation intermédiaire d'un carbonate ne peut se produire [19], cette conclusion a été confirmée par des travaux ultérieurs réalisés par Dollimore *et al* [144].

Zhirov *et al* [152] ont étudié la cinétique de la décomposition thermique de l'oxalate anhydre. Ils ont montré que la vitesse de décomposition thermique sous vide entre 280 et 300°C apparaît comme pouvant être contrôlée par le taux d'avancement de la réaction à l'interface UO₂C₂O₄-UO₂ avec une énergie d'activation de $E_a=251\pm 17\text{kJ/mol}$. Ils ont conclu également que plus la surface spécifique de l'oxalate d'uranyle était petite plus celle du dioxyde formé était grande, le maximum à 300°C est 126m²/g. Selon eux, sous air, comme sous O₂, les réactions sont les suivantes : $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{UO}_2 + 2\text{CO}_2$ et $\text{UO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_3$, l'oxydation du dioxyde en trioxyde est très rapide.

Dubrovin *et al* [153] ont reporté les caractéristiques cinétique et thermodynamique de la décomposition de UO₂C₂O₄, la formation de UO₂ se fait à 283-292°C avec $E_a=264\pm 21\text{kJ/mol}$.

1. 3. B. 2. Étude structurale des hydrates issus de la calcination

Selon Bressat *et al* [154] le monohydrate cristallise dans une maille monoclinique de paramètres $a=5,52\text{Å}$, $b=16,98\text{Å}$, $c=10,15\text{Å}$ et $\beta=100,03^\circ$.

I. 3. C. L'oxalate de cérium III : $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}$

I. 3. C. 1. Décomposition thermique sous air

Wendlandt [30] a étudié la décomposition thermique de l'oxalate de cérium. Sous air l'oxalate se déshydrate dès 50°C, la décomposition commence vers 300°C pour donner à 360°C le dioxyde de cérium.

D'après Fuller *et al* [155] le processus de décomposition entre 290 et 360°C se fait en trois étapes exothermiques, observées en ATD. La décomposition de l'oxalate, l'oxydation du cérium III et la combustion du carbone se produisent simultanément dans cette gamme de température.

Caro *et al* [156] ont étudié la décomposition thermique sous air de l'oxalate $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}$ de deux manières différentes.

La première courbe d'ATG a été enregistrée à vitesse rapide (150°C/h). Elle ne présente que le palier de l'oxyde CeO_2 à partir de 380°C. L'oxalate de départ se déshydrate rapidement à partir de 200°C, un changement de pente est observé à 240°C (composition : oxalate dihydraté), il se poursuit jusqu'à 270°C (composition oxalate à 0,5H₂O). La décomposition finale a lieu à 380°C.

La deuxième méthode employée consiste à établir une courbe à l'équilibre. L'oxalate est chauffé à la vitesse de 20°C/h jusqu'à la température de 100°C. Il est maintenu à cette température pendant une nuit. Le composé ainsi obtenu est $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 1,4\text{H}_2\text{O}$. En reprenant le chauffage, ils observent une variation de poids qui se poursuit lentement jusqu'à la composition $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$ atteinte à 200°C et qui se maintient jusqu'à 230°C. La décomposition commence ensuite. Ils arrêtent la montée de température à 250°C, ils maintiennent le produit à cette température et obtiennent au bout de 20h le dioxyde de cérium. La couleur de l'oxyde ainsi obtenu est jaune or.

Selon Möbius *et al* [157], l'oxalate de cérium décahydraté, chauffé à la vitesse de 2°C/min, se déshydrate à 200°C en monohydrate avant de se décomposer à 380°C en dioxyde de cérium. Lorsque la vitesse de chauffe, utilisée lors de l'ATG, est de 0,5°C/min, les hydrates observés sont alors $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ à 130°C et $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$ à 250°C.

CONFIDENTIEL

El-Houte *et al* [32] ont mesuré l'énergie d'activation de la déshydratation de l'oxalate décahydraté, elle vaut 78,2kJ/mol, pour la décomposition de l'oxalate anhydre $E_a=112,6\text{kJ/mol}$.

1. 3. C. 2. Décomposition thermique sous vide

Glasner *et al* [158] ont étudié la décomposition thermique de l'oxalate anhydre sous vide entre 340 et 440°C. La stabilité de $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ est très faible.

1. 3. C. 3. Décomposition thermique sous dioxyde de carbone

D'après Subba Rao *et al* [159], l'oxalate de cérium se déshydrate complètement sous CO_2 entre 100 et 300°C, mais aucun palier, sur la courbe d'ATG, correspondant à l'oxalate anhydre n'est observé. A 450°C une rupture de pente est observée, elle correspond à une perte de masse de 45% soit à la formation de l'oxycarbonate $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CO}_2$ qui se décompose immédiatement. A 650°C ils obtiennent le dioxyde de cérium CeO_2 .

1. 3. D. L'oxalate de plutonium III : $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9\text{-}10\text{H}_2\text{O}$

Dawson *et al* [51], Moulton [160], Kartushova *et al* [70], Regnault *et al* [161] et Faugeras *et al* [162] ont entrepris l'étude thermique de cet oxalate, ils aboutissent tous aux mêmes résultats : formation de PuO_2 .

Moulton [160] a calciné le composé dans une atmosphère de gaz carbonique, il forme PuO_2 dès 350°C.

1. 3. D. 1. Décomposition thermique sous air

Selon Dawson *et al* [51], les hydrates intermédiaires, lors de la décomposition thermique de l'oxalate décahydraté, sont le trihydrate à 170°C et le dihydrate à 195°C. Ils indiquent que PuO_2 est obtenu sous air à 450°C.

D'après Kartushova *et al* [70] l'oxalate $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9\text{-}10\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate complètement sous air à 140°C, il se convertit en dioxyde à 270°C.

D'après Rao *et al* [69] l'oxalate décahydraté est stable jusqu'à 40°C, il perd une molécule d'eau à 55°C. La déshydratation se poursuit, le dihydrate est obtenu à

CONFIDENTIEL

125°C, il est stable jusqu'à 150°C. L'oxalate monohydraté apparaît à 175°C, il se déshydrate à 195°C pour donner le dioxyde de plutonium à 300°C.

Subramanian *et al* [130] ont montré que la déshydratation à 183°C a une énergie d'activation de $E=109\text{kJ/mol}$ et l'enthalpie vaut $\Delta H=180\text{kJ/mol}$. L'ordre de la réaction est 0,8. L'énergie d'activation de la décomposition à 331°C vaut $E=147\text{kJ/mol}$, l'enthalpie de la réaction vaut $\Delta H=-293\text{kJ/mol}$. L'ordre de cette réaction est 0,5.

1. 3. D. 2. Décomposition thermique sous argon

D'après Rao *et al* [69] l'oxalate décahydraté est stable jusqu'à 25°C, il perd une molécule d'eau à 40°C. La déshydratation se poursuit, le dihydrate est obtenu à 150°C, il est stable jusqu'à 175°C. L'oxalate monohydraté apparaît à 215°C, il se déshydrate dès 235°C pour donner l'oxalate anhydre à 300°C. Le dioxyde de plutonium est le résultat de la décomposition de l'oxalate à 400°C.

D'après Kartushova *et al* [70], dans un gaz inerte, la décomposition a lieu à 330°C, le produit est un oxalate carbonaté. A 460°C le plutonium III s'oxyde en plutonium IV et le dioxyde PuO_2 se forme.

Karelin *et al* [163] ont étudié la décomposition de l'oxalate décahydraté. A 120°C la perte de masse est attribuée à 9 molécules d'eau. L'oxalate monohydraté est stable jusqu'à 280°C, au delà il se décompose en dioxyde de plutonium.

1. 3. D. 3. Décomposition thermique sous vide

Dawson *et al* [51] indiquent que, sous un vide de 10^{-5} Torr, le trihydrate et le dihydrate se forment successivement entre 50 et 260°C. La déshydratation totale a lieu entre 260 et 430°C. PuO_2 est obtenu sous vide à 850°C.

Selon Fomin *et al* [164], l'oxalate de plutonium III se décompose lentement sous l'action du rayonnement α du plutonium.

CONFIDENTIEL**I. 3. E. L'oxalate de plutonium IV : $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$** *I. 3. E. 1. Décomposition thermique sous air*

Dawson *et al* [51] ont montré que l'oxalate $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ se décompose à partir de 100°C pour former, à 400°C, le dioxyde de plutonium.

D'après Kartushova *et al* [70], la déshydratation se fait en plusieurs étapes. La première a lieu à 110°C, elle correspond à la perte de 3 molécules d'eau. L'oxalate trihydraté se transforme en dihydrate quand il est chauffé entre 170 et 200°C, c'est la seconde étape. Au dessus de 350°C il se forme du dioxyde de plutonium. A 485°C ils observent une réaction exothermique qui peut être expliquée par la recristallisation de PuO_2 .

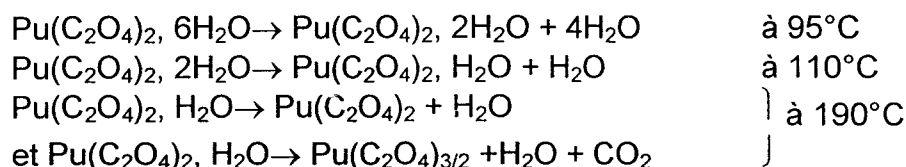
Selon Jenkins *et al* [165] et Waterbury *et al* [68] l'oxalate hexahydraté est stable jusqu'à la température de 60°C. La déshydratation se fait de manière continue sans apparition d'hydrate intermédiaire.

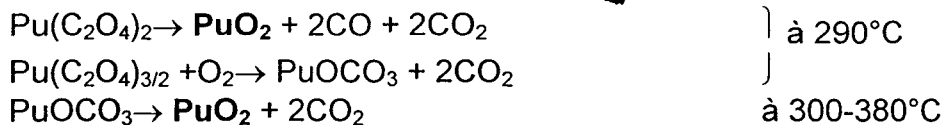
La décomposition de l'oxalate en dioxyde de plutonium est complète à 500°C pour Myers [71], à 330°C selon Waterbury *et al* [68] et à 280°C d'après Kartushova *et al* [70].

Rao *et al* [69] obtiennent le monohydrate ou l'oxalate anhydre en portant l'oxalate hexahydraté de 100 à 175°C. Ils mettent en évidence la formation d'un composé intermédiaire, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_{0,5}$, entre 250 et 280°C. Le dioxyde de plutonium est formé à 400°C.

D'après Kozlova *et al* [166] la décomposition thermique de l'oxalate hexahydraté commence à 40-50°C. A 130°C la perte d'eau correspond à 5 molécules. Le monohydrate est stable jusqu'à 150°C. L'étape suivante, entre 150 et 230°C, correspond à la déshydratation de l'oxalate monohydraté et à la réduction du Pu^{IV} en Pu^{III} . A 400°C le produit de la décomposition est le dioxyde de plutonium.

Karelin *et al* [163] ont décrit la décomposition, sous air, de l'oxalate Pu IV hexahydraté par les réactions suivantes :



CONFIDENTIEL

1. 3. E. 2. Décomposition thermique sous atmosphère inerte

D'après Myers [71] la déshydratation sous atmosphère inerte de l'hexahydrate se fait à partir de 80°C, le monohydrate est obtenu à 150°C. L'oxalate anhydre est stable entre 150 et 160°C. La décomposition se fait par l'intermédiaire de $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 260-275°C, mais le produit n'a pas été définitivement identifié.

D'après Jenkins *et al* [165] la décomposition sous azote de l'oxalate hexahydraté a lieu à partir de 80°C. Entre 290 et 300°C, ils observent un produit intermédiaire stable. Puis un mélange de PuO_2 et de $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$ est obtenu.

Subramanian *et al* [130] ont étudié les paramètres cinétiques de la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium. L'ordre de réaction de la première déshydratation de l'oxalate hexahydraté à 136°C est de 1, l'enthalpie de la réaction vaut $\Delta H=117\text{kJ/mol}$ et l'énergie d'activation vaut $E_a=63\text{kJ/mol}$. La seconde déshydratation a lieu à 197°C, l'enthalpie vaut $\Delta H=8\text{kJ/mol}$. L'ordre de la réaction de décomposition à 298°C est 1,8. L'enthalpie de la réaction vaut $\Delta H=-247\text{kJ/mol}$ et l'énergie d'activation vaut $E_a=281\text{kJ/mol}$.

1. 3. E. 3. Étude structurale du dihydrate issu de la calcination

D'après Jenkins *et al* [9] l'oxalate dihydraté cristallise dans une maille quadratique de paramètres $a=10,527(5)\text{Å}$ et $c=8,861(5)\text{Å}$.

Lorsque l'oxalate de plutonium IV hexahydraté ou dihydraté est mélangé sous agitation avec de l'acétone, Jenkins *et al* [9] obtiennent le sel $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}, x$ acétone qui cristallise dans une maille quadratique de paramètres $a=8,642(2)\text{Å}$ et $c=8,088(5)\text{Å}$.

CONFIDENTIEL**I. 3. F. Décomposition des oxalates doubles***I. 3. F. 1. Uranium IV**I. 3. F. 1. a. Potassium**Décomposition thermique de $K_4[U(C_2O_4)_4], 5H_2O$*

D'après Marchi [85], $K_4[U(C_2O_4)_4], 5H_2O$ se déshydrate en monohydrate quand il est chauffé à 200°C pendant plusieurs heures. Si le chauffage dure plusieurs jours, à cette température, il se décompose et s'oxyde.

Selon Awasthi *et al* [87] la décomposition est la suivante :

température (°C)	130	400	700
composition	$K_4U(C_2O_4)_4$	$2K_2CO_3 + U_3O_8$	$K_2CO_3 + K_2UO_4$

Selon Johnson *et al* [167] l'oxalate pentahydraté se déshydrate complètement quand il est chauffé à 185°C pendant 4h.

Décomposition thermique de $K_4U(C_2O_4)_4, 4H_2O$

Cappelina *et al* [14] ont étudié par ATG l'oxalate de potassium et d'uranium tétrahydraté qu'ils ont synthétisé simultanément au pentahydraté. L'étude thermique indique que le composé anhydre est formé à 180°C et que sa décomposition commence à 300°C.

*I. 3. F. 1. b. Ammonium**Décomposition thermique de $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4], 6H_2O$*

Awasthi *et al* [88] ont précipité $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4], 6H_2O$. Ce produit perd 3 molécules d'eau à 120°C pour former le trihydrate. Il se décompose à 700°C en U_3O_8 . Selon Golovnya *et al* [93], le trihydrate se déshydrate lentement entre 50 et 160°C pour former l'oxalate anhydre, celui-ci se décompose à 250°C en perdant une mole de $(NH_4)_2C_2O_4$. Entre 320 et 340°C la décomposition se poursuit avec le départ d'une autre mole de $(NH_4)_2C_2O_4$. La décomposition de l'oxalate d'uranium se fait entre 340 et 360°C pour donner le dioxyde d'uranium vers 600°C.

Décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5], 8\text{H}_2\text{O}$

Golovnya *et al* [93] ont obtenu des cristaux de $(\text{NH}_4)_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5], 8\text{H}_2\text{O}$. Pendant la déshydratation, quatre molécules d'eau sont perdues entre 75 et 140°C, les deux suivantes partent entre 180 et 200°C. La déshydratation est complète seulement à 260-285°C. Juste avant l'effet exothermique, à 340-370°C, il apparaît un effet endothermique à 320-340°C dû au départ de l'oxalate d'ammonium avec la formation du dioxalate d'uranium IV. Entre 340 et 370°C l'oxalate $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ se transforme en dioxyde d'uranium IV.

*I. 3. F. 1. c. Les acides**Décomposition thermique de $\text{H}_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5], 8\text{H}_2\text{O}$*

Golovnya *et al* [93] forment $\text{H}_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5], 8\text{H}_2\text{O}$. D'après l'analyse thermogravimétrique, il se déshydrate à 100°C en perdant 4 molécules d'eau, les autres molécules d'eau partent entre 100 et 150°C. Entre 180 et 250°C il se décompose en perdant une mole d'acide oxalique. L'oxalate d'uranium $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ résultant se décompose à 320°C.

*I. 3. F. 2. Uranium VI**I. 3. F. 2. a. Potassium**Décomposition thermique de $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2], \text{H}_2\text{O}$*

L'étude thermique, entreprise par Chernyaev *et al* [99], indique que la déshydratation commence à 60°C, elle est totale à 160°C. L'oxalate anhydre se décompose à 320°C. Les auteurs ne donnent aucun renseignement sur les produits issus de cette décomposition.

Shchelokov *et al* [98] ont étudié son comportement thermique. Il se déshydrate à partir de 70°C. La forme monohydratée est stabilisée entre 80 et 140°C d'où la formulation suivante $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}], 2\text{H}_2\text{O}$. A la température de 140°C elle se déshydrate pour donner, à 190°C, le composé anhydre. Le composé anhydre est stable entre 190 et 340°C. Il se décompose à partir de 340°C. La perte de masse, entre 340 et 390°C, correspond à la perte de 2CO_2 . Entre 390 et 440°C c'est une molécule de monoxyde de carbone qui se volatilise. Les auteurs ne précisent pas quels sont les produits issus de cette dégradation.

Décomposition thermique de $K_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$, $4H_2O$

Selon Jayadevan *et al* [100], le tétrahydrate devient anhydre à 200°C, puis il se décompose à 320°C en diuranate de potassium $K_2U_2O_7$.

Décomposition thermique de $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]$, $10H_2O$

D'après Shchelokov *et al* [102] le sel se déshydrate entièrement entre 55 et 160°C alors que Grinberg *et al* [22] annoncent cette déshydratation à 110°C. Le produit anhydre se décompose à 265°C [102].

Selon Legros *et al* [103] le complexe perd 8 molécules d'eau entre 60 et 110°C et les deux dernières molécules d'eau entre 110 et 220°C. L'oxalate anhydre se décompose vers 300°C.

Les auteurs ne précisent pas la nature des oxydes obtenus en fin de décomposition.

*I. 3. F. 2. b. Ammonium**Décomposition thermique de $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2]$, xH_2O ($x=2$ ou 3)*

Par analyse thermogravimétrique Chernyaev *et al* [18] ont montré que le trihydrate s'écrit sous la forme $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, H_2O . En effet, la perte de la première molécule d'eau se fait à 65°C plus facilement que le départ des deux autres molécules (vers 100°C). Les auteurs n'ont pas étudié la décomposition de l'oxalate anhydre.

Shchelokov *et al* [98] ont étudié son comportement thermique. L'oxalate anhydre se décompose en plusieurs étapes : la première entre 270 et 290°C et les trois autres sont observées entre 330 et 390°C (un pic endothermique et deux pics exothermiques).

Les auteurs n'ont pas étudié la décomposition de l'oxalate anhydre.

Décomposition thermique de $(NH_4)_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5(H_2O)_2]$, $4H_2O$

Chernyaev *et al* [105] ont montré qu'il se déshydrate à 95°C et se décompose en quatre étapes à 200, 225, 275 et 300°C. L'étude du produit de calcination n'a pas été entreprise par les auteurs.

CONFIDENTIEL*Décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $3\text{H}_2\text{O}$*

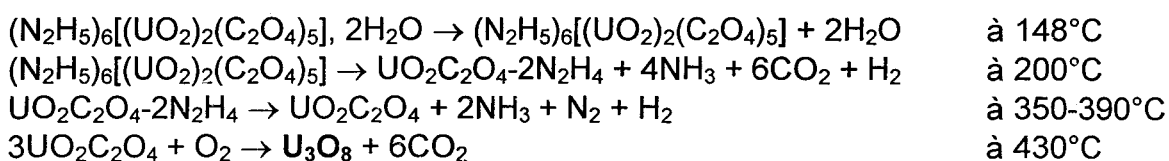
Le trihydrate étudié par Chernyaev *et al* [105] perd ses trois molécules d'eau à 80°C, l'oxalate anhydre se décompose entre 280 et 300°C. Les auteurs n'ont pas étudié le résidu obtenu après calcination.

Décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Chernyaev *et al* [105] ont étudié ce composé. Il est très instable en solution. Il se décompose en trois étapes : 240, 270 et 290°C. L'identification du produit obtenu après dégradation n'a pas été réalisée.

*I. 3. F. 2. c. Hydrazinium**Décomposition thermique de $(\text{N}_2\text{H}_5)_6[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$, $2\text{H}_2\text{O}$*

L'analyse thermique, entreprise par Govindarajan *et al* [112], met en évidence plusieurs étapes :

*I. 3. F. 3. Cérium III**I. 3. F. 3. a. Potassium**Décomposition thermique de $\text{KCe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$*

Ce composé a été préparé par Sterba-Bohm *et al* [116] qui annoncent uniquement une déshydratation à 100°C.

Décomposition thermique de $\text{K}_4\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$, $9\text{H}_2\text{O}$

Sterba-Bohm *et al* [116], qui ont préparé $\text{K}_4\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$, $9\text{H}_2\text{O}$, indiquent uniquement la perte de 6 à 7 molécules d'eau à 100°C.

*I. 3. F. 3. b. Hydrazine**Décomposition thermique de $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $10,2\text{H}_2\text{O}$*

Il se déshydrate entre 20 et 395°C d'après l'étude de Bezdenezhnykh *et al* [118]. La perte des molécules d'hydrazine s'effectue entre 90 et 395°C. La

~~CONFIDENTIEL~~

décomposition de l'oxalate a lieu entre 225 et 395°C, les dernières molécules d'eau et d'hydrazine partent également dans cette gamme de température. Le produit final obtenu est l'oxyde de cérium CeO_2 .

Décomposition thermique de $Ce_2(N_2H_4)_4(C_2O_4)_3, 9H_2O$

Il commence à se déshydrater à 20°C selon Bezdenezhnykh *et al* [118]. La perte des molécules d'hydrazine s'effectue en même temps que la suite de la déshydratation, entre 90 et 375°C. La décomposition de l'oxalate se fait entre 240 et 375°C en même temps que le départ des dernières molécules d'eau et d'hydrazine. L'oxyde obtenu est CeO_2 .

Décomposition thermique de $Ce_2(N_2H_4)_6(C_2O_4)_3, 7,4H_2O$

Bezdenezhnykh *et al* [118] observent le commencement de la déshydratation entre 20 et 90°C. La perte des molécules d'hydrazine s'effectue en même temps que les dernières déshydratations, entre 90 et 285°C. La décomposition de l'oxalate a lieu entre 285 et 350°C. CeO_2 est obtenu en fin de calcination.

1. 3. F. 3. c. Oxalate triple d'uranium IV, de cérium III et de potassium

Chadha *et al* [121] ont synthétisé l'oxalate mixte d'uranium IV, de cérium III et de potassium $KCeU(C_2O_4)_4, 8H_2O$.

L'analyse thermique montre que la déshydratation est totale à 300°C, elle s'effectue en une seule étape. Elle est suivie immédiatement par la décomposition des groupes oxalate. A 340°C, en ATD, un pic exothermique est observé, il est attribué à l'oxydation du cérium III en cérium IV. Les produits résultants du chauffage à 900°C ont été analysés par diffraction X, il s'agit de $K_2U_2O_7$ et d'une phase de type fluorine $(Ce, U)O_{2\pm x}$.

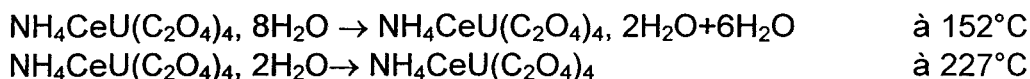
Sous hélium le seul produit de décomposition est la phase de type fluorine $(Ce, U)O_{2\pm x}$. Les auteurs ne précisent pas ce qu'il advient du potassium.

Le paramètre de maille de la phase de type fluorine est : $a=5,421\text{Å}$ sous air et $a=5,453\text{Å}$ sous hélium. D'après Newada *et al* [168] le paramètre de maille vaut $a=5,423\text{Å}$ dans le cas de $(Ce_{0,5}U_{0,5})O_{2\pm x}$.

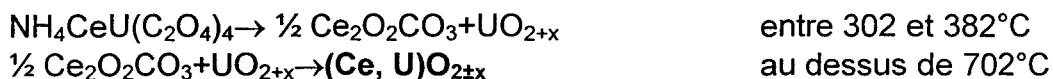
CONFIDENTIEL*I. 3. F. 3. d. Oxalate triple d'uranium-IV, de cérium III et d'ammonium*

Récemment, Singh Mudher *et al* [122] ont préparé l'oxalate mixte de cérium III, d'uranium IV et d'ammonium $\text{NH}_4\text{CeU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 8\text{H}_2\text{O}$.

La déshydratation de cet oxalate se fait en deux étapes :



La décomposition de l'oxalate anhydre se fait également suivant deux réactions :



Cet oxalate triple constitue un bon précurseur pour obtenir une phase mixte de type fluorine $(\text{U, Ce})\text{O}_{2\pm x}$, cependant sa synthèse est relativement complexe.

I. 3. F. 4. Oxalate double de plutonium III et d'ammonium

D'après Zubarev *et al* [123] l'oxalate double $\text{NH}_4\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ se déshydrate à 70°C , la déshydratation est accompagnée d'un faible effet endothermique. A 100°C la perte de masse est attribuée à la volatilisation de NH_3 . La décomposition rapide de l'oxalate avec départ de CO est observée à 250°C . La formation de dioxyde de plutonium est complète à 350°C .

Tableau récapitulatif des oxalates référencés :

Oxalates d'uranium IV	pages	références
$U(C_2O_4)_2, 6H_2O$	5-7, 39-41	2-11, 93, 126-133
$U(C_2O_4)_2, 5H_2O$	7-8, 41	12-14
$U(C_2O_4)_2, 3H_2O$	7	12-14
$U(C_2O_4)_2, 2H_2O$	7	9, 11
$U(C_2O_4)_2, H_2O$	7	11
$U(C_2O_4)_2$	41	93, 128-130, 132, 134-138
<hr/>		
Oxalates d'uranium VI		
$UO_2C_2O_4, 3H_2O$	8-10, 42-44	9, 15-29, 131, 132, 138-150
$UO_2C_2O_4$	44-45	19, 131, 132, 137, 139, 140, 144, 151-153
<hr/>		
Oxalate de cérium III		
$Ce_2(C_2O_4)_3, 13H_2O$	13	48
$Ce_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$	11-13, 46-47	30-47, 155-159
<hr/>		
Oxalate de plutonium III		
$Pu_2(C_2O_4)_3, 9-10H_2O$	13-16, 47-48	9, 49-66, 69, 70, 130, 162-164
<hr/>		
Oxalate de plutonium IV		
$Pu(C_2O_4)_2, 6H_2O$	17-20, 49-50	9, 51, 67-81, 130, 163, 165, 166
$Pu(C_2O_4)_2, 2H_2O$	21, 50	9
<hr/>		
Oxalates doubles d'uranium IV et d'autres ions		
$K_4[U(C_2O_4)_4], 5H_2O$	21-22, 51	82-88, 167
$K_4U(C_2O_4)_4, 4H_2O$	22-23, 51	6, 14
$K_2U_2(C_2O_4)_5, 8H_2O$	24	5, 89-91
$K_6U_2(C_2O_4)_7, 8H_2O$	24	84, 89
$K_4U_5(C_2O_4)_{12}, 20H_2O$	24	92
$(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4], nH_2O$	24-25, 51	83, 84, 88, 93, 94
$(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4]$	26	90, 96
$(NH_4)_2[U_2(C_2O_4)_5], 8H_2O$	25, 52	84, 93
$H_2[U_2(C_2O_4)_5], 8H_2O$	26, 52	93
$NH_4H[U_2(C_2O_4)_5], 8H_2O$	26	82

Oxalates doubles d'uranium VI et d'autres ions

	pages	références
$K_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2], H_2O$	27, 52	98, 99
$K_2[UO_2(C_2O_4)_2]$	29	99
$K_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3], 4H_2O$	27-28, 53	100, 101
$K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5], 10H_2O$	28-29, 53	22, 102, 103
$(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2], nH_2O$	29-30, 53	18, 104, 105
$(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2]$	30-31, 53	98, 106
$(NH_4)_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5(H_2O)_2], 4H_2O$	30, 53	105
$(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3], 3H_2O$	30, 53	105
$(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$	31, 54	107, 108
$(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_3]$	31-32, 54	105, 109
$(N_2H_5)_2[UO_2(C_2O_4)_2], 2H_2O$	32	110
$(N_2H_5)_2[UO_2(C_2O_4)_2], 1H_2O$	33	111
$(N_2H_5)_4[UO_2(C_2O_4)_3], 1H_2O$	34	110
$(N_2H_5)_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5], 2H_2O$	34-35, 54	112
$H_4[UO_2(C_2O_4)_3], 3H_2O$	35	113, 114
$(N_2H_5)H[(UO_2)_2(C_2O_4)_3], 4H_2O$	35	115

Oxalates doubles de cérium III et d'autres ions

$KCe(C_2O_4)_2, 3H_2O$	36, 54	116, 117
$K_4Ce_2(C_2O_4)_5, 9H_2O$	36, 54	116
$NH_4Ce(C_2O_4)_2, 3H_2O$	36	116
$Ce_2(N_2H_4)_3(C_2O_4)_3, 10,2H_2O$	36, 54	118
$Ce_2(N_2H_4)_4(C_2O_4)_3, 9H_2O$	36, 55	118
$Ce_2(N_2H_4)_6(C_2O_4)_3, 7,4H_2O$	36, 55	118
$Ce_2(N_2H_4)_4(C_2O_4)_3, 2,8H_2O$	37	119

Oxalates de cérium III, d'uranium IV et d'autres ions

$KCeU(C_2O_4)_4, 8H_2O$	37, 55	121, 168
$NH_4CeU(C_2O_4)_4, 8H_2O$	38, 56	122

Oxalates doubles de plutonium III et d'autres ions

$KPu(C_2O_4)_2, 3,5H_2O$	38	123
$NH_4Pu(C_2O_4)_2, 1H_2O$	38, 56	57, 123

Oxalates doubles de plutonium IV et d'autres ions

$K_4Pu(C_2O_4)_4, 4H_2O$	39	125
$K_6Pu(C_2O_4)_5, 4H_2O$	39	125
$(NH_4)_6Pu(C_2O_4)_5, nH_2O$	39	125

Tableau récapitulatif des produits de dégradations des oxalates référencés .**Les oxalates simples :**

	sous air	sous azote ou argon	sous dioxyde de carbone	sous vide
U(C ₂ O ₄) ₂ , 6H ₂ O	U ₃ O ₈	UO ₂		UO _{2+x}
UO ₂ C ₂ O ₄ , 3H ₂ O	U ₃ O ₈	UO ₂		
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , 10H ₂ O	CeO ₂		CeO ₂	
Pu ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , 9-10H ₂ O	PuO ₂	PuO ₂		PuO ₂
Pu(C ₂ O ₄) ₂ , 6H ₂ O	PuO ₂	PuO ₂		

Les oxalates multiples :**Oxalates doubles d'uranium IV**

	sous air
K ₄ [U(C ₂ O ₄) ₄], 5H ₂ O	K ₂ UO ₄
K ₄ U(C ₂ O ₄) ₄ , 4H ₂ O	
(NH ₄) ₄ [U(C ₂ O ₄) ₄], 6H ₂ O	UO ₂
(NH ₄) ₂ [U ₂ (C ₂ O ₄) ₅], 8H ₂ O	UO ₂
H ₂ [U ₂ (C ₂ O ₄) ₅], 8H ₂ O	UO ₂

Oxalates doubles d'uranium VI

	sous air
K ₂ [(UO ₂) ₂ (C ₂ O ₄) ₃], 4H ₂ O	K ₂ U ₂ O ₇
(N ₂ H ₅) ₆ [(UO ₂) ₂ (C ₂ O ₄) ₅], 2H ₂ O	U ₃ O ₈

Oxalates doubles de cérium III

	sous air
Ce ₂ (N ₂ H ₄) ₃ (C ₂ O ₄) ₃ , 10,2H ₂ O	CeO ₂
Ce ₂ (N ₂ H ₄) ₄ (C ₂ O ₄) ₃ , 9H ₂ O	CeO ₂
Ce ₂ (N ₂ H ₄) ₆ (C ₂ O ₄) ₃ , 7,4H ₂ O	CeO ₂

Oxalate double de plutonium III

	sous air
NH ₄ Pu(C ₂ O ₄) ₂ , 1H ₂ O	PuO ₂

**Oxalate triple d'uranium IV,
de cérium III et d'ammonium**

	sous air
NH ₄ CeU(C ₂ O ₄) ₄ , 8H ₂ O	(Ce, U)O _{2±x}

**Oxalate triple d'uranium IV,
de cérium III et de potassium**

	sous air	sous hélium
KCeU(C ₂ O ₄) ₄ , 8H ₂ O	K ₂ U ₂ O ₇ + (Ce, U)O _{2±x}	(Ce, U)O _{2±x} *

* les auteurs ne précisent pas ce qu'il advient du potassium

Chapitre II : Coprécipitation

CONFIDENTIEL

Le premier système sur lequel a porté notre travail est le système uranium VI - plutonium IV simulé par le système uranium VI - uranium IV. Parmi les différents paramètres de synthèse mis en jeu, notre intérêt s'est porté sur l'utilisation de différents réactifs oxaliques.

Une étude paramétrique plus approfondie sur les conditions optimales de précipitations a été réalisée sur le système uranium IV - cérium III pour simuler le couple (U IV - Pu III).

Pour compléter ce travail, il nous a paru intéressant d'étudier la substitution du cérium par d'autres lanthanides au degré d'oxydation +3.

Toutes les expériences ont été réalisées à partir de la solution de nitrate d'uranium IV provenant de COGEMA SEPA (Bessines). Ses caractéristiques sont les suivantes :

concentrations invariantes : $[H^+] = 0,5N$, $[N_2H_5^+]_{introduite} = 0,2mol/L$

concentrations des différents lots :

$[U^{IV}] = 149,2g/L$, $[NH_4^+]$ non mesurée
$[U^{IV}] = 201,96g/L$, $[NH_4^+]$ non mesurée
$[U^{IV}] = 168,8g/L$, $[NH_4^+]_{mesurée} = 0,11mol/L$
$[U^{IV}] = 162,5g/L$, $[NH_4^+]_{mesurée} = 0,09mol/L$
$[U^{IV}] = 182,2g/L$, $[NH_4^+]_{mesurée} = 0,04mol/L$
$[U^{IV}] = 159,5g/L$, $[NH_4^+]_{mesurée} = 0,03mol/L$

II. 1. Système Plutonium IV - Uranium VI simulé par Uranium IV – Uranium VI

II. 1. A. Expériences réalisées avec l'acide oxalique

II. 1. A. 1. Synthèses

Les échantillons ont été préparés par précipitation à partir de réactifs commerciaux : nitrate d'uranyle et acide oxalique (annexe 2) et de la solution de nitrate d'uranium IV (page 62).

L'uranium IV est précipité instantanément et quantitativement par l'acide oxalique. La précipitation de l'oxalate $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est, quant à elle, lente et incomplète. La solution résiduelle contient de l'uranium VI non réagi pour toutes les expériences réalisées.

Les essais de synthèses de composés mixtes, uranium VI - uranium IV, ont été effectués à partir d'une solution d'acide oxalique, maintenue sous agitation, à laquelle est additionnée lentement (1mL/min) un mélange de nitrates d'uranium IV et d'uranium VI. L'acide oxalique est en excès (~30% en mole) par rapport aux cations. Les mélanges sont ensuite mis à décanter, puis filtrés. Le précipité est séché en dessiccateur sous vide.

Deux séries d'expériences ont été réalisées en faisant varier, dans chacune d'elles, le rapport uranium IV / uranium VI de 0,2 à 1.

Dans un premier temps, les précipitations ont été effectuées à partir d'une solution d'acide oxalique de concentration 0,1mol/L et d'un mélange U^{VI} - U^{IV} avec $[\text{U}^{\text{IV}}]=0,025\text{mol/L}$ et $0,025 \leq [\text{U}^{\text{VI}}] \leq 0,075\text{mol/L}$ (tableau 1 annexe 3).

La seconde partie du programme expérimental a été mise en oeuvre avec des réactifs plus concentrés (tableau 2 annexe 3).

II. 1. A. 2. Identification des précipités par diffraction RX

Les échantillons ont été analysés par diffraction X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, muni d'un monochromateur arrière et d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1,54056\text{\AA}$).

Seul l'oxalate d'uranium IV est observé par diffraction X pour toutes les synthèses de la première série (concentrations des réactifs inférieures à 0,1 mol/L).

Les précipités obtenus à partir de solutions plus concentrées sont des mélanges des deux oxalates simples $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ et $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$. L'analyse par diffraction X n'a révélé aucune autre phase quelles que soient les conditions.

Des cristaux jaunes de phase inconnue sont apparus dans les solutions résiduelles laissées de côté. L'étude structurale de ce composé, décrite dans le paragraphe II. 1. B. 3., a permis de déterminer sa composition et de mettre en évidence la présence d'ammonium dans la solution de nitrate d'uranium IV, présence qui n'était pas soupçonnée au départ.

II. 1. B. Synthèses effectuées à partir d'oxalates de potassium et d'hydrazinium

D'autres essais ont été réalisés en fixant deux paramètres, l'excès d'oxalate à 0,3 mol/L après précipitation et l'acidité à 0,1 mol/L en fin d'addition, afin de favoriser la formation d'un complexe anionique de l'uranium IV ($U(C_2O_4)_3^{2-}$). Pour cela l'oxalate de potassium et l'acide oxalique ont été utilisés conjointement. L'oxalate de potassium a été choisi au détriment de l'oxalate de sodium car celui-ci est dix fois moins soluble dans l'eau. D'autres essais ont été réalisés en remplaçant $K_2C_2O_4$ par l'oxalate d'hydrazinium.

II. 1. B. 1. Précipitations à partir de l'oxalate de potassium

La solution d'oxalate de potassium (0,7 mol/L) est préparée à partir d'acide oxalique et d'hydroxyde de potassium commercial (annexe 2).

- Diffraction X

Les diffractogrammes d'une partie des produits obtenus pour $x = \frac{U^{IV}}{U^{VI} + U^{IV}}$ variant de 0 à 1 sont reportés sur la figure II. 1. Pour toutes les synthèses réalisées, la diffraction des rayons X couplée à la recherche automatique à l'aide du programme DIFFRACT AT de la SOCABIM, parmi les fichiers de la banque de données JCPDS, n'a permis de déceler aucun composé connu. Seul le précipité obtenu lors de l'expérience effectuée à partir de nitrate d'uranyle ($x=0$) a pu être

identifié comme étant $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La phase obtenue pour $x=1$ semble pure, il pourrait s'agir d'un nouvel oxalate double d'uranium IV et de potassium.

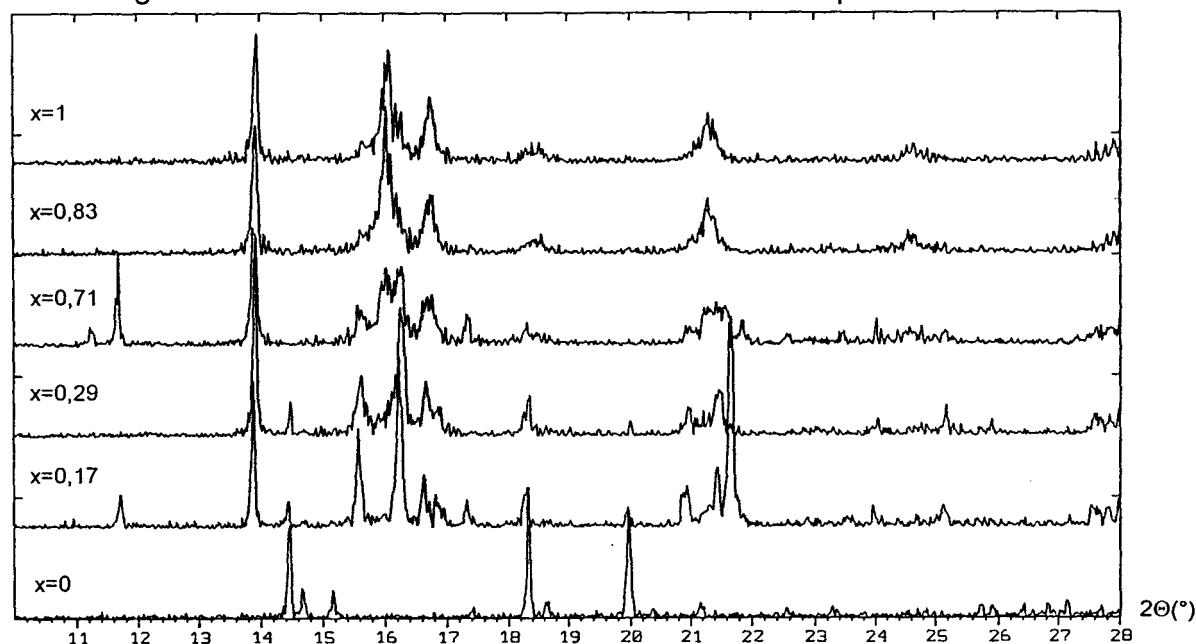


Figure II. 1 : Diffractogrammes des précipités obtenus par synthèses à partir d'oxalate de potassium en fonction de x.

- Fluorescence X

Une analyse par fluorescence X a été réalisée sur les échantillons de toutes ces synthèses.

L'appareil utilisé est un spectromètre séquentiel à dispersion en longueur d'onde Siemens SRS200 à tube de chrome. L'appareil est couplé à un programme d'exploitation Spectra 3000.

↳ Résultats

La fluorescence X a permis de mettre en évidence la présence de potassium et d'uranium dans toutes les poudres analysées. Seul le composé $x=0$ ne contient pas d'uranium en accord avec la composition de la phase cristallisée obtenue par diffraction X.

Le but de la coprécipitation oxalique étant d'obtenir, par dégradation thermique, des oxydes mixtes $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, les oxalates contenant du potassium ne peuvent convenir que si le potassium ne réagit pas avec les actinides lors de la calcination et peut donc être éliminé sans détérioration de l'oxyde mixte. Afin d'éliminer cet inconvénient l'oxalate d'hydrazinium a été préféré. L'hydrazine est déjà présente dans les solutions d'uranium IV, elle est utilisée pour stabiliser le degré d'oxydation +4 de l'uranium.

II. 1. B. 2. Précipitations à partir de l'oxalate d'hydrazinium

• Synthèses

La solution d'oxalate d'hydrazinium (0,68mol/L) a été réalisée par mélange d'une solution d'acide oxalique à une solution d'hydrazine commerciale (annexe 2).

Les solutions U^{IV}-U^{VI} sont préparées en milieu acide nitrique 0,5N. Les 10mL de chaque solution sont additionnés à la solution oxalique (mélange d'acide oxalique et d'oxalate d'hydrazinium) avec un débit de 1mL/min. Le tout est laissé 30min sous agitation (temps de mûrissement). Les mélanges sont centrifugés puis filtrés. Les poudres sont ensuite séchées en dessiccateur sous vide.

• Diffraction X

La diffraction des rayons X des différentes poudres obtenues (figure II. 2), sur les produits synthétisés, couplée à la recherche automatique parmi les fichiers de la banque de données JCPDS n'a permis d'identifier aucun composé connu. Les poudres obtenues pour les compositions contenant l'uranium à ses deux degrés d'oxydation (+4 et +6), présentent des diffractogrammes résultant de la superposition des diagrammes X des composés $x=0$ et $x=1$. Pour $0 < x < 1$ il s'agit donc du mélange des phases extrêmes et non d'oxalates doubles ou triples.

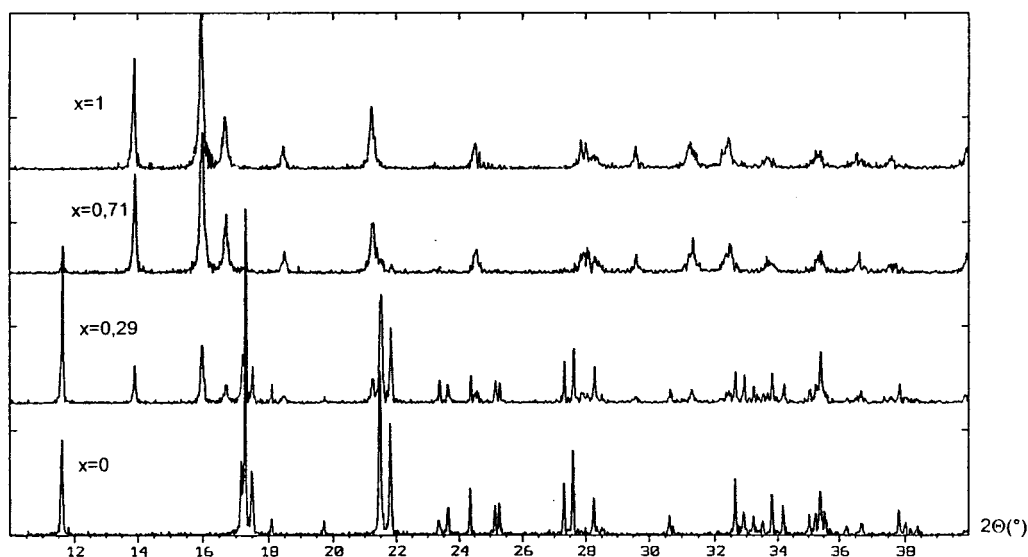


Figure II. 2 : Diffractogrammes des précipités obtenus à partir de l'oxalate d'hydrazinium en fonction de x.

La comparaison du diagramme du composé uranium IV - potassium avec celui du composé uranium IV - hydrazine met en évidence des similitudes. Bien que les largeurs à mi - hauteur des raies de chaque diagramme soient différentes, il semble que les deux oxalates cristallisent dans des mailles voisines (figure II. 3).

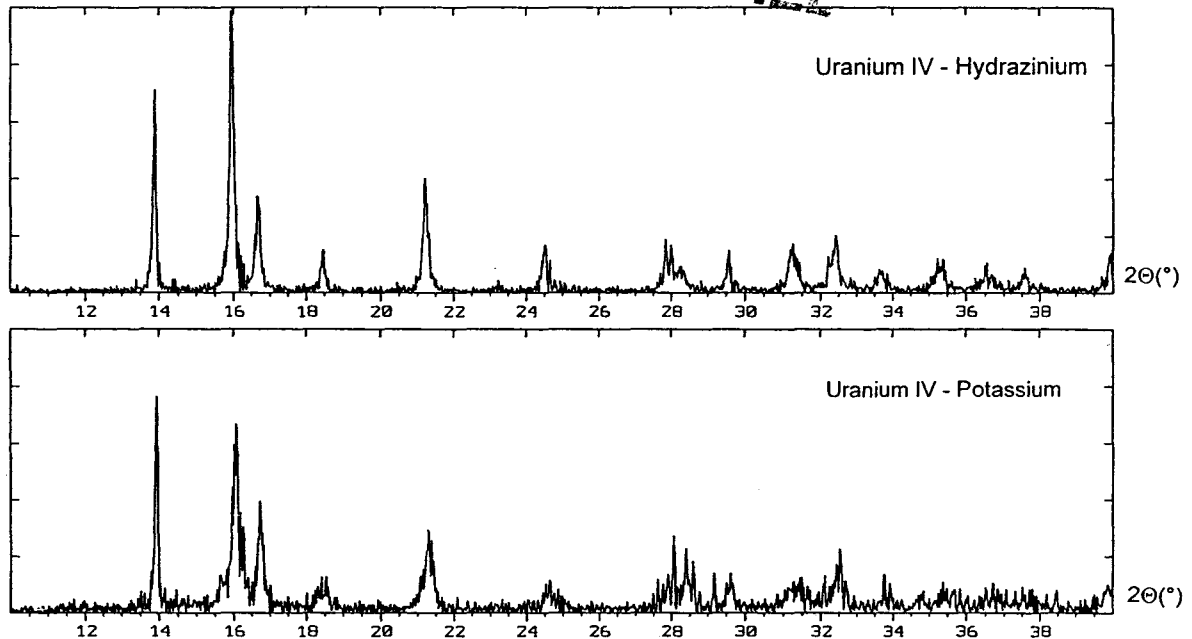


Figure II. 3 : Diffractogrammes uranium IV - potassium et uranium IV – hydrazinium.

Des cristaux sont apparus dans les eaux-mères des synthèses contenant de l'uranium VI au bout d'une dizaine d'heures. Le diffractogramme des cristaux broyés (figure II. 4) est identique à celui obtenu pour la composition $x=0$ (uranium VI). De plus le diagramme est identique à celui des cristaux broyés lors des synthèses précédentes (§ II. 1. A. 2.).

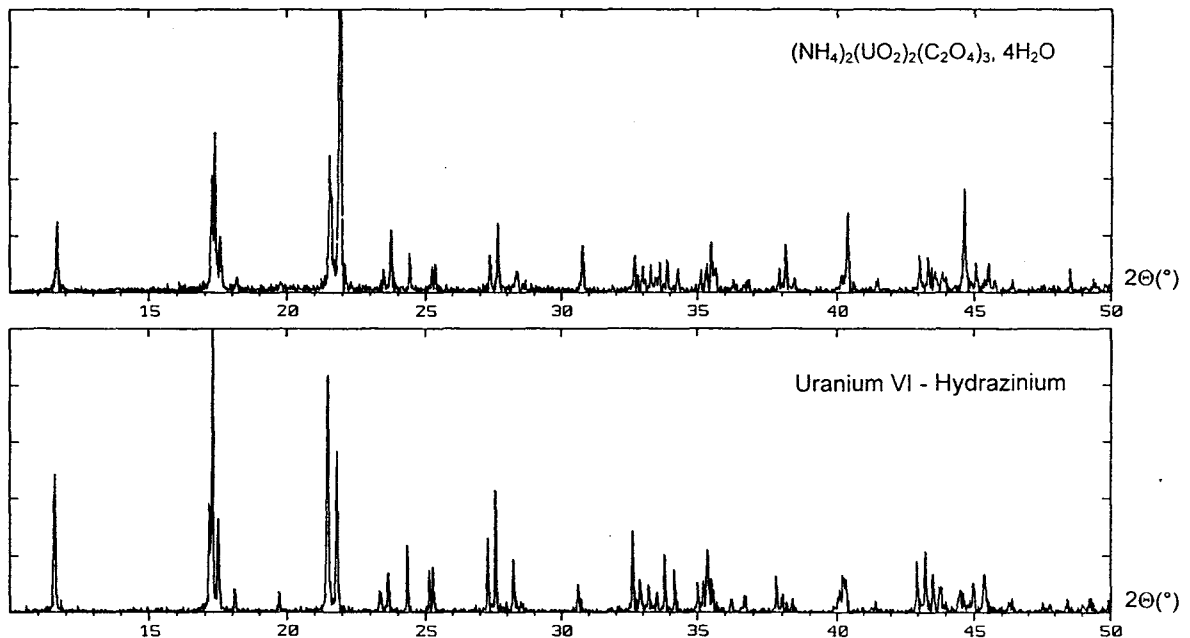


Figure II. 4 : Diffractogrammes uranium VI - hydrazinium et cristaux broyés.

II. 1. B. 3. Etude structurale de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}$

La cristallisation de cette phase a été observée, après précipitation en présence d'uranyle, dans de nombreux filtrats.

CONFIDENTIEL

La collecte des intensités sur monocristal a été effectuée sur un diffractomètre CAD4 ENRAF NONIUS.

Des mesures de densité ont été effectuées sur un échantillon pulvérulent à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330 équipé d'une cellule de 1 cm³. L'étalonnage se fait à partir de la densité d'une bille-étalon en acier. Les densités de la bille et de l'échantillon sont mesurées cinq fois. Le résultat final est la moyenne de ces mesures.

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sous air avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sur un appareillage Setaram TG-DTA 92 16/92 18. Un échantillon pulvérulent d'une vingtaine de milligrammes a été placé dans un creuset de platine de 100mm³.

Une analyse a également été réalisée sur poudre à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS de type LECO modèle 932. Cette méthode est basée sur la combustion de la matière organique particulaire dans l'oxygène ; chaque produit de combustion formé (CO₂, H₂O, N₂ et SO₂) est dosé par une cellule infrarouge ou catharométrique.

Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diffractogramme de poudre des rayons X réalisés sur le diffractomètre Siemens D5000, les réflexions ont été déconvoluées à l'aide du programme PROFILFITTING de SOCABIM.

• Résolution structurale

La phase cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial I2/m avec des paramètres de maille $a=5,493(1)\text{Å}$, $b=19,563(4)\text{Å}$, $c=8,475(2)\text{Å}$, $\beta=103,73(1)^\circ$. Les facteurs de mérite [169 et 170] ont été calculés après affinement, ils valent $F_{20}=106,9$ (0,0085, 22) et $M_{20}=97,6$.

Les autres données cristallographiques figurent dans le tableau II. 1.

Le nombre de réflexions mesurées est de 3390, le nombre de réflexions indépendantes est de 1379. Les corrections d'absorption, réalisées selon la méthode analytique de De Meulenaer *et al* [171], sont de bonne qualité, le facteur de regroupement (R_{int}) étant de 3,86% (tableau II. 1).

CONFIDENTIEL**Tableau II. 1 : Données cristallographiques, mesures des intensités et paramètres de l'affinement structural pour (NH₄)₂(UO₂)₂(C₂O₄)₃·4H₂O****Données cristallographiques**

Système	Monoclinique
Groupe spatial	I 2/m
Paramètres de maille (Å)	a=5,493(1), b=19,563(4), c=8,475(2) β=103,73(1)°
Volume (Å ³)	883,95
Masse volumique (calc., g/cm ³)	3,43
Masse volumique (mes., g/cm ³)	3,45(2)
Z	2

Collecte des intensités

Diffractomètre	CAD4 ENRAF NONIUS
λ(MoKα(monochromateur au graphite))	0,7107 Å
Mode de balayage (°)	ω-2θ
Largeur de balayage (°)	1,5
Domaine angulaire (°)	2 - 32
Réflexions de référence	130, 080, 031
Espace réciproque exploré	0 ≤ h ≤ 8, -28 ≤ k ≤ 28, -12 ≤ l ≤ 12
Nombre de réflexions mesurées	3390
Nombre de réflexions I > 3σ(I)	2785
Nombre de réflexions indépendantes	1379
μ(cm ⁻¹) (pour λ _{Kα} =0,7107 Å)	176

Faces limitant le cristal et distances à une origine arbitraire (cm) :

100 } 100 } 0,0062	011 } 011 } 0,0025	011 } 011 } 0,0025	010 } 010 } 0,040
-----------------------	-----------------------	-----------------------	----------------------

Facteur de transmission minimal et maximal	0,299 - 0,547
Facteur de regroupement (Rint)	0,0386

Affinement

Nombre de paramètres affinés	82
$R = \frac{\sum [F_o - F_c]}{\sum F_o}$	0,033
$R_w = \frac{[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}}$	0,028
avec $w = 1/\sigma(F_o)$	

CONFIDENTIEL

La structure a été résolue à partir des seules données du diffractomètre car la formule du composé était alors inconnue (les cristaux ont été obtenus dans un filtrat après décantation).

La structure a été déterminée par la méthode des « atomes lourds ».

La fonction de Patterson, transformée de Fourier des intensités diffractées mesurées, donne des maxima correspondant aux vecteurs interatomiques d'intensité proportionnelle au produit des numéros atomiques des atomes les générant. Elle permet donc, dans notre cas, de déterminer les coordonnées atomiques des atomes lourds, c'est à dire les atomes d'uranium. Quatre atomes d'uranium ont été ainsi localisés dans un site 4g ($x=0, y=0,16, z=0$). Les coordonnées des atomes d'uranium sont affinées par moindres carrés à l'aide d'une modification locale du programme SFLS-5 de Prewitt [172].

Une synthèse de Fourier différence, transformée de Fourier des différences ($|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}^{\text{U}}|$) ($F_{\text{obs}} = \sqrt{I_{\text{obs}}}$, I_{obs} intensité mesurée, $F_{\text{cal}}^{\text{U}}$ = facteur de structure calculé pour les atomes d'uranium) auxquelles on attribue la phase calculée pour les atomes d'uranium, a permis de localiser 4 positions attribuées aux atomes d'oxygène, des cycles d'affinement ont suivi chaque synthèse de Fourier.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence a permis de localiser deux atomes de carbone des ions oxalates.

Une nouvelle position, localisée par une autre synthèse de Fourier différence, a été attribuée initialement à l'atome d'oxygène d'un ion H_3O^+ pour respecter la neutralité électrique, la formule proposée était alors : $(\text{UO}_2^{2+})_4(\text{H}_3\text{O}^+)_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_6$.

Deux positions générales de plus faible intensité ont été trouvées et attribuées aux atomes d'oxygène de molécules d'eau. Ces positions sont occupées avec un taux de $\frac{1}{2}$ en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique.

Une analyse élémentaire (C, H, N, S) a été effectuée sur les cristaux broyés, la présence de 3% d'azote implique l'existence de l'ion ammonium à la place de H_3O^+ . La composition des cristaux est donc $(\text{NH}_4^+)_2(\text{UO}_2^{2+})_2(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3, 4\text{H}_2\text{O}$ avec $Z=2$.

La mesure de masse volumique sur les cristaux broyés concorde avec la valeur théorique ($\rho_{\text{exp}}=3,45(2)\text{g/cm}^3$, $\rho_{\text{theo}}=3,43\text{g/cm}^3$). Les dosages du carbone et de l'azote confirment la formule obtenue (pourcentage théorique C=7,89, pourcentage expérimental C=7,88, pourcentage théorique N=3,07, pourcentage expérimental N=3,05).

L'analyse thermogravimétrique, couplée à l'analyse thermique différentielle, d'un échantillon pulvérulent de la phase cristallisée a été réalisée sous air jusqu'à 600°C (figure II. 5).

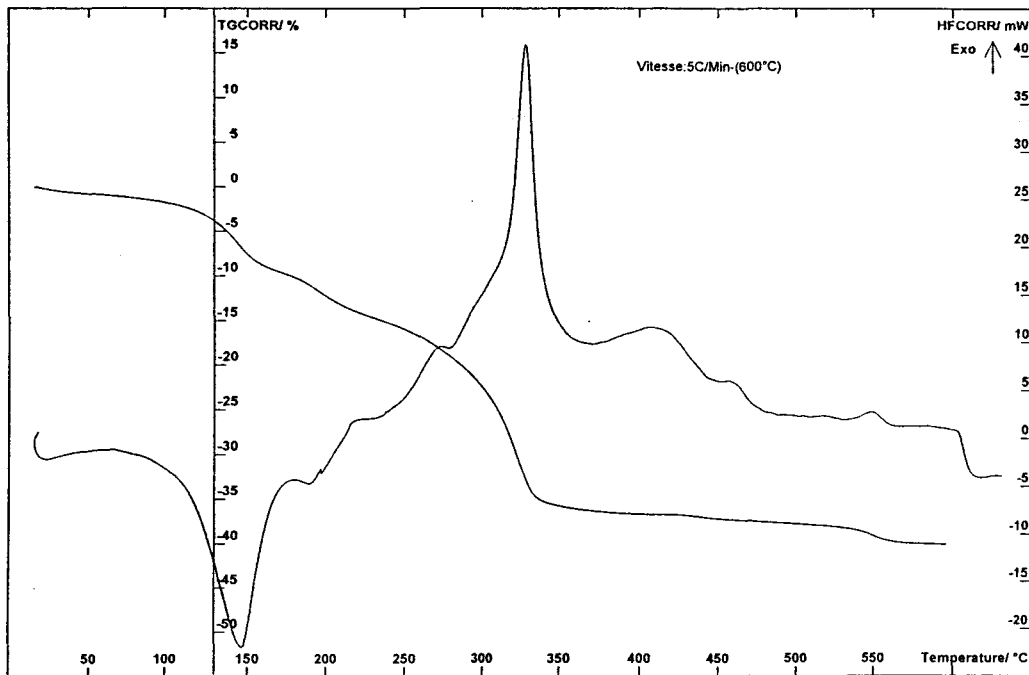


Figure II. 5 : Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle des cristaux broyés.

La déshydratation se fait dès 50°C. A 160°C la phase anhydre est obtenue, l'oxalate a perdu quatre molécules d'eau. Le départ des ions ammonium a lieu entre 160 et 220°C, la perte massique correspond à deux NH₃. Les oxalates se décomposent aux alentours de 350°C. Entre 350 et 600°C des oxydes intermédiaires d'uranium sont observés. Le résidu de la calcination à 600°C est l'oxyde d'uranium U₃O₈.

La stoechiométrie des monocristaux déduite de l'étude structurale est en accord parfait avec les résultats des différentes analyses.

En fin d'affinement, le nombre de paramètres affinés est de 82, le facteur d'accord est de 3,3% et le facteur d'accord pondéré est de 2,8% (tableau II. 1).

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope en fin d'affinement sont rassemblés dans le tableau II. 2.

Les facteurs de diffusion atomique des atomes neutres sont ceux répertoriés dans les Tables Internationales de Radiocristallographie [173] ; ils sont corrigés de la dispersion anormale selon les données de Cromer *et al* [174]

CONFIDENTIEL**Tableau II. 2 : Coordonnées atomiques pour (NH₄)₂(UO₂)₂(C₂O₄)₃, 4H₂O.**

Atome	Site	Taux d'occ.	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
U	4g	1	0	0,16440(1)	0	1,4
O(1)	8j	1	0,2999(8)	0,16115(2)	0,1308(5)	2,4
O(2)	8j	1	0,8152(9)	0,2748(2)	0,0687(5)	2,4
O(3)	8j	1	0,8732(8)	0,0570(2)	0,1149(5)	2,2
O(4)	8j	1	0,6214(9)	0,3312(2)	0,2346(5)	2,2
N ou O * (1)	4i	1	0,454(1)	0	0,2527(9)	4,7
N ou O * (2)	8j	½	0,573(3)	0,4326(5)	-0,004(3)	6,2
N ou O * (3)	8j	½	0,095(2)	0,5908(5)	-0,004(2)	4,8
C(1)	4i	1	0,926(2)	0	0,0654(9)	1,7
C(2)	8j	1	0,732(1)	0,2806(3)	0,1922(7)	2,0

* N dans NH₄⁺ ou O dans H₂O ne peuvent être différenciés

Les distances et les angles caractéristiques sont reportés dans le tableau II. 3.

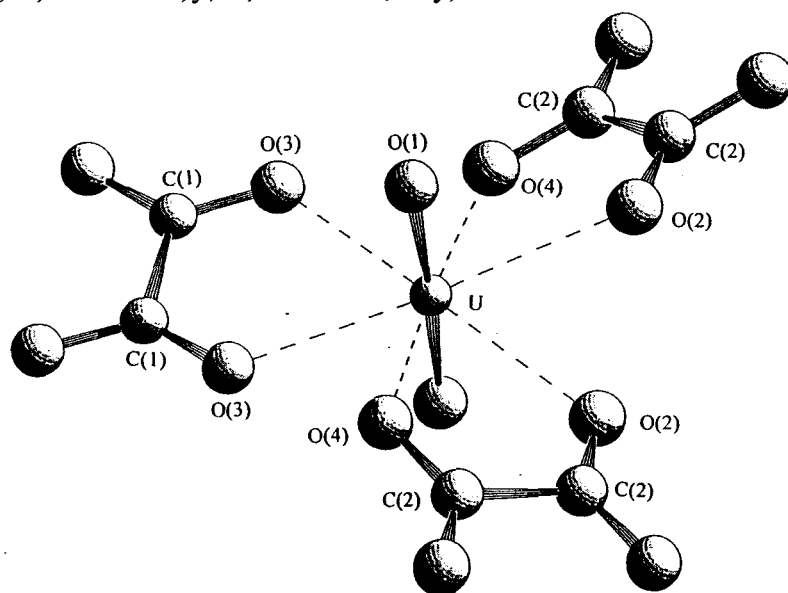
• Description de la structure

Les distances U-O(1) (1,749Å) et l'angle O(1)-U-O(1)ⁱ sont caractéristiques de l'ion linéaire uranyle UO₂²⁺. La coordination de l'ion uranyle UO₂²⁺ est complétée dans le plan perpendiculaire à l'ion O=U=O par six atomes d'oxygène provenant de trois ions oxalate, chaque oxygène appartient à une fonction carboxylique différente. Les oxygènes forment donc autour de l'uranium une bipyramide à base hexagonale (figure II. 6). Cette coordination bien que souvent rencontrée n'est pas la plus courante, en effet, dans la plupart des sels d'uranyle, la coordination de l'uranium est une bipyramide à base pentagonale comme pour l'oxalate d'uranyle trihydraté (figure II. 7). Dans cette structure les cinq atomes d'oxygène dans le plan équatorial proviennent de deux oxalates (de quatre fonctions carboxyliques) et d'une molécule d'eau.

CONFIDENTIEL**Tableau II. 3 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans (NH₄)₂(UO₂)₂(C₂O₄)₃ · 4H₂O**

Environnement de U			
U - O(1)	} 1,749(4)	O(1) - U - O(1) ⁱ	176,3(2)
U - O(1) ⁱ			
U - O(2) ⁱⁱ	} 2,506(4)	O(1) - U - O(2) ⁱⁱ	104,6(2)
U - O(2) ⁱⁱⁱ		O(1) - U - O(2) ⁱⁱⁱ	78,7(2)
U - O(3) ⁱⁱ	} 2,477(4)	O(1) - U - O(3) ⁱⁱ	91,9(2)
U - O(3) ⁱⁱⁱ		O(1) - U - O(3) ⁱⁱⁱ	84,9(2)
U - O(4) ^{iv}	} 2,488(5)	O(1) - U - O(4) ^{iv}	99,1(2)
U - O(4) ^v		O(1) - U - O(4) ^v	81,0(2)
<U - O> 2,49		O(2) ⁱⁱ - U - O(2) ⁱⁱⁱ	61,5(2)
		O(2) ⁱⁱ - U - O(4) ^{iv}	63,4(2)
		O(3) ⁱⁱ - U - O(3) ⁱⁱⁱ	64,5(2)
		O(3) ⁱⁱ - U - O(4) ^v	61,0(2)
premier oxalate			
C(1) - O(3)	} 1,246(6)	O(3) - C(1) - O(3) ^{vi}	126,3(5)
C(1) - O(3) ^{vi}		O(3) - C(1) - C(1) ^{vii}	116,8(6)
C(1) - C(1) ^{vii}	1,52(2)		
deuxième oxalate			
C(2) - O(2)	1,240(8)	O(2) - C(2) - O(4)	127,7(6)
C(2) - O(4)	1,254(7)	O(4) - C(2) - C(2) ^{viii}	115,5(5)
C(2) - C(2) ^{viii}	1,53(1)	O(2) - C(2) - C(2) ^{viii}	116,8(5)

Codes de symétrie i : \bar{x}, y, \bar{z} , ii : $x-1, y, z$, iii : $1-x, y, \bar{z}$, iv : $x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$, v : $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$, vi : x, \bar{y}, z , vii : $2-x, y, \bar{z}$, viii : $3/2-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$

**Figure II. 6 : Environnement de l'uranium dans (NH₄)₂(UO₂)₂(C₂O₄)₃ · 4H₂O.**

Il existe deux ions oxalate différents $C(1)_2O(3)_4^{2-}$ et $C(2)_2O(2)_2O(4)_2^{2-}$ présents dans la proportion 1:2.

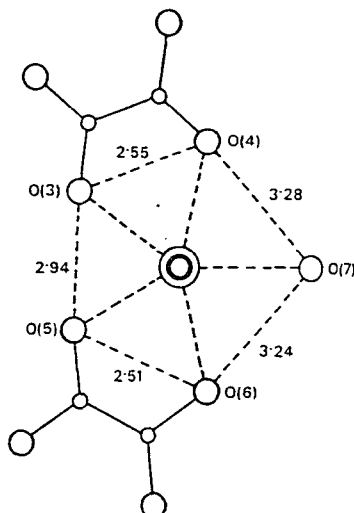


Figure II. 7 : Environnement de l'uranium dans $UO_2C_2O_4, 3H_2O$ [17].

L'oxalate $C(1)-C(1)^{vii}$ est dans le plan équatorial de l'ion uranyle, les deux autres oxalates sont symétriques par rapport à un axe passant par l'uranium et par le centre de la liaison $C(1)-C(1)^{vii}$ (code de symétrie vii : $2 - x, y, \bar{z}$).

Les distances et les angles pour les deux ions oxalate sont assez proches et conformes aux valeurs observées pour les ions oxalates tétradentates.

Les oxalates et les uranyles forment des cycles de symétrie pseudo-hexagonale à l'intérieur desquels viennent se placer les molécules d'eau et les ions ammonium (figure II. 8). Les plans formés par les chaînes cycliques s'empilent sans liaison directe entre eux. Ces couches sont décalées : au dessus d'une cavité vient se placer un uranyle (figure II. 9).

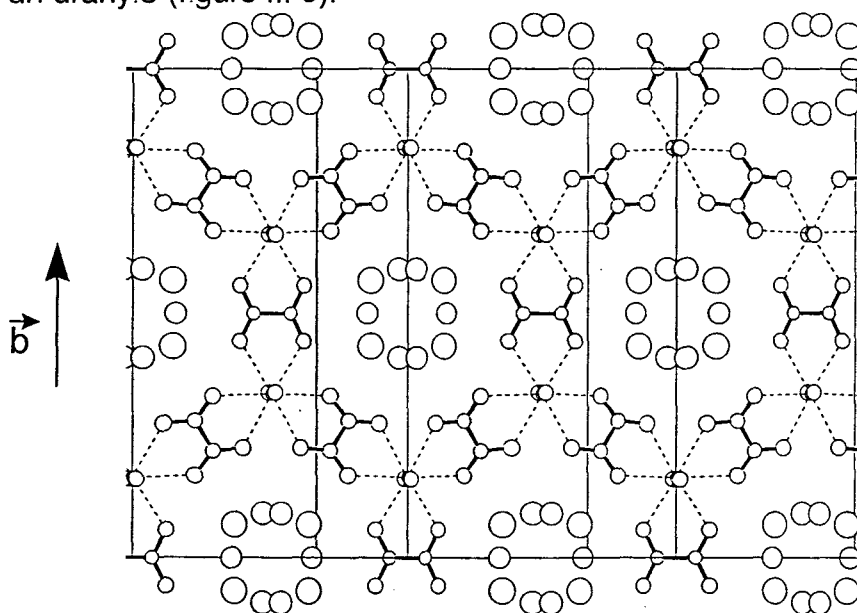


Figure II. 8 : Cycles à six oxalates dans $(NH_4)_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$.

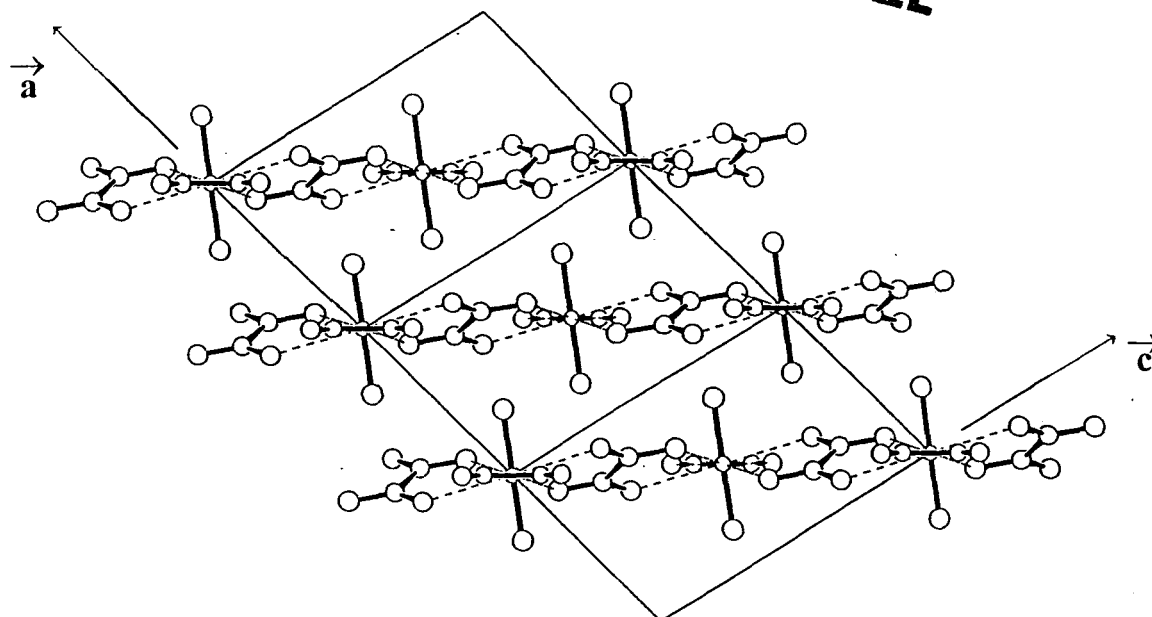


Figure II. 9 : Empilement des chaînes cycliques dans $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}$.

- Comparaison avec d'autres oxalates d'uranyle et d'ammonium

Dans la littérature on trouve trois autres oxalates d'uranyle et d'ammonium de compositions ammonium:uranyle:oxalate : 2:1:2, 4:1:3 et 2:2:3. Ces composés sont anhydres, ils ont été synthétisés à 90°C (§ I. 2. B. 2. p 27-28). La composition 2:2:3 est la même que celle du composé étudié. Les deux composés 2:2:3 anhydre et hydraté cristallisent dans des mailles monocliniques mais les groupes spatiaux sont différents (tableau II. 4).

L'environnement des ions uranyle dans ces trois composés est assez différent (figure I. 12 du § I. 2. B. 2. p28). Dans le cas (a) $(\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{4-}$ la coordination de l'uranyle est complétée par six oxygènes provenant des trois oxalates voisins, deux de ces oxygènes proviennent de la même fonction carboxylique. Dans cette structure les anions sont isolés. L'environnement de l'uranyle, dans $[(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{2n-}$ (figure I. 12b du § I. 2. B. 2. p28), est de cinq oxygènes dans le plan équatorial, l'oxalate C(1)-C(2) est lié par un oxygène de chaque fonction carboxylique à l'uranium et par un autre oxygène à un autre uranyle, cet oxalate est tridenté. L'oxalate C(3)-C(4) fait intervenir un seul oxygène de chaque fonction carboxylique, les anions sont liés entre-eux et forment des chaînes.

L'anion (c) $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ est formé d'une bipyramide à base pentagonale autour de l'uranium, l'oxalate C(1)-C(2) est tridenté tandis que l'oxalate C(3)-C(3') est tétradenté, les anions forment des plans.

- Comparaison avec l'oxalate d'uranyle et de potassium $K_2(VO_2)_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$

La composition de $K_2(VO_2)_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$ est comparable à celle de notre cristal ; les ions K^+ remplaçant les ions NH_4^+ . Du point de vue structural ils cristallisent tous les deux dans une maille monoclinique avec des paramètres proches quand on permute a avec c, seul le groupe d'espace et l'angle β sont différents (tableau II. 4). Les plans formés par les uranyles et les oxalates sont identiques à ceux de notre composé (cycles à six). Dans les cycles ainsi formés viennent se placer les ions K^+ et les molécules d'eau (figure I. 10 § I. 2. B. 1. p 25).

Le tableau II. 4 récapitule les données cristallographiques des oxalates doubles d'uranyle cités dans ce paragraphe.

Tableau II. 4 : Données cristallographiques de trois oxalates doubles d'uranium VI.

composition	$(NH_4)_2(VO_2)_2(C_2O_4)_3$	$(NH_4)_2(VO_2)_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$	$K_2(VO_2)_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$
maille	monoclinique	monoclinique	monoclinique
groupe	$P2_1/n$	$I2/m$	$P2_1/n$
Z	2	2	2
a (Å)	9,46(2)	5,491(2)	8,85(1)
b (Å)	13,61(2)	19,556(7)	19,67(1)
c (Å)	6,12(1)	8,470(3)	5,37(1)
β (°)	92,7(1)	103,75(2)	91,5(2)
V (Å ³)	787,1	883,4	934

II. 1. C. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde du visible a permis d'analyser les solutions résiduelles (eaux-mères).

L'uranium, en solution, a deux couleurs différentes selon le degré d'oxydation. Les solutions d'uranium IV sont vertes tandis que celles d'uranyle sont jaunes.

Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre PERKIN ELMER LAMBDA 14 double faisceau. Le logiciel d'exploitation utilisé est UVWINLAB. Les

cuves sont en verre et le chemin optique parcouru est de 1cm. Pour les faibles concentrations le choix s'est porté sur des cuves de 5cm.

II. 1. C. 1. Dosage de l'uranium au degré IV

Des solutions étalons de concentrations variables ont été réalisées à partir de la solution de nitrate d'uranium provenant de Bessines. Le spectre d'absorption de l'uranium IV a été enregistré entre 350 et 700nm (figure II. 10).

Les solutions prélevées lors des différentes synthèses ont été analysées à l'aide de la gamme d'étalonnage. Les mesures aux trois maxima d'absorption, aux alentours des longueurs d'onde : 550, 647 et 675nm, sont utilisées pour déterminer la concentration en U^{IV}. Les résultats des dosages ont montré que 86 à 97% de l'uranium IV a réagi.

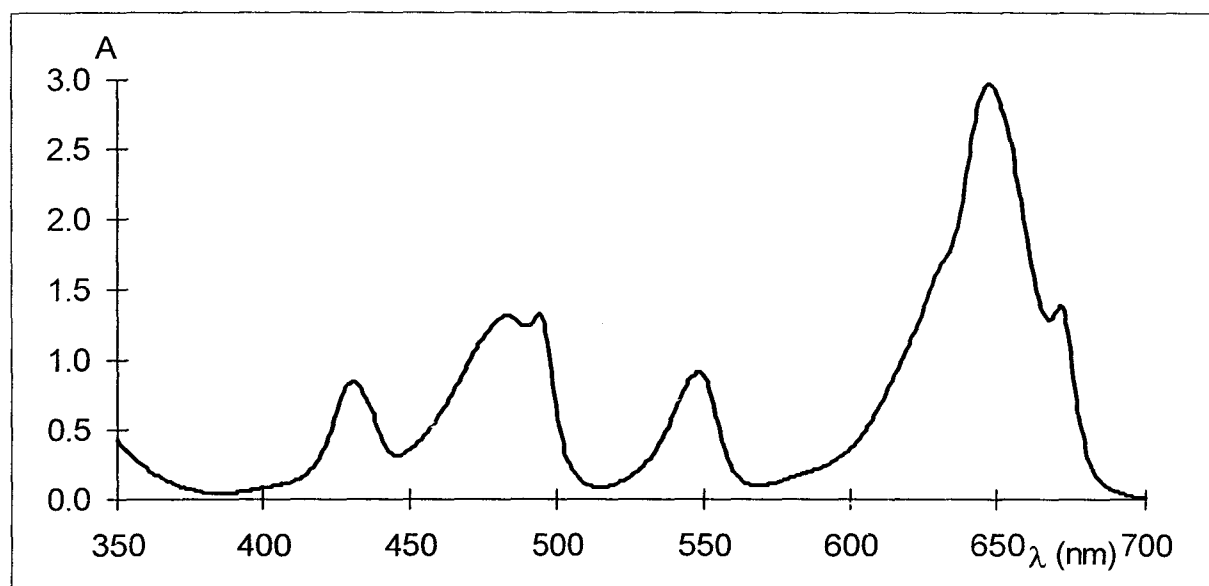


Figure II. 10 : Spectrophotométrie d'absorption dans le visible de U^{IV} de concentration 0,084mol/L et d'acidité [HNO₃]=0,05M.

II. 1. C. 2. Dosage de l'uranium au degré VI

Des solutions étalons de concentrations variables ont été réalisées à partir du nitrate d'uranyle commercial (annexe 2). Le spectre d'absorption de l'uranium VI a été enregistré entre 350 et 700nm (figure II. 11).

Les solutions prélevées lors des différentes synthèses ont été analysées à l'aide de la gamme d'étalonnage. Les mesures sur trois des maxima d'absorption, aux alentours des longueurs d'onde : 407, 418 et 428nm, sont utilisées pour déterminer la concentration en U^{VI}. Le spectre de l'uranium VI ne comporte pas de bande d'absorption dans le domaine de longueur d'onde 500-700nm.

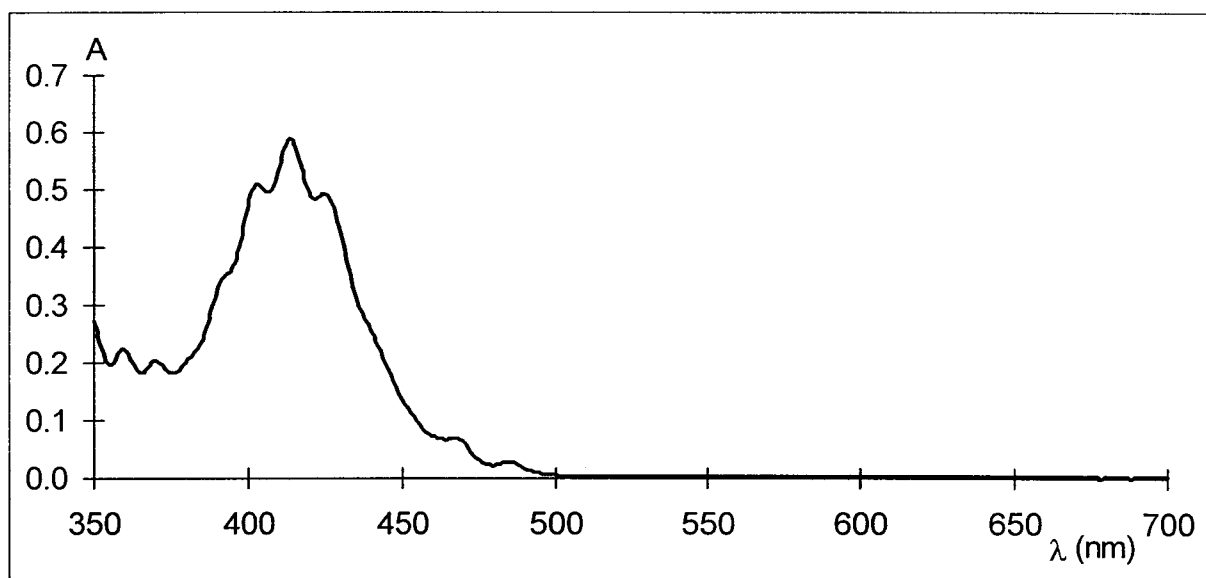


Figure II. 11 : Spectrophotométrie d'absorption dans le visible de U^{VI} de concentration 0,063 mol/L.

L'uranium au degré d'oxydation +6 ne précipite pas quantitativement, en fin d'expérience, au minimum 35% de l'uranium introduit reste en solution au moins dans le domaine de concentration exploré ici.

II. 1. C. 3. Evolution des solutions de nitrate d'uranium IV au cours du temps

A concentration identique, l'uranium IV absorbe beaucoup plus que l'uranium VI. C'est pourquoi, de faibles concentrations en ion uranyle ne sont pas décelables en présence d'une grande quantité d'uranium IV.

Les solutions provenant de COGEMA SEPA (Bessines) évoluent au cours du temps malgré la présence d'hydrazine. L'uranium est moins stable au degré +4 qu'au degré +6. La spectrophotométrie d'absorption permet d'évaluer la diminution de concentration en U^{IV} au cours du temps. Cette concentration a diminué de 4% au bout de 10 semaines. Cette variation s'est accentuée avec le temps, après 14 semaines la perte est de 5% et après 21 semaines, la perte a atteint le taux de 11%.

Conclusion : système uranium IV - uranium VI

Les synthèses à partir d'oxalate de potassium ont abouti à la mise en évidence d'un oxalate double d'uranium IV et de potassium. La mise en évidence de nouveaux oxalates mixtes contenant du potassium peut présenter un intérêt et aboutir à l'étude de la substitution de K⁺ par un autre cation n'interférant pas lors de

la calcination. Les essais réalisés, dans ce but, avec l'oxalate d'hydrazine ont permis la synthèse de deux nouveaux oxalates doubles mais aucun composé contenant, à la fois, l'uranium à ses deux degrés d'oxydation +4 et +6 n'a pas pu être obtenu.

Les études sur le système uranium IV - uranium VI ont donc été suspendues au profit du système uranium IV - plutonium III simulé par le système uranium IV - cérium III plus prometteur. En effet des expériences préliminaires réalisées au L.C.P.S. sur le système U(IV)-Ce(III) semblaient indiquer l'existence d'un oxalate double.

II. 2. Système Uranium IV - Plutonium III simulé par Uranium IV - Cérium III

II. 2. A. Domaine d'existence d'un nouveau composé

La première partie de l'étude de ce système a consisté à déterminer l'existence d'un oxalate double contenant l'uranium au degré d'oxydation +4 et le cérium au degré +3. Pour cela, une série d'expériences a été effectuée en faisant varier le taux de cérium dans les synthèses ($x = \frac{Ce^{III}}{Ce^{III} + U^{IV}}$).

- Synthèses

Les produits ont été obtenus par précipitation à partir des réactifs commerciaux (annexe 2) et de la solution de nitrate d'uranium IV.

Pour chaque taux x , la solution de nitrate de cérium et d'uranium a été préparée en fixant l'acidité à 0,5M par ajout d'acide nitrique afin de ne pas modifier le pH et d'éviter l'hydrolyse des cations.

L'excès d'oxalate, visé en fin d'expérience, a été fixé à 0,04mol/L et l'acidité finale à 0,3mol/L. Les expériences ont été réalisées à température ambiante $T=20\pm 1^\circ C$.

La solution U^{IV} - Ce^{III} a été placée dans une burette automatique afin de garder un débit d'addition constant tout au long de l'ajout (débit=1mL/min). Les nitrates sont ajoutés à la solution oxalique afin d'être toujours en excès oxalique (montage expérimental en annexe 4). Le mélange a été ensuite maintenu sous agitation ($v=200$ trs/min) pendant 20min. (temps de mûrissement) puis la solution a été filtrée et le précipité séché au dessiccateur sous vide. Le tableau regroupant les différents paramètres expérimentaux figure en annexe 5.

- Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différents produits sont reportés en fonction de x sur la figure II. 12.

Pour $x=1$ et $x=0$ nous obtenons bien respectivement l'oxalate de cérium III, Ce₂(C₂O₄)₃, 10H₂O et l'oxalate d'uranium IV, U(C₂O₄)₂, 6H₂O caractérisés par leur diagramme X (fiches JCPDS 19-1379 et 20-268).

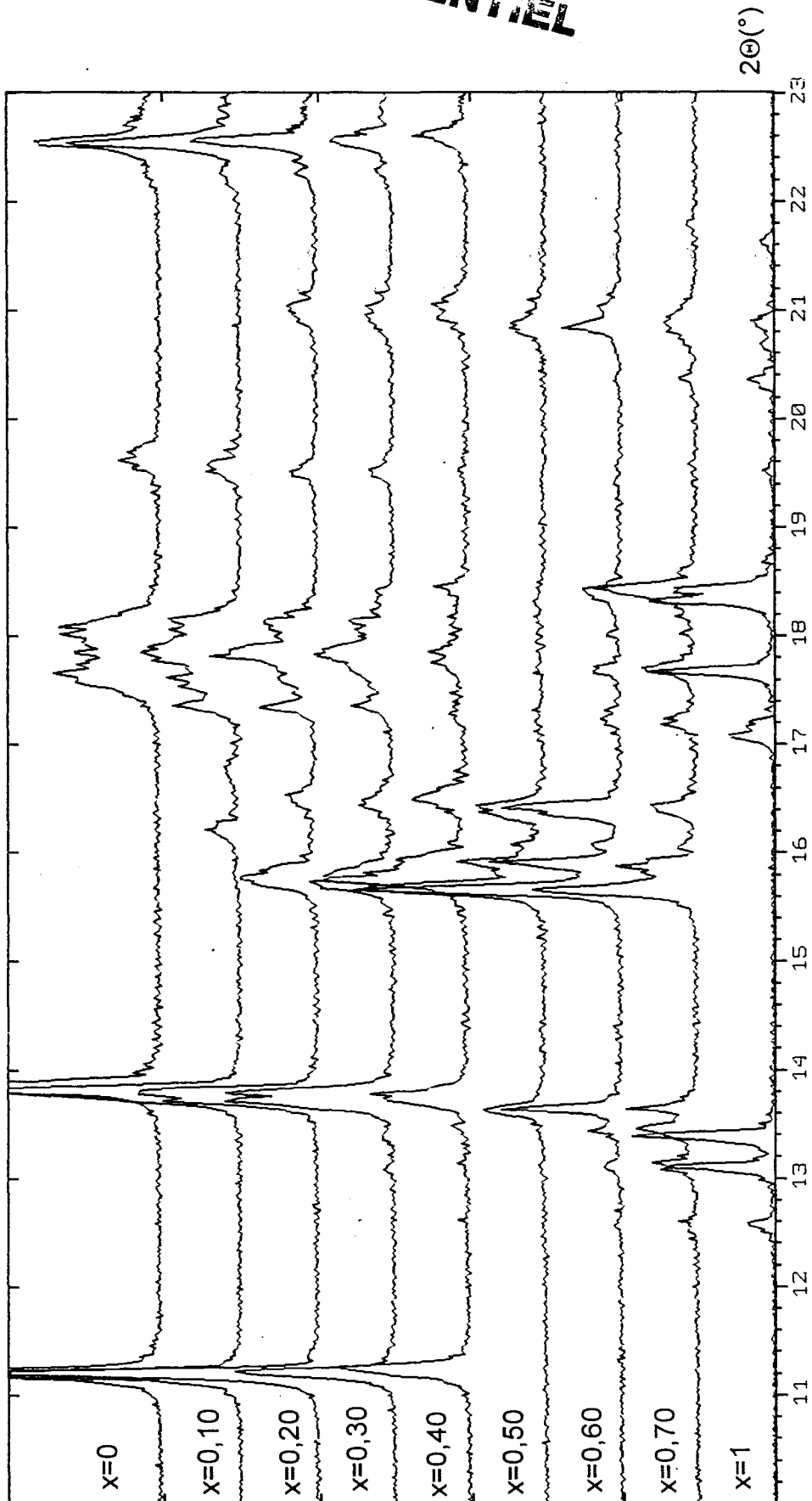
CONFIDENTIEL

Figure II. 12 : Diffractogrammes des produits de synthèse dans le système uranium IV -cérium III en fonction de x

CONFIDENTIEL

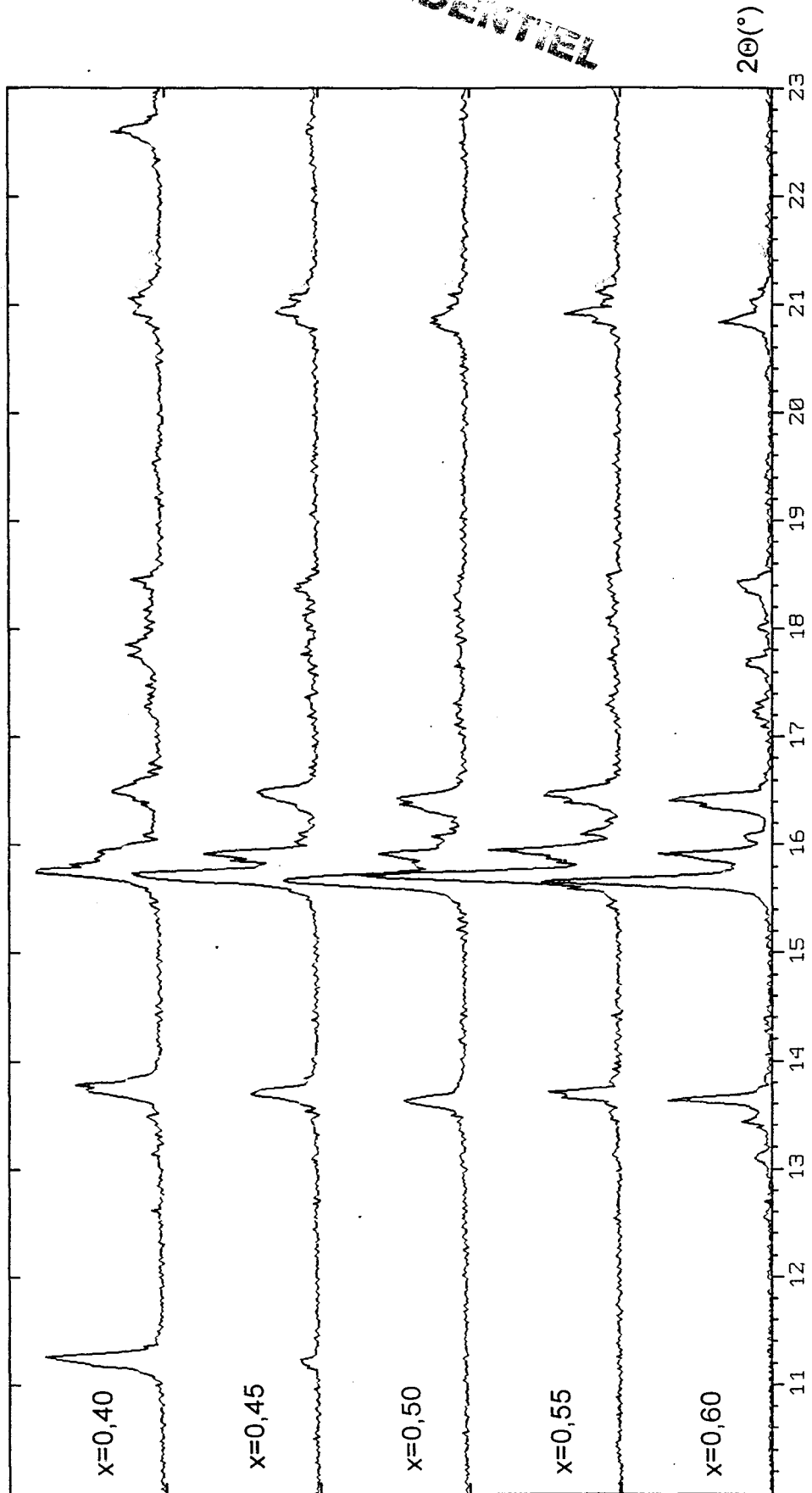


Figure II. 13 : Diffractogrammes dans le système uranium IV - cérium III avec $0,4 \leq x \leq 0,6$.

Pour les mélanges intermédiaires, les diagrammes de diffraction X font apparaître deux domaines distincts. Pour $0,5 < x < 1$ les diagrammes sont la superposition du diffractogramme de l'oxalate de cérium III avec celui de la composition $x=0,5$. Les poudres obtenues pour $0 < x < 0,5$ sont des mélanges constitués d'oxalate d'uranium IV et du composé $x=0,5$.

Afin de cerner la limite entre les deux domaines, des essais supplémentaires ont été réalisés dans le domaine $0,4 < x < 0,6$ (figure II. 13).

L'analyse par diffraction X met en évidence un diagramme d'une phase pure pour $x=0,5$, ce qui laisse supposer l'existence d'un composé défini, pour le rapport $U/Ce=1$.

II. 2. B. Dosages

II. 2. B. 1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption permet de doser, en solution, l'uranium au degré d'oxydation +4 et +6 dans le domaine du visible (§ II. 1. C.). Le cérium III est, quant à lui, observable uniquement dans l'ultraviolet (figure II. 14). Dans le domaine de longueur d'onde 220-350nm, les cuves utilisées sont en quartz et le chemin optique parcouru est de 1cm.

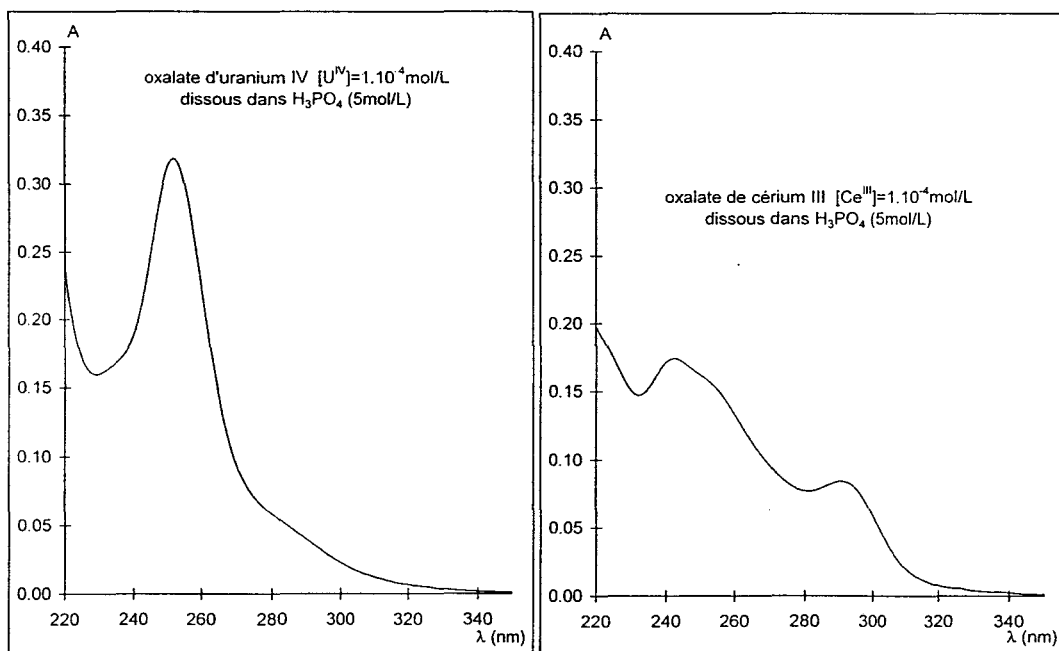


Figure II. 14 : Dosages en spectrophotométrie d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet de l'uranium IV et du cérium III.

CONFIDENTIEL

II. 2. B. 1. a. Dosage de l'uranium IV dans les eaux-mères

Les solutions issues de la filtration sont appelées eaux-mères. Elles sont systématiquement analysées par spectrophotométrie d'absorption afin de doser l'uranium IV résiduel et l'uranium VI présent.

A l'aide de la densité optique mesurée, du volume des eaux-mères et du coefficient d'extinction ε (déterminé à partir d'une solution étalon de nitrate d'uranium IV), le nombre de moles d'uranium IV restant en solution a été calculé. Il vaut $2,2(3).10^{-5}$ mol en moyenne.

Les faibles absorptions observées (densité maximale de 0,1), lors des dosages des eaux-mères, induisent des erreurs importantes sur les résultats des calculs.

Le rapport entre le nombre de moles d'uranium IV introduit ($n=2,42(1).10^{-3}$ mol) et celui dosé dans les solutions résiduelles ($n'=2,2(3).10^{-5}$ mol) est supérieur à 100. Il nous permet d'affirmer que la précipitation de l'uranium est totale.

II. 2. B. 1. b. Dosage de l'uranium IV et du cérium III dans les précipités

Afin de déterminer la quantité d'uranium et de cérium contenu dans le précipité $x=0,5$, des mesures en spectrophotométrie d'absorption ont été réalisées. Une solution a été obtenue en dissolvant 0,0220(2)g de la poudre $x=0,5$ dans de l'acide orthophosphorique. L'acide H₃PO₄ de concentration 5 mol/L est réalisé à partir d'une solution commerciale (annexe 2).

Les étalons ont été préparés, dans les mêmes conditions, en dissolvant l'oxalate d'uranium IV et l'oxalate de cérium III.

Les spectres de ces solutions ont été enregistrés dans le domaine de longueur d'onde : 220-350nm. Les mesures sont effectuées sur des solutions de faible concentration car le cérium III réagit avec H₃PO₄. Un gel est obtenu quand la concentration en cérium est supérieure à 1.10^{-3} mol/L.

La solution étalon contenant un mélange U^{IV} - Ce^{III} à la concentration de $c=5.10^{-4}$ mol/L donne un spectre identique à celui du composé $x=0,5$ dissous (figure II. 15). Ce résultat confirme le rapport U/Ce=1 dans le nouveau composé.

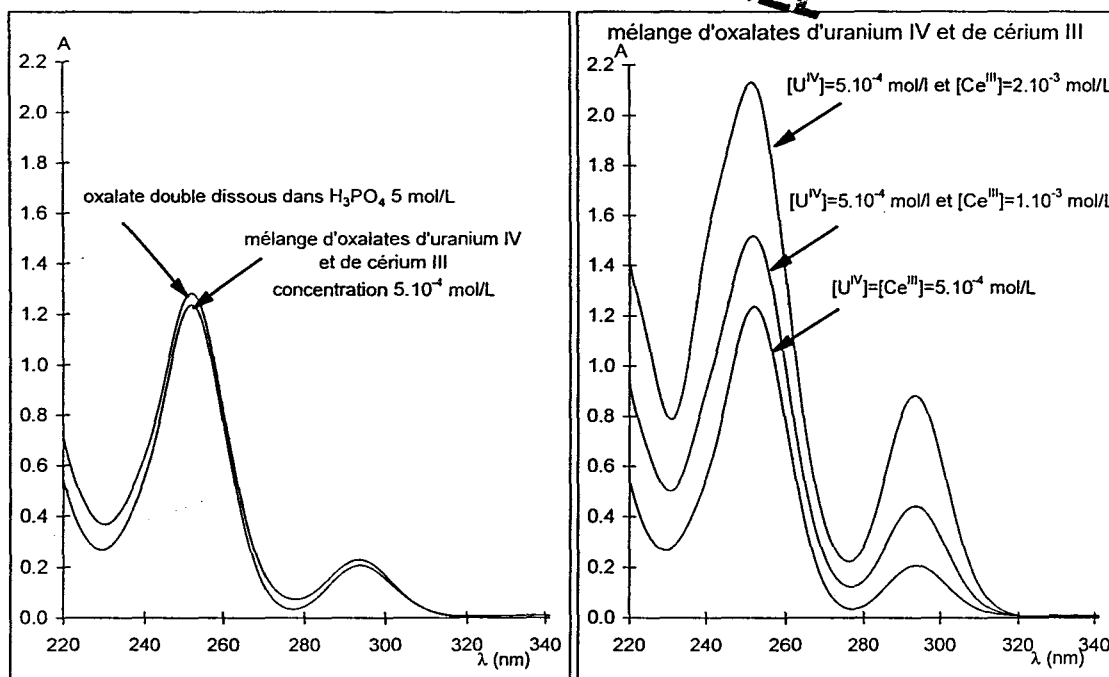
CONFIDENTIEL

Figure II. 15 : Dosages en spectrophotométrie d'absorption du composé $x=0,5$ dissous dans H_3PO_4 (5mol/L).

II. 2. B. 2. Analyses thermiques

La dégradation de plusieurs échantillons a été réalisée en four, sous air, pour permettre de déterminer la masse molaire du nouveau composé.

Chaque produit a été pesé puis introduit dans un four tubulaire et porté à 800°C pour ensuite être refroidi jusqu'à 50°C afin d'éviter une réhydratation des oxydes. A cette température les oxydes sont placés dans un dessiccateur jusqu'à leur refroidissement à la température ambiante. Les creusets sont ensuite pesés et les oxydes identifiés par diffraction des rayons X. Il s'agit d'un mélange de dioxyde de cérium CeO_2 et d'oxyde d'uranium U_3O_8 . Les masses molaires ont été calculées sur quatre échantillons, elles sont cohérentes (tableau II. 5). Le composé $x=0,5$ a une masse molaire voisine de 871g/mol.

Des analyses thermiques différentielles couplées à des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur plusieurs échantillons. La figure II. 16 représente les courbes d'ATD et d'ATG obtenues à partir d'un échantillon d'une vingtaine de milligrammes de composé $x=0,5$.

La déshydratation de la poudre commence dès le début du chauffage, elle se fait en plusieurs étapes comme le montrent les trois pics endothermiques de l'ATD. La

CONFIDENTIEL

dégradation des oxalates a lieu entre 300 et 360°C, elle se traduit par deux pics exothermiques en ATD. Le résidu obtenu à 700°C a été analysé par diffraction des rayons X. Il s'agit d'un mélange d'oxyde d'uranium U₃O₈ et de dioxyde de cérium CeO₂. En se basant sur la masse d'oxydes obtenus en fin d'expérience et sur la masse de produit introduite, la masse molaire de l'échantillon est calculée, elle vaut 870(13)g/mol. La perte des molécules d'eau ne peut être calculée précisément à cause de l'absence de palier sur la courbe d'ATG. En se plaçant à 300°C le taux d'hydratation est évalué à 10,5 H₂O.

Tableau II. 5 : Données expérimentales des dosages par calcination du composé x=0,5

Echantillon	1	2	3	4	
Masse initiale (g)	0,2172	0,2952	0,3687	0,2142	
Masse calcinée (g)	0,1127	0,1534	0,1918	0,1112	
Perte massique (%)	48,1	48,0	48,0	48,1	moyenne
Masse molaire calculée (g/mol)	872	871	870	872	871
Erreur estimée sur la masse molaire	3	2	2	3	

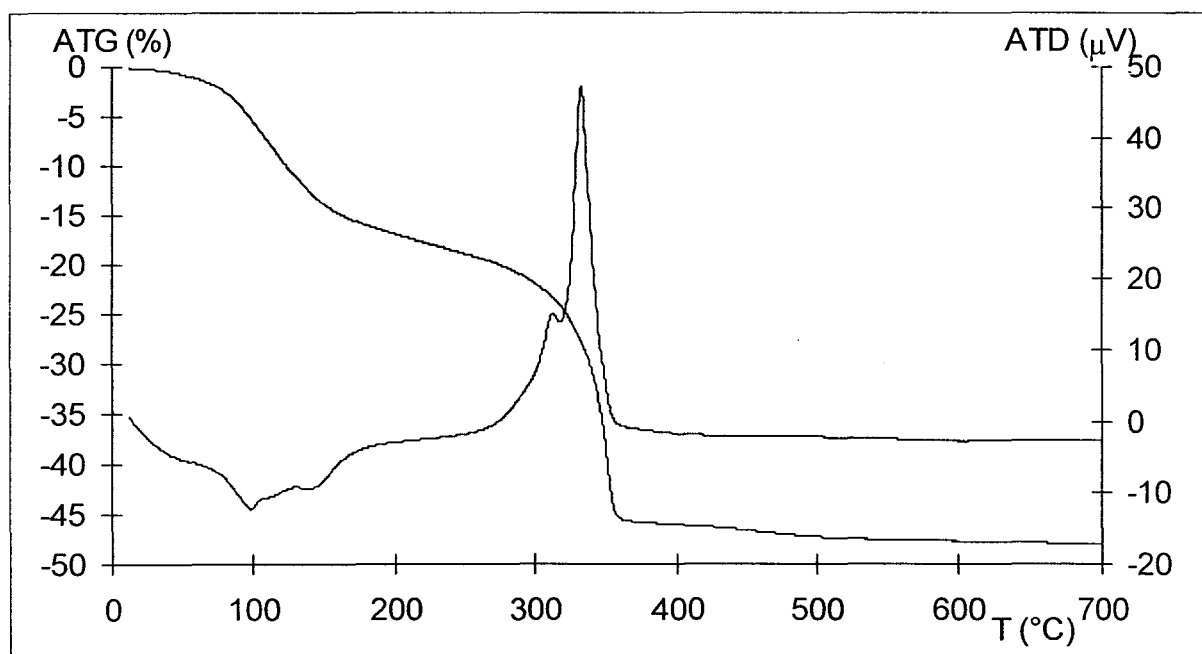


Figure II. 16 : Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du composé x=0,5.

CONFIDENTIEL

II. 2. B. 3. Potentiométrie

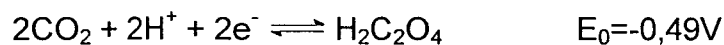
Après avoir déterminé la masse molaire et le rapport uranium sur cérium contenu dans l'oxalate double, le dosage des oxalates a été mis en oeuvre.

L'oxydoréduction des oxalates par le sulfate cérique a été suivie par potentiométrie en utilisant le potentiomètre *Radiometer PHM82*. Les électrodes utilisées sont une électrode de platine et, comme électrode de référence, une électrode au calomel.

Pour mettre au point le dosage, les premières expériences ont été réalisées sur l'acide oxalique, l'oxalate de cérium III et l'oxalate d'uranium IV.

La solution de sulfate cérique, de marque *Carlo Erba*, est une solution titrée à 0,1mol/L.

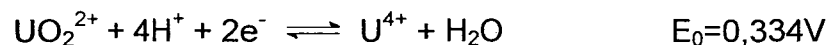
Les équations d'oxydoréduction mises en jeu, dans le dosage de l'acide oxalique par le sulfate cérique, sont les suivantes :



0,091g d'acide oxalique ont été dissous dans de l'acide nitrique. Le saut de potentiel a été observé pour un volume équivalent de 14,4mL de sulfate cérique (N/10) ce qui correspond au volume théorique.

Le même dosage a été réalisé sur 0,236g d'oxalate de cérium III $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. L'écart entre le volume expérimental ($V=18,95\text{mL}$) et le volume théorique ($V=19,51\text{mL}$) correspond à une erreur de 2,8%.

L'oxydoréduction de l'oxalate d'uranium IV est différente des deux précédents dosages car les oxalates sont oxydés en même temps que l'uranium IV. Le couple redox $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ intervient au cours de cet expérience :



Le nombre d'oxalate, par formule, déterminé expérimentalement est de 1,93 au lieu de 2 en théorie. L'erreur est calculée sur le dosage total, c'est à dire uranium + oxalates, elle est de 2%.

CONFIDENTIEL

Les erreurs expérimentales calculées sur les dosages par oxydoréduction n'excédant pas 3%, cette méthode a été utilisée pour le composé $x=0,5$ (figure II. 17).

Plusieurs échantillons ont été dosés. En utilisant les résultats précédents des dosages (masse molaire moyenne et nombre d'uranium par formule) le nombre d'oxalates dans le précipité $x=0,5$ a été calculé. Les résultats figurent dans le tableau II. 6.

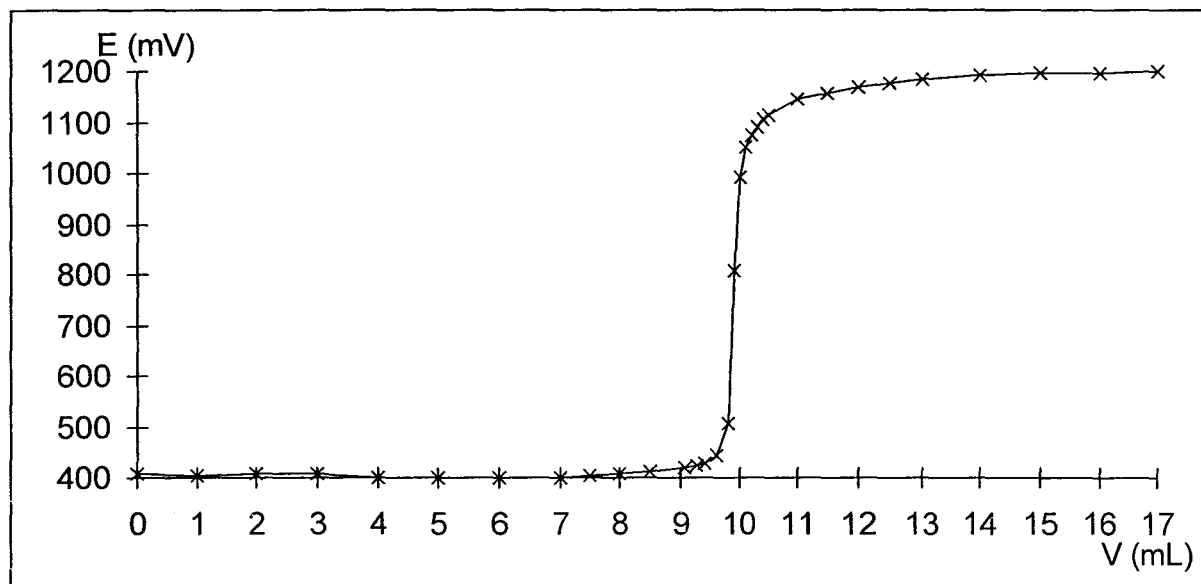


Figure II. 17 : Dosage par potentiométrie des oxalates et de l'uranium du composé $x=0,5$.

Tableau II. 6 : Résultats des dosages par oxydoréduction de la composition $x=0,5$.

Échantillon	1	2	3	4	
Masse dissoute (g)	0,1499	0,0868	0,0954	0,0884	
Nombre de moles de $x=0,5$ ($\times 10^4$)	1,721	0,996	1,095	1,015	
Volume de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (N/10) à l'équivalence (mL)	15,52	8,85	9,88	8,97	moyenne
Nombre d'oxalates et d'uranium par formule	4,51	4,44	4,51	4,42	4,47
Nombre d'oxalates déduits par formule	3,51	3,44	3,51	3,42	3,47

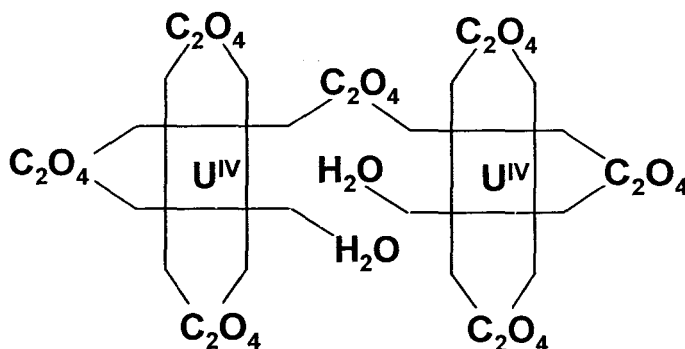
Le nombre d'oxalates par formule est de 3,5 en tenant compte du dosage simultané de U^{4+} et de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

CONFIDENTIEL

Conclusion

Le nouveau composé, mis en évidence pour $x=0,5$, est un oxalate double d'uranium IV et de cérium III, de masse molaire voisine de 871g/mol, de rapport U/Ce valant 1 et contenant 3,5 oxalates par formule. L'hydratation de ce composé a été mise en évidence lors d'une analyse thermogravimétrique. La formule s'écrit donc $UCe(C_2O_4)_{3,5}, \sim 10,3H_2O$.

La formule écrite sous cette forme peut paraître surprenante mais il existe d'autres composés de l'uranium IV présentant une stoechiométrie de ce type : $K_6[U_2(C_2O_4)_7], 8H_2O$, $(NH_4)_6[U_2(SO_4)_4(C_2O_4)_3], 4H_2O$ et le sel de rubidium homologue. Golovnya et Bolotova [92] suggèrent pour ce type de composés une structure



assurant une coordinance 8 à l'uranium IV.

Dans la suite de ce mémoire ce composé sera noté oxalate UCe ou UCeOX

II. 2. C. Domaine de formation de l'oxalate double U^{IV}Ce^{III}

Une étude paramétrique approfondie sur les conditions optimales de précipitation de l'oxalate double a été réalisée.

L'identification, par diffraction des rayons X sur poudre, a été effectuée systématiquement sur tous les produits obtenus. Afin de cerner les limites de détection de cette technique, des mélanges entre l'oxalate double et les oxalates simples ont été réalisés. Au-delà de 5% molaire les oxalates simples sont détectables (figures II. 18 et II. 19). Cette valeur semble la limite, surtout en ce qui concerne l'oxalate de cérium III dont les intensités du diffractogramme sont plus faibles que celles de l'oxalate d'uranium IV ($I_{\max} Ce^{III} = 97Cps$ et $I_{\max} U^{IV} = 327Cps$) (figure II. 20).

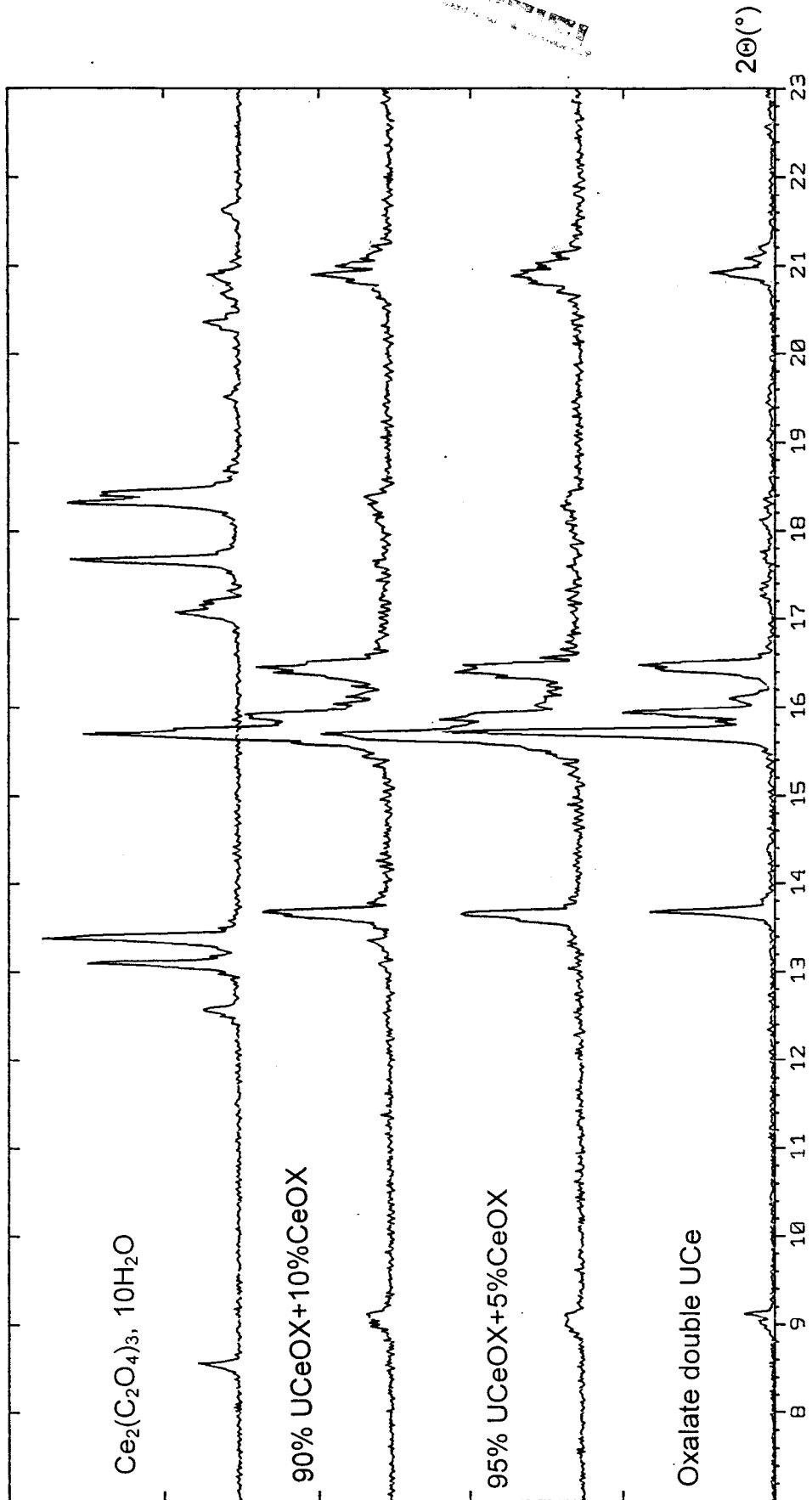
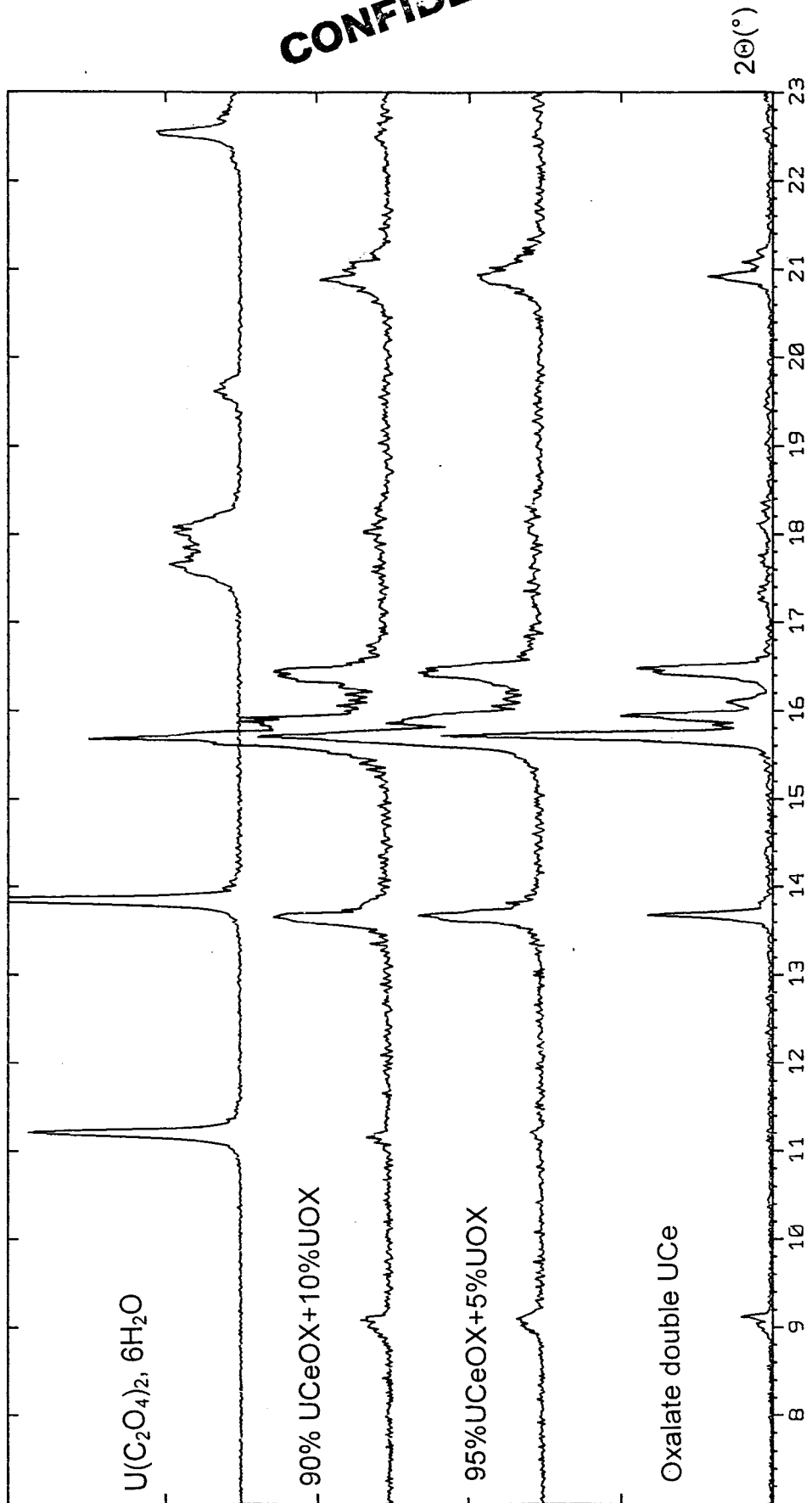


Figure II. 18 : Diffractogrammes des mélanges d'oxalate double et d'oxalate de Ce^{III}.

CONFIDENTIELFigure II. 19 : Diffractogrammes des mélanges d'oxalate double et d'oxalate U^{IV}.

CONFIDENTIEL

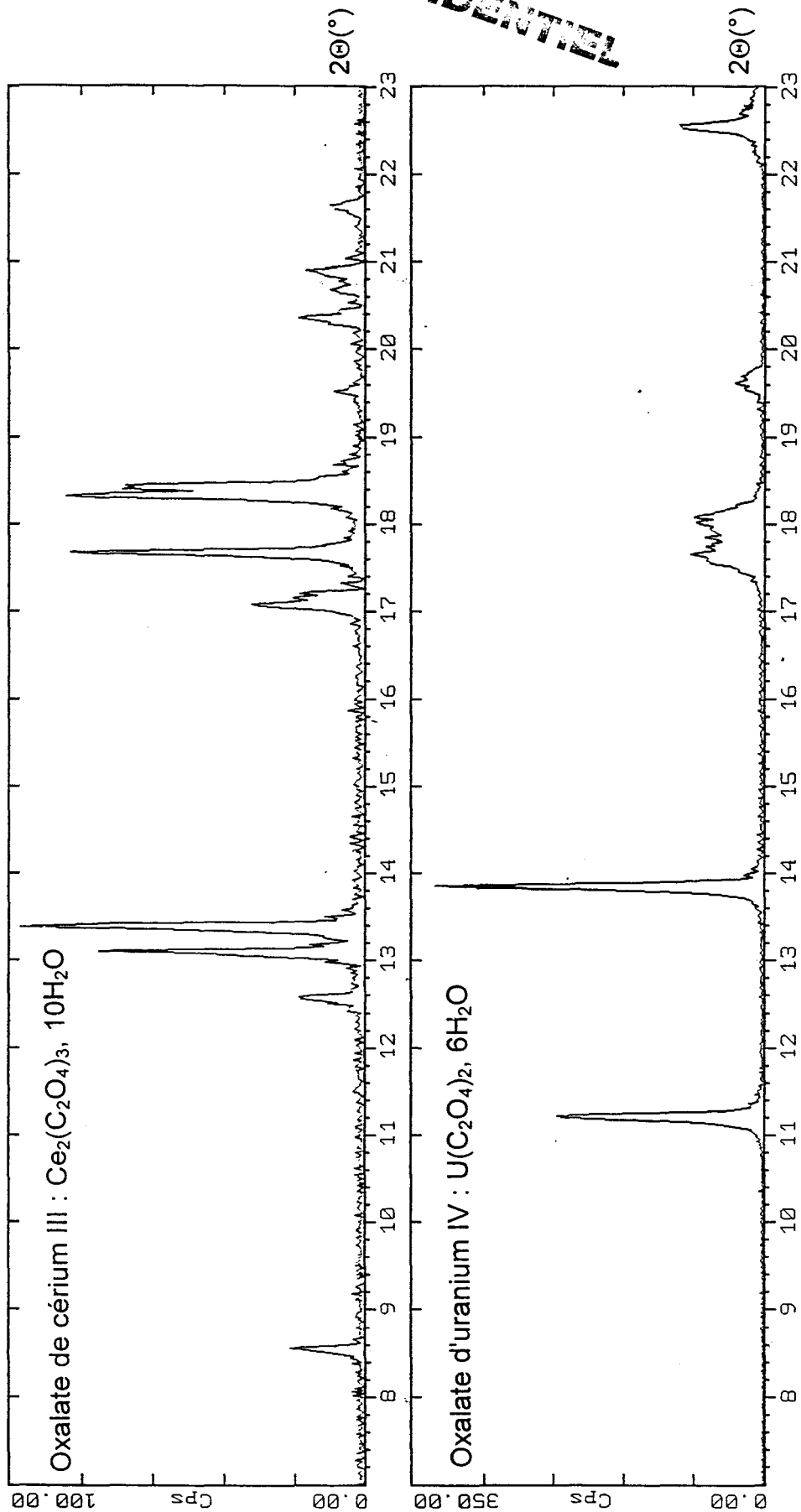


Figure II. 20 : Diffractogrammes de l'oxalate de cérium III et de l'oxalate d'uranium IV.

L'oxalate UCe a été obtenu à la température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ pour un excès d'oxalate final de $0,04\text{mol/L}$, une acidité finale de $0,3\text{mol/L}$ et avec un temps de mûrissement de 20min. Les précipitations ont été effectuées en additionnant la solution U-Ce à la solution oxalique.

Dans un premier temps, une synthèse a été réalisée en ne modifiant que l'ordre d'addition. La solution oxalique a été placée dans la burette et la solution U-Ce dans le précipitateur.

L'analyse par diffraction X du produit synthétisé (figure II. 21) a révélé la présence d'un peu d'oxalate double mais surtout l'abondante quantité des oxalates simples $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}$. Ce mode d'addition a donc été abandonné.

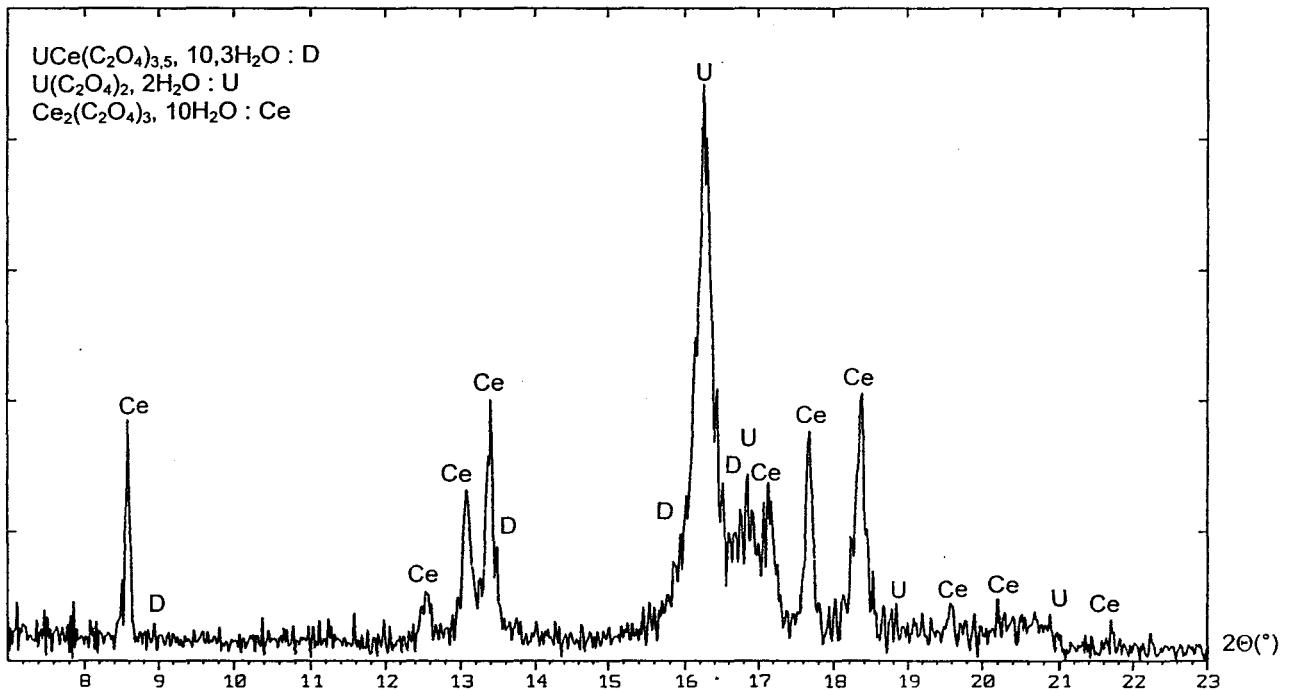


Figure II. 21 : Diffractogramme du produit obtenu par addition d'oxalate à la solution U-Ce.

II. 2. C. 1. Température de synthèse

Le second paramètre expérimental étudié a été la température de synthèse.

Pour augmenter la température de synthèse, une plaque chauffante ainsi qu'un bain d'huile ont été ajoutés au montage. La solution contenue dans le ballon et l'huile du bain ont été maintenues sous agitation tout au long de l'expérience. Pour garder la température homogène dans le ballon, celui-ci a été immergé dans l'huile sans être en contact avec la plaque chauffante évitant ainsi tout point chaud. Afin de pallier toute évaporation au cours du chauffage, une colonne de refroidissement, par courant d'eau, a été placée sur le ballon.

Les synthèses ont été réalisées à 54, 64 et 78°C.

Pour ces trois températures l'oxalate UCe a été obtenu pur, ceci a été vérifié par diffraction X.

Deux températures inférieures à 20°C ont été également étudiées. Pour réaliser ces expériences, le montage a été modifié en plaçant le bécher dans un bain d'eau et de glace. Le contrôle de la température dans le précipitateur a été effectué tout au long de la synthèse. Les diagrammes de diffraction X des poudres obtenues n'ont mis en évidence que l'oxalate UCe.

La température de synthèse ne semble pas avoir une influence importante sur la précipitation de l'oxalate UCe.

Le rendement massique, pour cette série d'expériences, a été calculé sur chaque synthèse. La masse théorique est de 2,11g d'oxalate double si les $2,42(1) \cdot 10^{-3}$ mol d'uranium et autant de cérium introduit précipitent quantitativement. Les résultats varient entre 93 et 97%.

II. 2. C. 2. Excès d'oxalate et acidité

L'influence de l'excès d'oxalate et de l'acidité des solutions, sur la précipitation de l'oxalate UCe, a été également étudiée.

De nombreuses expériences de coprécipitation ont été réalisées en faisant varier l'acidité finale pour chaque excès d'oxalate fixé.

Pour cela, l'acidité de la solution oxalique a été modifiée par ajout d'acide nitrique tandis que la solution U-Ce a été maintenue à une acidité de 0,5N.

La gamme de concentration en ions H⁺ utilisée s'est étendue de 0,1 à 4mol/L. L'excès d'oxalate final visé a varié de 0,02 à 0,5mol/L. Des essais ont même été réalisés sans excès d'oxalate. Les données expérimentales figurent en annexe 6.

Chaque produit obtenu a été analysé par diffraction X. Les diffractogrammes de ces poudres ont permis de mettre en évidence un large domaine (en acidité et excès d'oxalate) de formation, à 20±1°C, de l'oxalate double (figure II. 22).

Pour des acidités élevées ainsi que pour de fortes concentrations en oxalate, UCeOX et U(C₂O₄)₂. 6H₂O ont été obtenus conjointement.

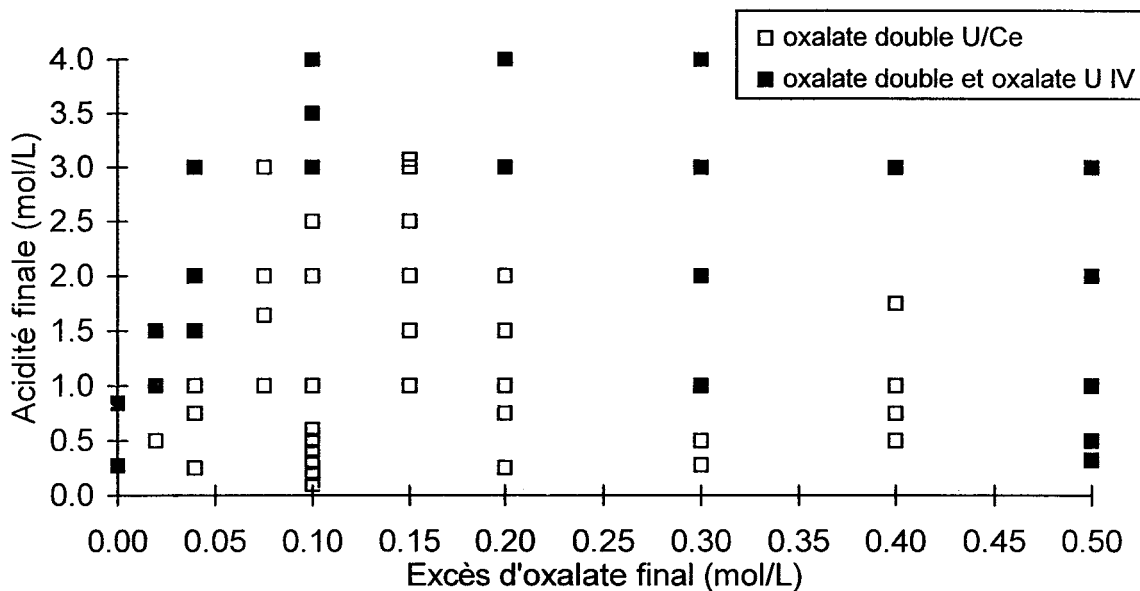


Figure II. 22 : Domaine de formation de l'oxalate UCe en fonction de l'acidité et de l'excès d'oxalate théoriques en fin d'expérience.

II. 2. C. 3. Simulation numérique des conditions de précipitation

Pour évaluer l'ordre de grandeur du produit de solubilité de Ce₂U₂(C₂O₄)₇, un programme de calcul des équilibres en solution a été adapté.

Le programme COMSOL9F est basé sur des notions classiques.

Si on considère une solution contenant N constituants A, B, C, ..., participant à M équilibres du type : p A + q B + r C + ... ===== A_pB_qC_r

avec $|A_p B_q C_r| = \beta_{pqr} * |A|^p * |B|^q * |C|^r$

on peut poser N équations bilan matière du type

$$|A|_{total} = |A| + \sum p * |A_p B_q C_r| = |A| + \sum p * \beta_{pqr} * |A|^p * |B|^q * |C|^r$$

c'est à dire un système de N équations non linéaires à N inconnues (les N concentrations libres).

La solution de ce système est obtenue par une résolution par approximations successives, par exemple par la méthode de Newton-Raphson généralisée.

Dans ces équations, A, B, C, ... peuvent représenter des ions ou des molécules et la solution est aisément trouvée tant que l'on a affaire à des espèces solubles.

Le problème se complique quand des espèces non solubles (précipités) interviennent : en effet, il faut alors introduire une équation supplémentaire par précipité présent du type

$$S_{uvw} = |A|^u * |B|^v * |C|^w$$

et introduire, dans le bilan matière, un terme quantité de précipité / volume de solution.

Ces termes ne doivent évidemment intervenir que si le précipité considéré peut se former.

Toutefois, au cours de la résolution par approximations successives, les valeurs instantanées des concentrations A, B, C, ... peuvent être telles que l'existence de A_uB_vC_w solide soit possible alors que les valeurs finales rendent impossible son existence. Ceci signifie, qu'au cours de la résolution, le nombre d'équations du système va varier et, pour éviter des oscillations ou des instabilités, il est nécessaire de "brider" très fortement le processus en freinant les corrections et en prévoyant des sécurités sur les valeurs calculées. Ces précautions sont d'autant plus importantes que le nombre de précipités susceptibles de se former est grand. Ceci se fait évidemment au détriment de la vitesse de calcul.

Deux restrictions doivent faire considérer les résultats de ces calculs avec prudence :

- la variation de la force ionique μ de la solution est totalement négligée. Bien qu'il soit relativement facile de calculer celle-ci dans le programme, très peu de courbes de variation des constantes de stabilité des complexes en fonction de μ sont disponibles dans la littérature. Dans les meilleurs cas, les valeurs des constantes pour trois valeurs de μ sont tabulées.

- les états d'équilibre sont considérés comme atteints. Il est évident que, dans la réalité, les cinétiques des complexations, des précipitations et des redissolutions peuvent modifier notablement les concentrations des espèces.

CONFIDENTIEL

Dans le cas présent, les constituants sont H_3O^+ , Ce^{3+} , U^{4+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Outre les complexes OH^- , HC_2O_4^- et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, nous avons entré dans le calcul les complexes hydroxo du cérium III et de l'uranium IV et les complexes oxalato de ces deux ions, ce qui représente au total 19 complexes en solution. Les précipités entrés sont l'hydroxyde d'uranium IV, les oxalates d'uranium IV, de cérium III et l'oxalate double $\text{Ce}_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7$. soit quatre précipités.

Les valeurs des constantes (tableau II. 7) sont tirées de :

- Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry de S. Kotrly et L. Sucha (1985) publié par Ellis Horwood Ltd, a division of John Wiley & Sons
- Complex Compounds of Transuranium Elements by A. D. Gel'man, A. I. Moskvina, L. M. Zaitsev and M. P. Mefod'eva (1962)

Tableau II. 7 : Constantes d'équilibre utilisées pour la simulation.

	Formule	log(β) ou log(s)
complexe 1	OH^-	-14,000
complexe 2	HC_2O_4^-	4,266
complexe 3	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5,518
complexe 4	$\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$	-8,300
complexe 5	$\text{Ce}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-15,500
complexe 6	$\text{Ce}_3(\text{OH})_5^{4+}$	-33,500
complexe 7	$\text{U}(\text{OH})^{3+}$	-0,660
complexe 8	$\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$	-2,600
complexe 9	$\text{U}(\text{OH})_3^+$	-5,800
complexe 10	$\text{U}(\text{OH})_4$	-10,300
complexe 11	$\text{U}(\text{OH})_5^-$	-16,000
complexe 12	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$	4,490
complexe 13	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	7,910
complexe 14	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	10,300
complexe 15	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{5-}$	11,750
complexe 16	$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$	8,600
complexe 17	$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	16,900
complexe 18	$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$	22,700
complexe 19	$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$	27,250
précipité 1	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	-25,500
précipité 2	$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	-21,370
précipité 3	$\text{Ce}_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7$	-72,000
précipité 4	$\text{U}(\text{OH})_4$	-0,200

La valeur du produit de solubilité de $Ce_2U_2(C_2O_4)_7$ a été ajustée par tâtonnement pour que les résultats des calculs reflètent au mieux les résultats expérimentaux. Le meilleur accord a été obtenu pour $pK_s(Ce_2U_2(C_2O_4)_7) = 72(\pm 1)$. Cette valeur n'est, bien sûr, qu'une évaluation de l'ordre de grandeur de la constante vraie.

La concordance est visualisée sur les figures II. 22 et II. 23 qui montrent les domaines de précipitation de $Ce_2U_2(C_2O_4)_7$ pur, expérimentaux et calculés.

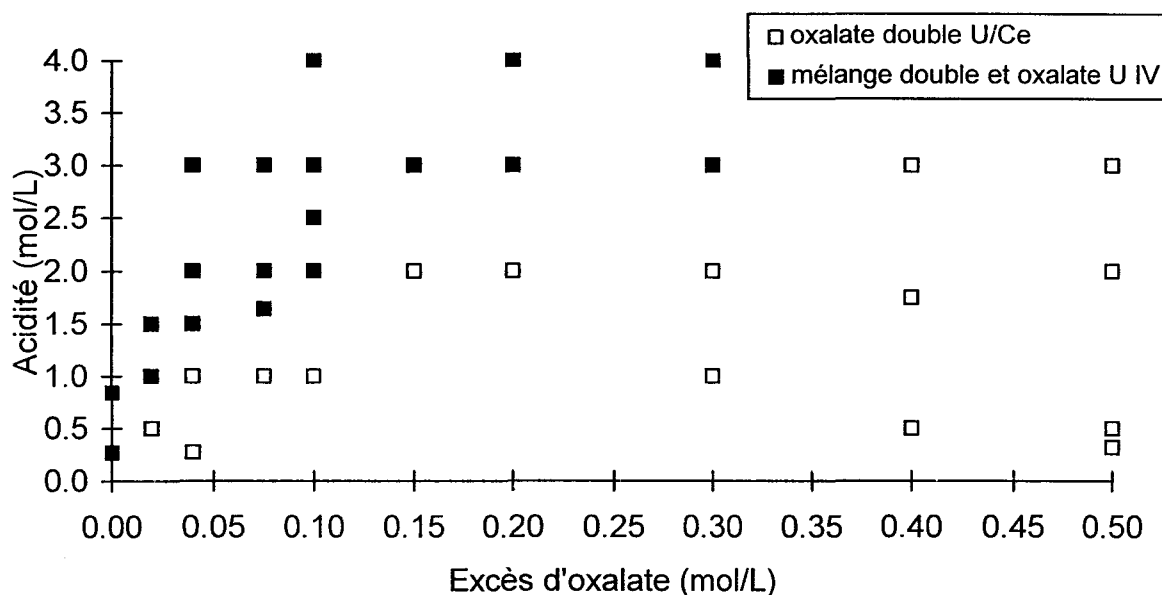


Figure II. 23 : Domaine de formation de l'oxalate double U/Ce d'après la simulation.

Le mauvais accord observable en milieu très riche en ions oxalate est probablement dû à l'existence de complexes acides de l'uranium ou du cérium (ou des deux) non répertoriés dans les tables de constantes et/ou à des problèmes cinétiques.

Le programme permet aussi de visualiser, au cours d'une réaction, les concentrations de toutes les espèces et donc de suivre les débuts de précipitation et l'apparition d'un nouveau précipité (formation d'un mélange de phases).

L'importance de l'excès d'oxalate a pu être observé notamment sur l'étude de la synthèse dont les conditions expérimentales étaient les suivantes : excès final d'oxalate nul et acidité finale de 0,84 mol/L. En effet, la courbe de précipitation de l'oxalate U/CeOX en fonction du volume versé s'infléchit vers la fin quand la formation de l'oxalate d'uranium IV commence (figure II. 24).

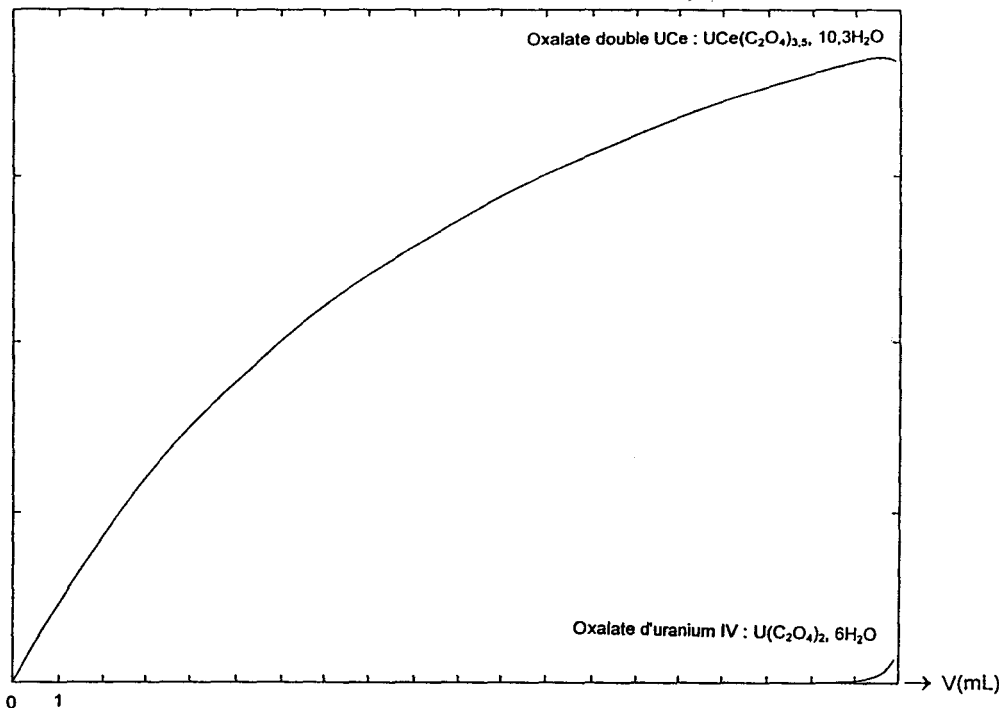


Figure II. 24 : Courbes simulées de précipitation des oxalates au cours de la synthèse sans excès d'oxalate et avec une acidité finale de 0,84mol/L.

Outre ce phénomène, il a été observé que, pour des acidités élevées, l'oxalate $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$ précipite en premier. Quand l'oxalate double apparaît, la courbe de précipitation de l'oxalate d'uranium IV s'infléchit mais ne cesse pas de croître. L'augmentation se fait plus lentement (figure II. 25).

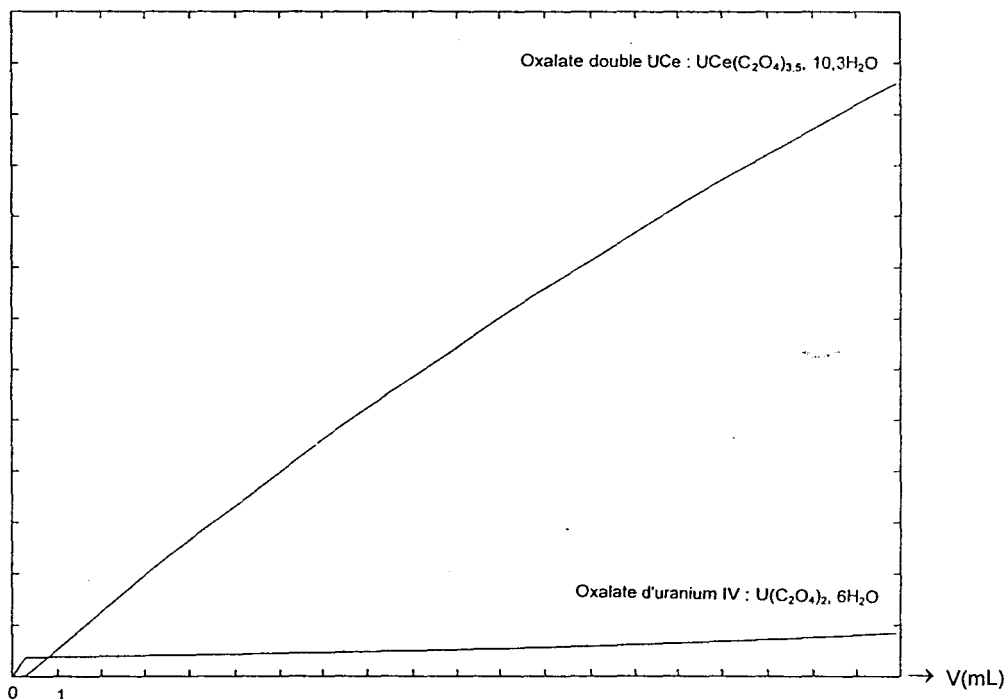


Figure II. 25 : Courbes simulées de précipitation des oxalates au cours de la synthèse avec un excès d'oxalate final de 0,1mol/L et avec une acidité finale de 4mol/L.

II. 2. D. Etude du vieillissement

Après avoir étudié le mode d'addition, la température de synthèse, l'excès d'oxalate et l'acidité, le paramètre expérimental choisi a été le temps de vieillissement.

L'étude porte sur l'évolution de l'oxalate UCe, en solution. Pour cela trois séries d'expériences ont été réalisées.

La première série est basée sur l'effet du temps sur un mélange laissé dans ses eaux-mères. La seconde partie du travail a consisté à placer un produit synthétisé dans différentes solutions et à observer son évolution. La dernière série d'expériences a été réalisée avec des températures différentes pour l'addition et pour le vieillissement afin de corrélérer ce paramètre avec le temps de vieillissement.

- Evolution de l'oxalate double en solution

Les conditions de synthèse choisies sont : température de 20°C, excès d'oxalate de 0,04mol/L, acidité de 0,3mol/L et $2,42(1) \cdot 10^{-3}$ mol d'uranium IV et autant de cérium III.

Les sept mélanges (précipité et solution mère) ont été placés dans une étuve à 30°C. La première filtration a eu lieu au bout de 30 minutes, puis 1h, 2h et 4h après la fin de l'addition. Ces quatre précipités, après avoir été séchés en dessiccateur, ont été analysés par diffraction X. Dans tous les cas le produit obtenu est l'oxalate UCe pur. Par contre, les diffractogrammes des poudres laissées 24 et 48h en solution sont constitués de trois phases distinctes : l'oxalate double s'étant un peu dégradé, les oxalates simples d'uranium IV et de cérium III sont apparus.

Au bout de 21 jours, l'oxalate UCe a complètement disparu de la poudre filtrée et séchée. Seuls les oxalates simples sont présents.

Cette dégradation inhabituelle des précipités dans leurs eaux-mères a déjà été observée par Golovnya *et al* [92] sur le composé $H_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$ (§ 1. 2. A. 3. p27). Ils ont remarqué que cet oxalate se transforme en $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ si la filtration n'a pas lieu rapidement alors qu'il est insoluble dans l'eau et les acides dilués.

- Evolution de l'oxalate double en fonction de la composition des eaux-mères

Quatre grammes d'oxalate double ont été synthétisés à 20°C. Une fois la poudre séchée, elle a été répartie dans quatre solutions contenant de l'acide nitrique 0,25mol/L et des concentrations variables d'acide oxalique (0,05, 0,1, 0,2 et 0,3mol/L).

Les béchers ont été placés dans l'étuve à 30°C. Les prélèvements de suspension ont été réalisés au bout de deux jours, quatre jours et huit jours.

Les diagrammes de diffraction X, des poudres prélevées au bout de deux jours dans les deux solutions les moins concentrées en oxalate, ont mis en évidence trois phases : UCeOX, U(C₂O₄)₂, 6H₂O et Ce₂(C₂O₄)₃, 10H₂O. En ce qui concerne les deux autres produits, aucune dégradation de l'oxalate double n'a été observée.

Après quatre jours en solution, les diffractogrammes des quatre échantillons prélevés ont évolué. Dans les béchers contenant 0,05 et 0,1mol/L d'acide oxalique, seuls les oxalates simples sont présents tandis que, dans les deux autres solutions, l'oxalate double subsiste. Les derniers prélèvements, dans les quatre milieux, après huit jours, ont été analysés ; aucun ne contient l'oxalate UCe.

Plusieurs oxalates doubles d'uranium IV se décomposent en solution notamment dans l'acide nitrique et l'acide oxalique. Petrazhak *et al* [90] ont étudié l'oxalate K₂U₂(C₂O₄)₅, 8H₂O en solution. Il se dégrade dans H₂C₂O₄, comme dans HNO₃ et l'eau, avec précipitation de U(C₂O₄)₂, 6H₂O. Dans une solution normale d'acide oxalique, il se transforme en KH₃U(C₂O₄)₄ (§ I. 2. A. 1. p25). Kohlschütter *et al* [81] ont étudié NH₄H[U₂(C₂O₄)₅], 8H₂O. Ils ont remarqué que les aiguilles se transforment en U(C₂O₄)₂, 6H₂O en solution (§ I. 2. A. 3. p27).

- Evolution en fonction de la température

L'excès d'oxalate choisi pour cette synthèse a été fixé à 0,1mol/L et l'acidité finale à 0,4mol/L.

Quatre expériences ont été réalisées en partant de ces conditions et en jouant sur les températures de synthèse et de vieillissement en solution. Les deux températures étudiées ont été 20 et 40°C. La première synthèse a eu lieu à 20°C et a été laissée dans un bain thermostaté à cette température pendant 7 jours. La seconde précipitation a eu lieu à 20°C et le mélange (poudre et solution) a été conservé dans une étuve à 40°C. Les deux autres expériences ont été réalisées à 40°C mais l'un des deux béchers a été mis à l'étuve tandis que le second a été placé

~~CONFIDENTIEL~~

dans le bain thermostaté. Des prélèvements ont été réalisés au bout d'une journée puis de 2, 5, 6 et 7 jours après la précipitation.

Les poudres séchées ont été analysées par diffraction X.

Au bout de sept jours trois phases ont été mises en évidence pour les quatre échantillons : UCe, U(C₂O₄)₂·6H₂O et Ce₂(C₂O₄)₃·10H₂O.

La dégradation de l'oxalate double s'est faite plus lentement dans les deux récipients conservés à 20°C que dans l'étuve à 40°C.

La température, à laquelle les mélanges sont laissés vieillir, semble jouer un rôle important, plus elle est élevée et plus la dégradation de l'oxalate double d'uranium IV et de cérium III est rapide.

II. 2. E. Synthèses en continu

Les conditions de synthèses, excès d'oxalate et acidité, ont toujours été calculées pour être atteintes en fin d'expérience. Or, au cours de ces synthèses, la concentration d'oxalate présent dans le bécher initialement diminue pour atteindre la valeur fixée. L'acidité évolue différemment selon la quantité finale d'ions H⁺ fixée.

Pour les expériences réalisées en milieu peu acide, l'addition de la solution U-Ce ([H⁺] = 0,5N) va acidifier le mélange. Tandis qu'aux faibles pH, c'est le mélange oxalique qui sera très acide au départ et qui subira l'effet de la dilution lors de l'ajout de la solution de nitrates d'uranium IV et de cérium III.

Sur la figure II. 26 sont représentés, pour certaines synthèses, les conditions (excès d'oxalate et acidité) avant et après précipitation.

Deux phénomènes sont observables sur ce graphe en ce qui concerne les expériences qui ont donné des mélanges de phases.

En effet, si les conditions initiales sont dans le domaine de formation de l'oxalate UCe, alors la précipitation de l'oxalate d'uranium IV (seconde phase observée) s'est effectuée en fin d'expérience, ceci est confirmé par la simulation numérique. Le second cas, conditions initiales en dehors du domaine d'existence de l'oxalate double seul, met en évidence une précipitation de U(C₂O₄)₂·6H₂O dès le début de la synthèse.

Afin de vérifier si le fait de se déplacer en acidité et de diminuer la quantité d'oxalate au cours de l'expérience a une influence sur la précipitation de l'oxalate UCe, des synthèses en continu ont été réalisées.

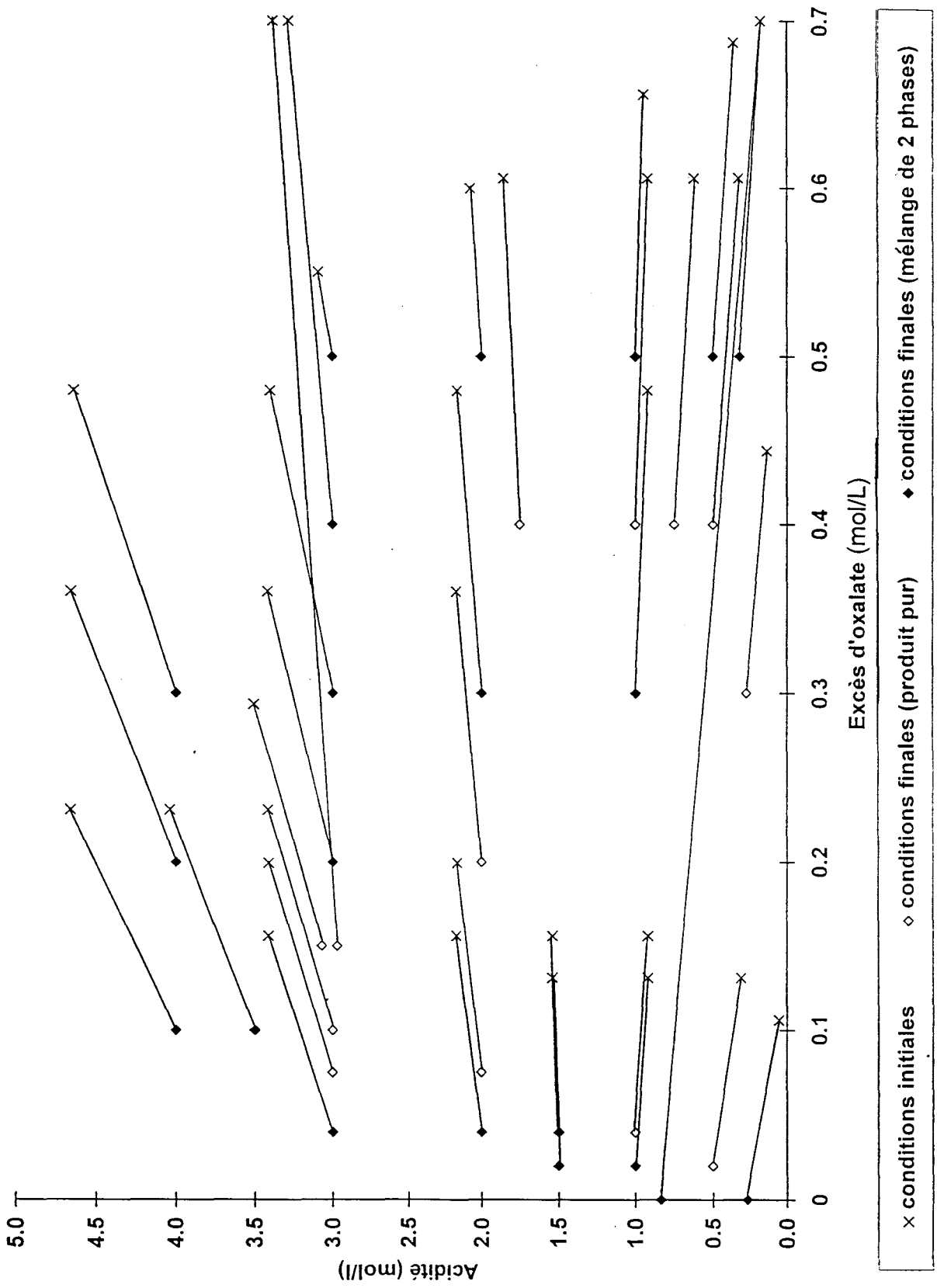


Figure II. 26 : Evolution de l'excès d'oxalate et de l'acidité au cours de la précipitation.

Le montage expérimental a été entièrement revu. Un bécher a été modifié afin d'avoir, à un volume fixé, un trop plein par lequel les eaux mères et les précipités se déversent directement dans le système de filtration (creuset et fiole à vide). La solution de nitrates U-Ce a été versée en même temps qu'un mélange oxalique tandis qu'une troisième solution (HNO₃ et H₂C₂O₄) se trouvait dans le bécher.

Les débits des burettes ont été réglés pour que la durée totale d'écoulement des solutions soit la même au final.

Quatre expériences ont été réalisées dans des conditions, acidité et concentration oxalique, différentes (annexe 7).

Lors de chaque expérience, plusieurs précipitations ont été effectuées les unes à la suite des autres afin de mieux simuler la production en continu d'oxalate double.

L'analyse par diffraction X de toutes les poudres obtenues n'a mis en évidence aucune différence entre le premier produit formé et le précipité de la dernière synthèse.

Certaines expériences ont été réalisées en se plaçant en dehors du domaine de formation de l'oxalate double seul (figure II. 22). Qu'elles soient effectuées en continu ou non, les synthèses ont donné un mélange de phases, l'oxalate d'uranium IV dihydraté et l'oxalate UCe précipitent conjointement (figure II. 27). Le fait d'obtenir U(C₂O₄)₂, 2H₂O et non l'hexahydrate peut s'expliquer. En effet, une faible quantité de U(C₂O₄)₂, 6H₂O, placée dans un dessiccateur sous vide à 25°C pendant quatre jours, se déshydrate en perdant 4 molécules d'eau. Les mélanges précipités en continu contiennent peu d'oxalate simple d'uranium IV et lors du séchage en dessiccateur des mélanges, c'est le dihydrate qui est stabilisé.

L'oxalate double UCe a été obtenu pur pour une concentration en oxalate de 0,1mol/L et une acidité de 0,5mol/L. Ces conditions avaient été choisies car elles figurent au sein du domaine de formation de l'oxalate double (figure II. 22). La précipitation en continu, utilisée ici, n'a pas affecté la synthèse du produit.

Si le comportement du plutonium III est semblable à celui du cérium III, il nous semble possible d'envisager un processus de fabrication basé sur ce mode de précipitation.

CONFIDENTIEL

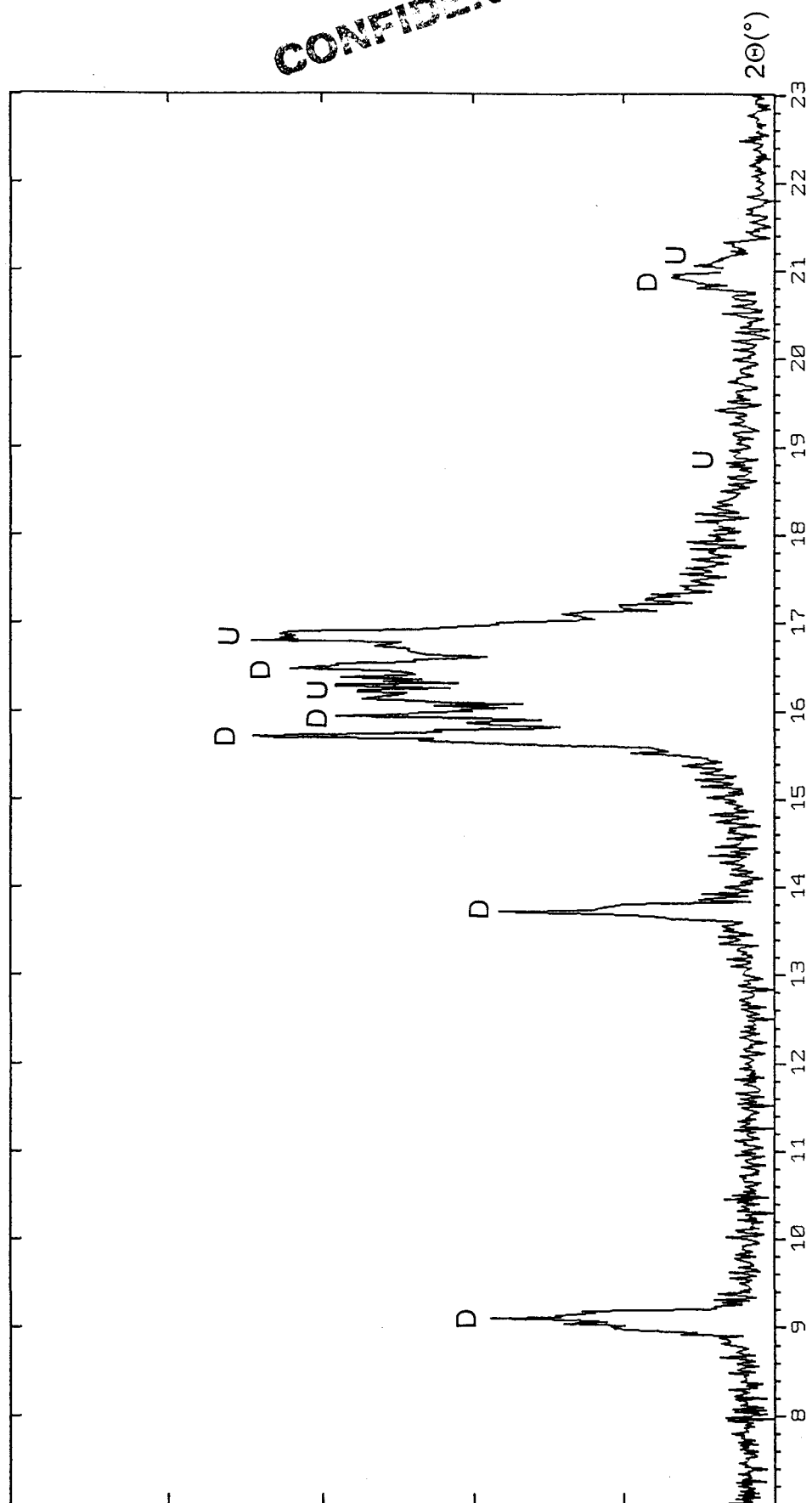


Figure II. 27 : Diffractogramme du produit obtenu par précipitation en continu.

CONFIDENTIEL

II. 3. Essais de précipitation (U^{IV} + M^{III})

Après avoir montré l'existence d'un oxalate double UCe pour un rapport U/Ce=1 et réalisé une étude détaillée de ce composé et de ses conditions de précipitation, des expériences de coprécipitation en substituant le cérium par un lanthanide ou un actinide ont été réalisées. Les rayons ioniques des différents ions utilisés sont reportés en italique dans le tableau II. 6.

Tableau II. 6 : Rayons ioniques (Å) des lanthanides et des actinides au degré d'oxydation +3 pour la coordinence VI (tables de Shannon [1])

<i>La³⁺</i>	<i>Ce³⁺</i>	<i>Pr³⁺</i>	<i>Nd³⁺</i>	<i>Pm³⁺</i>	<i>Sm³⁺</i>	<i>Eu³⁺</i>	<i>Gd³⁺</i>	<i>Tb³⁺</i>	<i>Dy³⁺</i>	<i>Ho³⁺</i>	<i>Er³⁺</i>	<i>Tm³⁺</i>	<i>Yb³⁺</i>	<i>Lu³⁺</i>
<i>1,032</i>	<i>1,01</i>	<i>0,99</i>	<i>0,983</i>	0,97	<i>0,958</i>	<i>0,947</i>	<i>0,938</i>	<i>0,923</i>	<i>0,912</i>	0,901	<i>0,89</i>	0,880	<i>0,868</i>	<i>0,861</i>
<i>Ac³⁺</i>	Th	Pa	<i>U³⁺</i>	<i>Np³⁺</i>	<i>Pu³⁺</i>	<i>Am³⁺</i>	<i>Cm³⁺</i>	<i>Bk³⁺</i>	<i>Cf³⁺</i>	Es	Fm	Md	No	Lw
1,12			1,025	1,01	<i>1,00</i>	0,975	0,97	0,96	0,95					

II. 3. A. Synthèses avec un lanthanide III

L'étude a été effectuée sur les lanthanides suivants : le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'erbium, l'ytterbium et le lutecium.

Le but de ce travail a été de vérifier si les résultats obtenus sur le cérium pouvaient se généraliser aux autres lanthanides.

- Synthèses

Les synthèses ont été réalisées en suivant le même mode opératoire que pour les coprécipitations U^{IV}-Ce^{III} et en partant des nitrates de lanthanides dont les références figurent en annexe 2. Les conditions expérimentales choisies ont été les suivantes : excès d'oxalate final de 0,04mol/L, acidité finale de 0,3mol/L, [U^{IV}]=[Ln^{III}]=0,121mol/L et température de 20°C.

- Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes présentés sur la figure II. 28 sont ceux obtenus pour la première partie des lanthanides c'est à dire le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme et le samarium.

CONFIDENTIEL

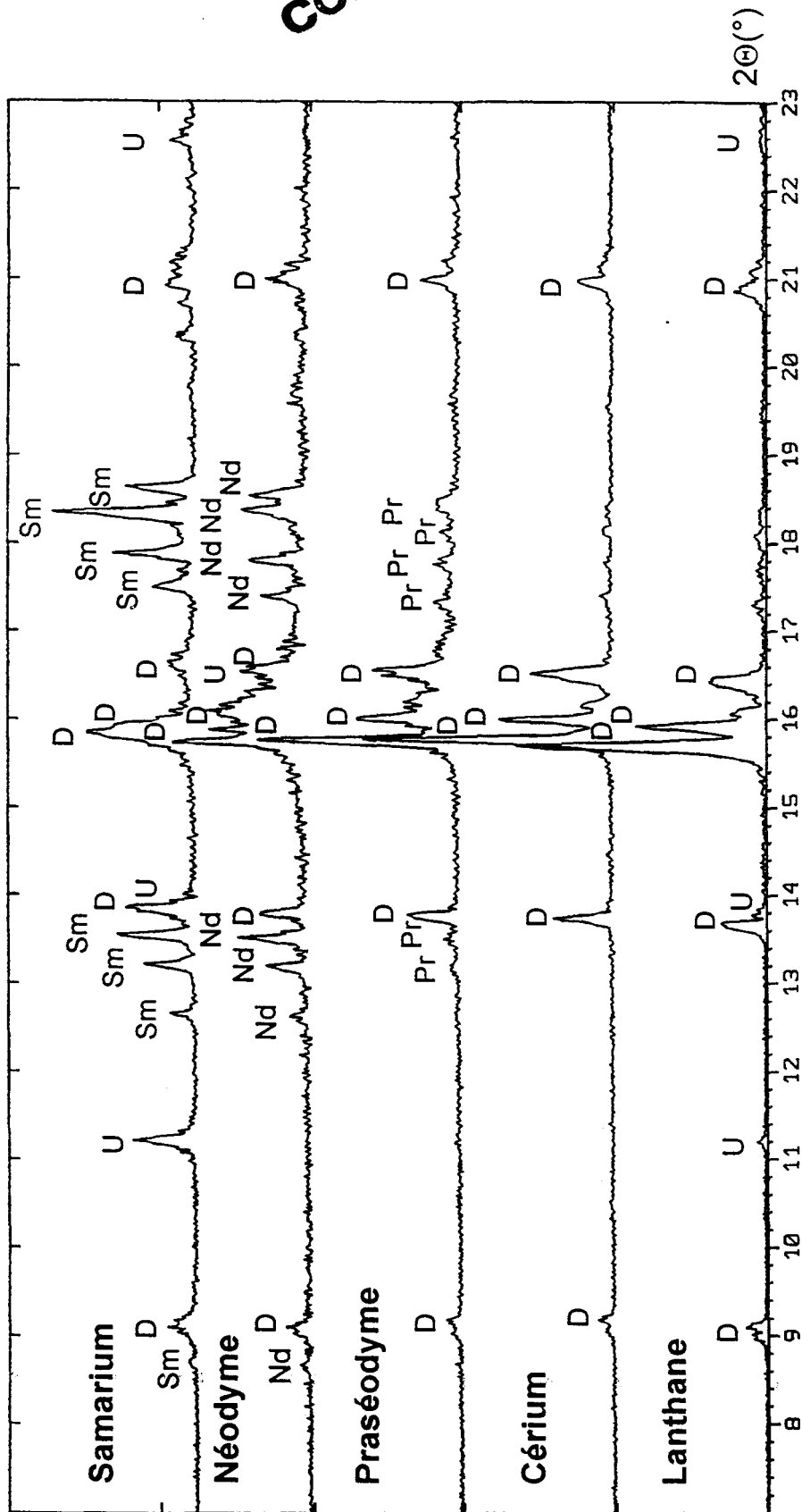


Figure II. 28 : Diffractogrammes des produits obtenus pour les lanthanides suivants
 Ln : La, Ce, Pr, Nd et Sm (D : oxalate double $ULn(C_2O_4)_{3.5} \cdot nH_2O$).

CONFIDENTIEL

➤ Lanthane

Les diagrammes du lanthane et du cérium sont semblables. Le lanthane semble réagir comme le cérium et former avec l'uranium un oxalate double similaire $ULa(C_2O_4)_{3,5}, \sim nH_2O$.

➤ Praséodyme

L'analyse par diffraction X du précipité obtenu aboutit aux résultats suivants :

- un oxalate double, similaire à $UCeOX, UPr(C_2O_4)_{3,5}, \sim nH_2O$ a été synthétisé.
- l'oxalate de praséodyme, $Pr_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$ apparaît également sur le diagramme, mais en faible quantité.

➤ Néodyme

La précipitation avec le néodyme donne un mélange de trois phases bien distinctes : $UNd(C_2O_4)_{3,5}, nH_2O, Nd_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$ et $U(C_2O_4)_2, 2H_2O$.

➤ Samarium

La comparaison avec le diffractogramme de l'oxalate double UCe permet d'attribuer un certain nombre de raies mais pas la totalité du diagramme. En effet, le produit obtenu par précipitation est un mélange de trois phases : l'oxalate d'uranium IV hexahydraté, l'oxalate de samarium $Sm_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$ et un oxalate double de samarium et d'uranium semblable à $UCeOX$.

Les conditions de synthèse utilisées ne semblent pas convenir à la précipitation d'un oxalate double d'uranium et de samarium pur. C'est pourquoi des conditions différentes ont été testées, elles figurent dans le tableau 1 de l'annexe 8.

Les diagrammes de diffraction X des précipités obtenus avec le samarium sont reportés sur la figure II. 29.

Pour un excès d'oxalate de 0,1mol/L, le diffractogramme met en évidence, d'une part, les oxalates simples UOX_2 et Sm_2OX_3 et, d'autre part, la diminution de la proportion d'oxalate double $USmOX_{3,5}$ présent. Pour la poudre obtenue avec un excès d'oxalate de 0,2mol/L, la diffraction des rayons X couplée à la recherche automatique parmi les fichiers de la banque de données JCPDS n'a permis d'identifier aucun composé connu.

CONFIDENTIEL

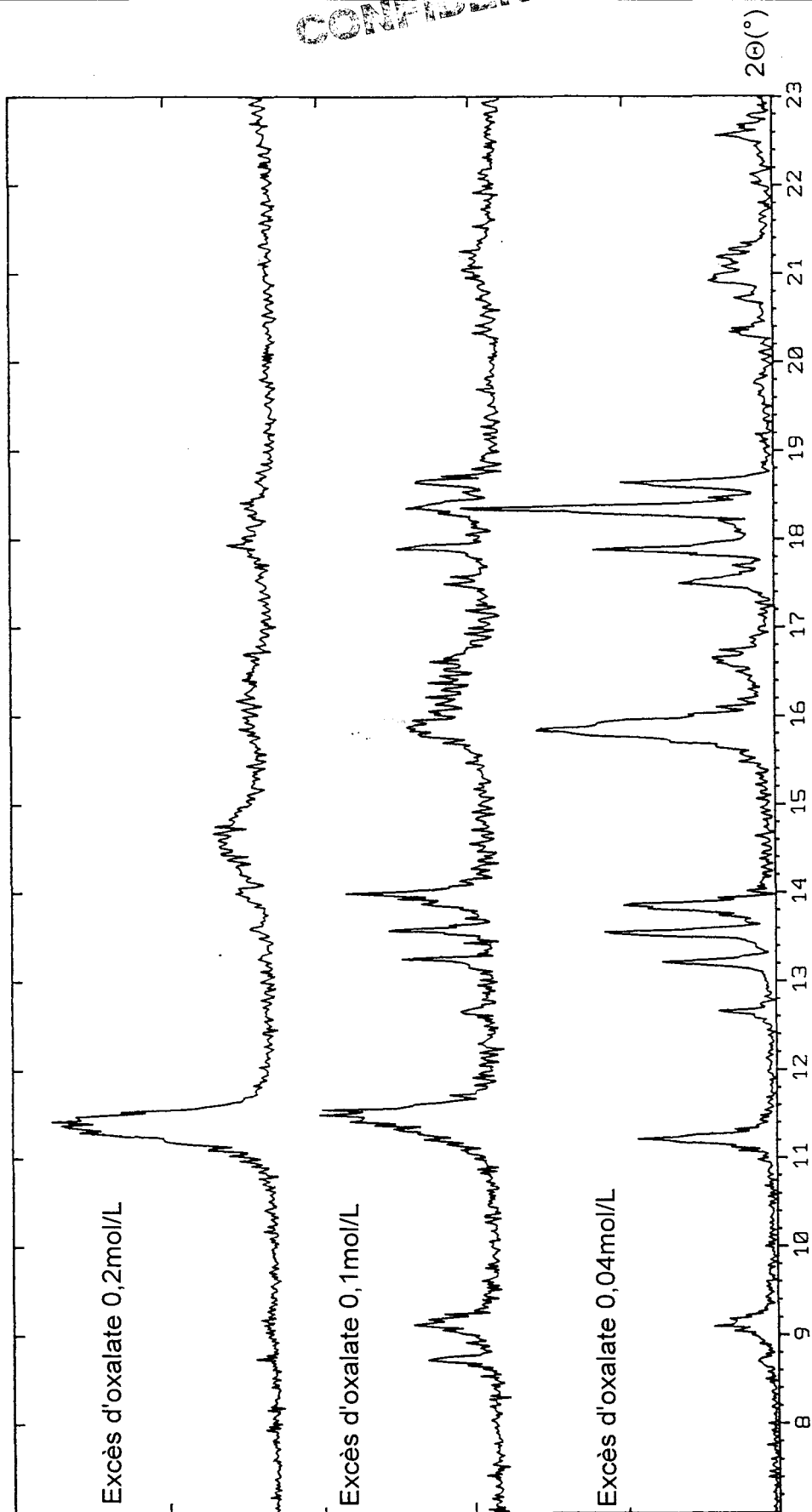


Figure II. 29 : Diffractogrammes des produits obtenus avec le samarium.

Les nouvelles conditions de synthèse testées ne semblent toujours pas convenir à la précipitation d'un oxalate double d'uranium et de samarium pur.

Le domaine de formation de UCeOX n'est pas transposable directement au samarium.

La figure II. 30 contient les diagrammes de diffraction X de la seconde partie des lanthanides étudiés, c'est à dire l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'erbium, l'ytterbium et le lutécium.

Entre la première série de lanthanides et la seconde aucune concordance n'est observée, la figure II. 31 montre les diffractogrammes des précipités à partir du samarium et de l'euporium.

➤ Euporium

Sur le diagramme de diffraction X du précipité obtenu, aucune raie ne correspond à une phase semblable à l'oxalate double d'uranium et de cérium. La comparaison avec les oxalates simples ($U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ et $Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$) aboutit aux résultats suivants :

- la raie la plus intense ($2\theta=14,2^\circ$) n'appartient à aucun des deux oxalates
- les raies de l'oxalate d'uranium sont présentes mais très faibles
- l'oxalate d'euporium n'apparaît pas sur le diagramme.

Il existe donc un oxalate double d'uranium et d'euporium différent au niveau structural de UCeOX.

➤ Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Erbium et Ytterbium

Les diffractogrammes sont identiques à celui de l'euporium mais les précipités sont plus ou moins bien cristallisés. L'erbium comme l'euporium donne des raies bien définies tandis que pour les autres lanthanides des massifs larges sont observés.

➤ Lutécium

Un oxalate double ULu similaire à UEuOX a été obtenu, cependant d'autres raies non identifiées sont présentes sur le diagramme de diffraction X.

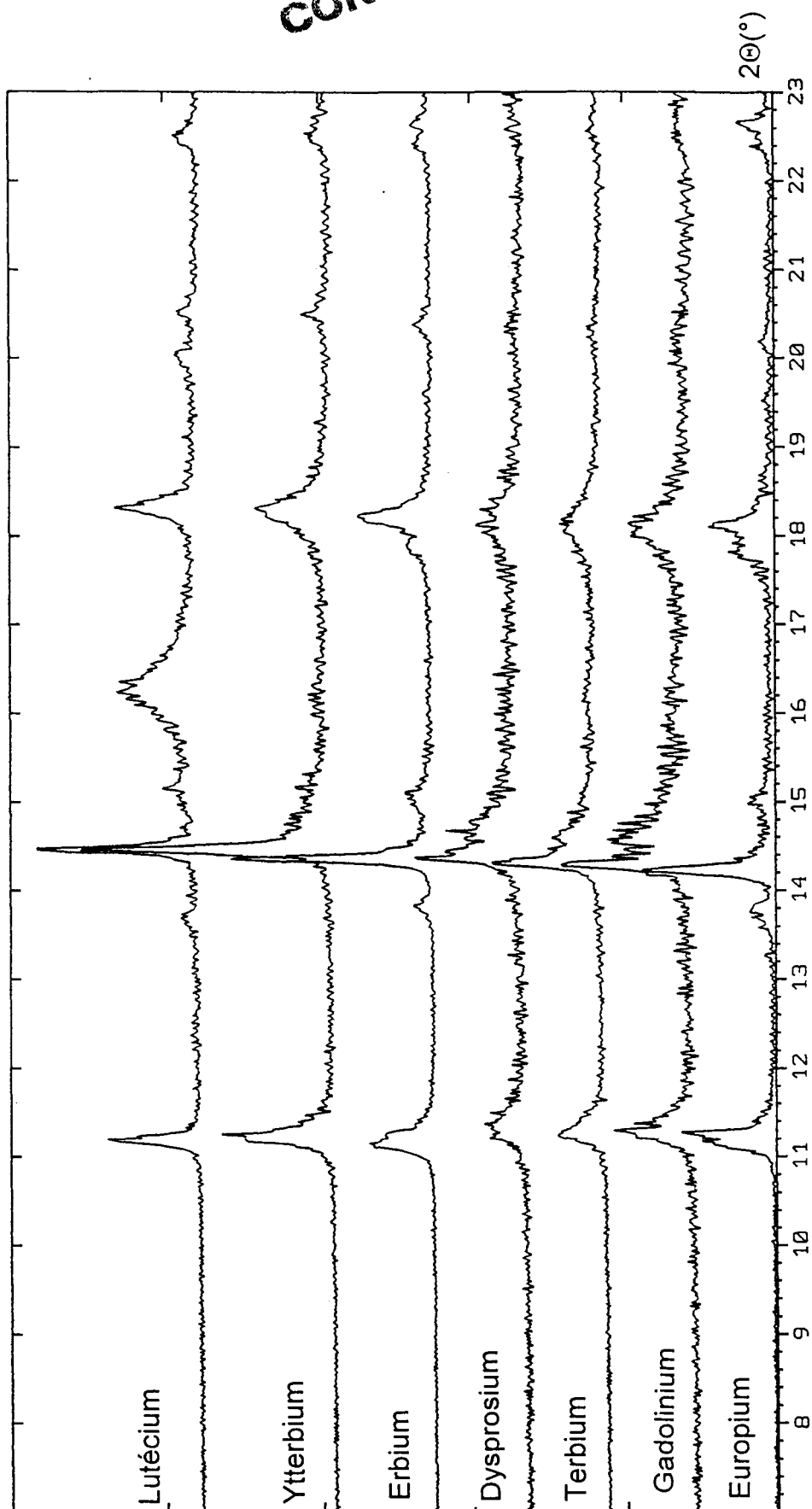
CONFIDENTIEL

Figure II. 30 : Diffractogrammes des produits obtenus pour les lanthanides suivants
Ln : Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb et Lu.

CONFIDENTIEL

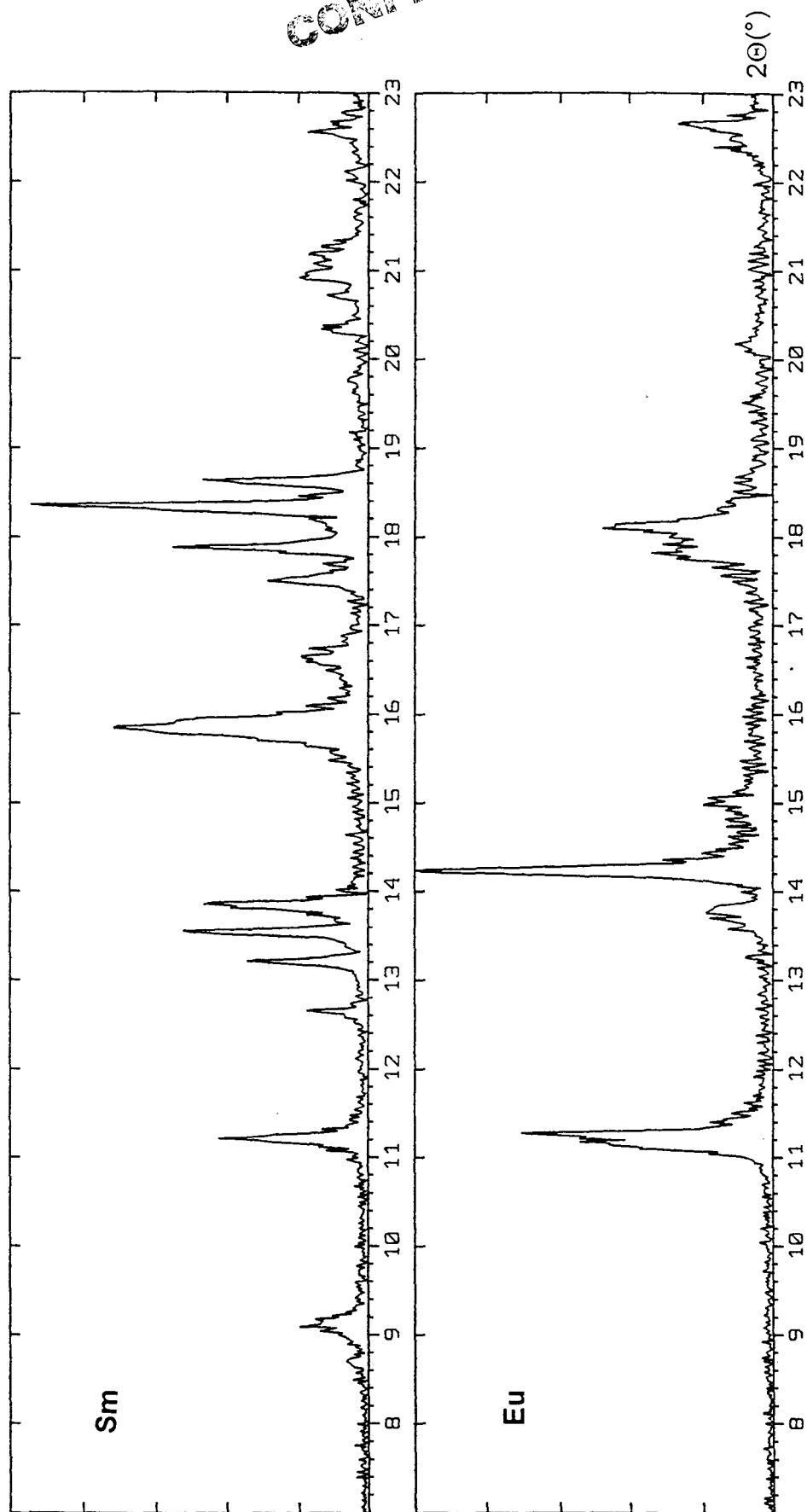


Figure II. 31 : Diffractogrammes des produits obtenus pour les lanthanides suivants
Ln : Sm, Eu.

CONFIDENTIEL

Conclusion

Un oxalate de type UCeOX est donc obtenu avec les terres rares allant du lanthane jusqu'au samarium. Les conditions de synthèse utilisées ne semblent pas convenir à la précipitation d'un oxalate double ULnOX pur pour Ln = Pr, Nd et Sm. Au delà du samarium, un autre oxalate double de structure différente est obtenu.

II. 3. B. Synthèse avec le plutonium III

Une expérience de coprécipitation uranium IV - plutonium III a été réalisée, en octobre 1998, au laboratoire L15 d'Atalante, laboratoire du CEA VALRHÔ (Vallée du Rhône) à Bagnols sur Cèze.

Les conditions de synthèse sont reportées dans le tableau 2 de l'annexe 8.

La solution de nitrate d'U IV/Pu III a été acidifiée à 3,09mol/L alors que les solutions de nitrate d'U IV/Ce III utilisées contenaient 0,5mol/L d'ions H⁺. En fait la solution de Pu III disponible était beaucoup plus acide que prévue.

Sur la figure II. 32 est reporté le diagramme de diffraction X du produit obtenu. Celui-ci met en évidence trois phases :

- l'oxalate d'uranium IV UOX₂
- l'oxalate de plutonium III Pu₂OX₃
- un oxalate double U-Pu, identique à l'oxalate double uranium-cérium.

Conclusion

Nous pouvons conclure à la formation d'un oxalate double d'uranium IV et de plutonium III analogue à UCeOX donc de formule UPu(C₂O₄)_{3,5}, nH₂O. Cependant les conditions expérimentales utilisées (notamment acidité beaucoup plus élevée) ne nous ont pas permis d'obtenir l'oxalate double pur. D'autres coprécipitations devront être réalisées afin de définir les conditions optimales de préparation de UPuOX pur.

CONFIDENTIEL

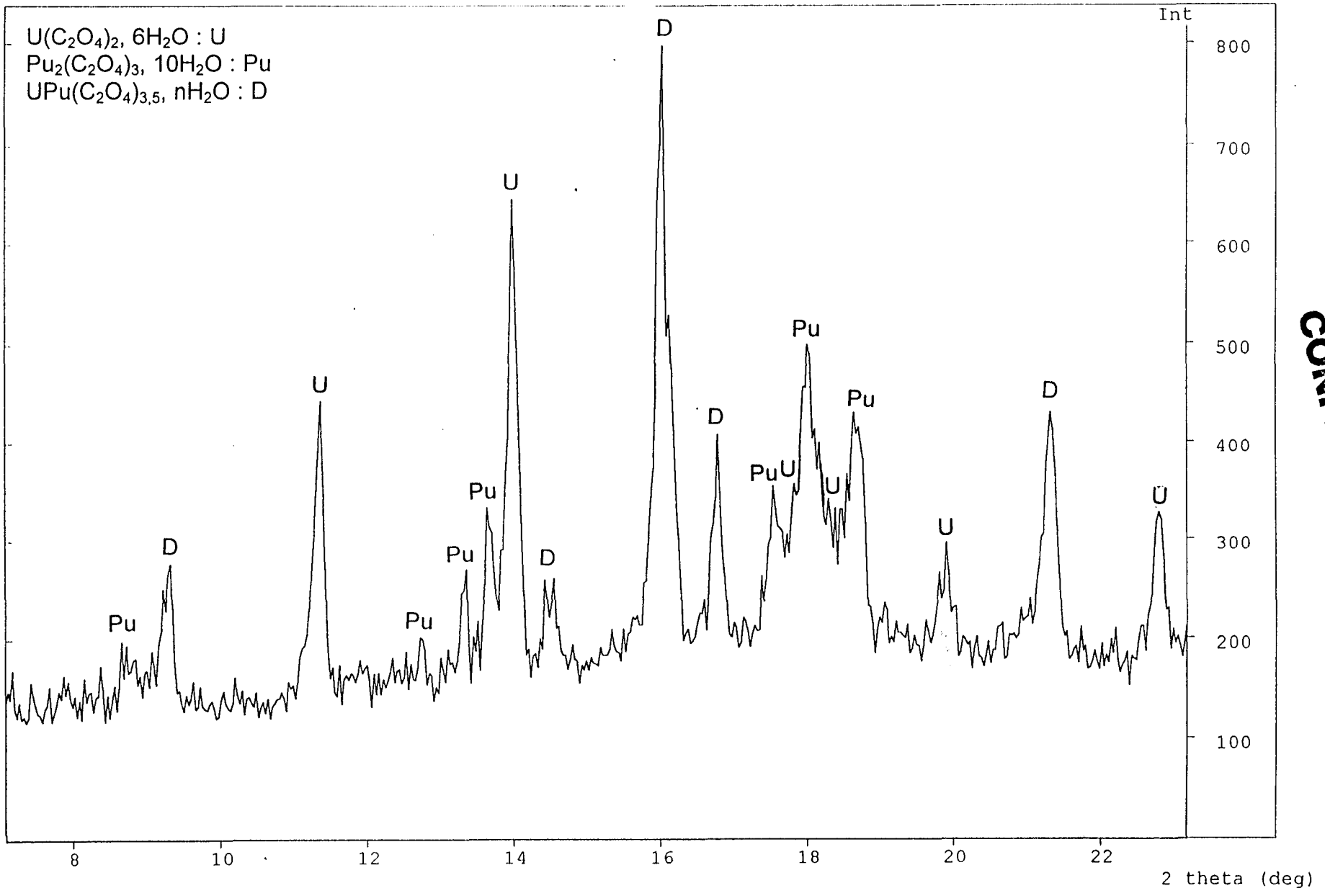
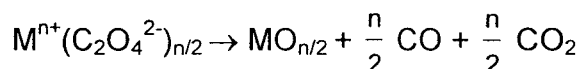


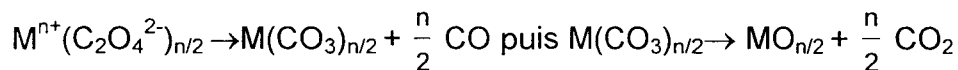
Figure II. 32 : Diffractogramme du produit obtenu pour le plutonium.

Chapitre III : Calcination des précipités oxaliques

La décomposition des oxalates métalliques se produit le plus souvent selon :



ou si le carbonate est suffisamment stable :



Ces décompositions interviennent à température assez basse 300-500°C et présentent un certain nombre d'avantages :

- les deux "sous-produits" de l'oxalate sont gazeux et facilement éliminés,
- la présence de CO rend le milieu réactionnel réducteur et peut permettre d'atteindre des états d'oxydation bas des oxydes métalliques.

Le but de ce travail est d'obtenir des oxydes mixtes de type (U, Pu)O_{2±x}. L'étude de la décomposition thermique de la plupart des oxalates préparés a donc été entreprise.

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés à partir de l'uranium IV, de l'uranium VI et de l'acide oxalique. Les produits synthétisés ont été calcinés sous azote. L'étude de ce système nous a amené, par la suite, à utiliser l'oxalate de potassium et l'oxalate d'hydrazinium. Les oxalates doubles ainsi obtenus ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD).

L'étude du système uranium IV - cérium III a été plus approfondie. La calcination de l'oxalate double UCe a été réalisée sous différentes atmosphères et suivie par diffraction des rayons X en fonction de la température.

Les oxalates doubles U-Ln ont également été analysés par diffraction en fonction de la température sous air comme sous azote.

En ce qui concerne l'essai avec le plutonium III, des analyses thermogravimétriques sous air et sous azote ont été entreprises et les oxydes obtenus analysés par diffraction X.

III. 1. Les oxalates simples

Les thermodiffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une chambre Anton Parr HTK10. L'échantillon est posé sur une lame de platine fixe d'épaisseur 1mm qui sert également d'élément chauffant. La température est régulée à l'aide d'un thermocouple soudé sous la lame. L'échantillon et la lame sont isolés du reste de l'appareillage par une enceinte, ce qui permet également de faire varier l'atmosphère. Le thermodiffractogramme est enregistré de manière discontinue à des températures préprogrammées. Les vitesses de chauffe, ou de refroidissement, peuvent être comprises entre 0,01 et 1°C par seconde. La température maximale d'utilisation dépend de l'atmosphère choisie : 900°C sous hydrogène ou sous oxygène, 1100°C sous air et 1400°C sous azote.

III. 1. A. Comportement thermique sous azote de l'oxalate d'uranium VI

L'oxalate d'uranium VI a été chauffé de 40°C à 860°C à la vitesse de 6°C/min sous un flux d'azote de 4L/h. Les enregistrements des diagrammes de diffraction X ont été réalisés tous les 20°C jusqu'à 360°C puis tous les 100°C (figure III. 1.).

L'oxalate se déshydrate en plusieurs étapes : de 60 à 140°C le monohydrate est la phase prépondérante ; à 140°C apparaissent les raies de l'oxalate anhydre qui commence à se décomposer à 320°C pour donner l'oxyde UO_{2+x} .

A 340°C la poudre est constituée de trois phases : l'oxalate anhydre $UO_2(C_2O_4)$, les oxydes UO_{2+x} et U_3O_8 . De 360 à 460°C les deux oxydes coexistent. A partir de 560°C, le seul oxyde présent est U_3O_8 jusqu'à 860°C.

III. 1. B. Comportement thermique de l'oxalate d'uranium IV

III. 1. B. 1. Sous azote

Les thermodiffractogrammes ont été enregistrés tous les 100°C jusqu'à 800°C (figure III. 2.).

L'oxalate d'uranium IV se déshydrate totalement à 300°C en passant par la stabilisation entre 100 et 200°C du dihydrate. La dégradation des oxalates a lieu entre 300 et 400°C. A cette température apparaît la phase fluorine UO_{2+x} qui s'oxyde très rapidement en U_3O_8 à 500°C. Le résidu de calcination même sous azote est l'oxyde d'uranium U_3O_8 . Il semble qu'une oxydoréduction interne se produit lors de la

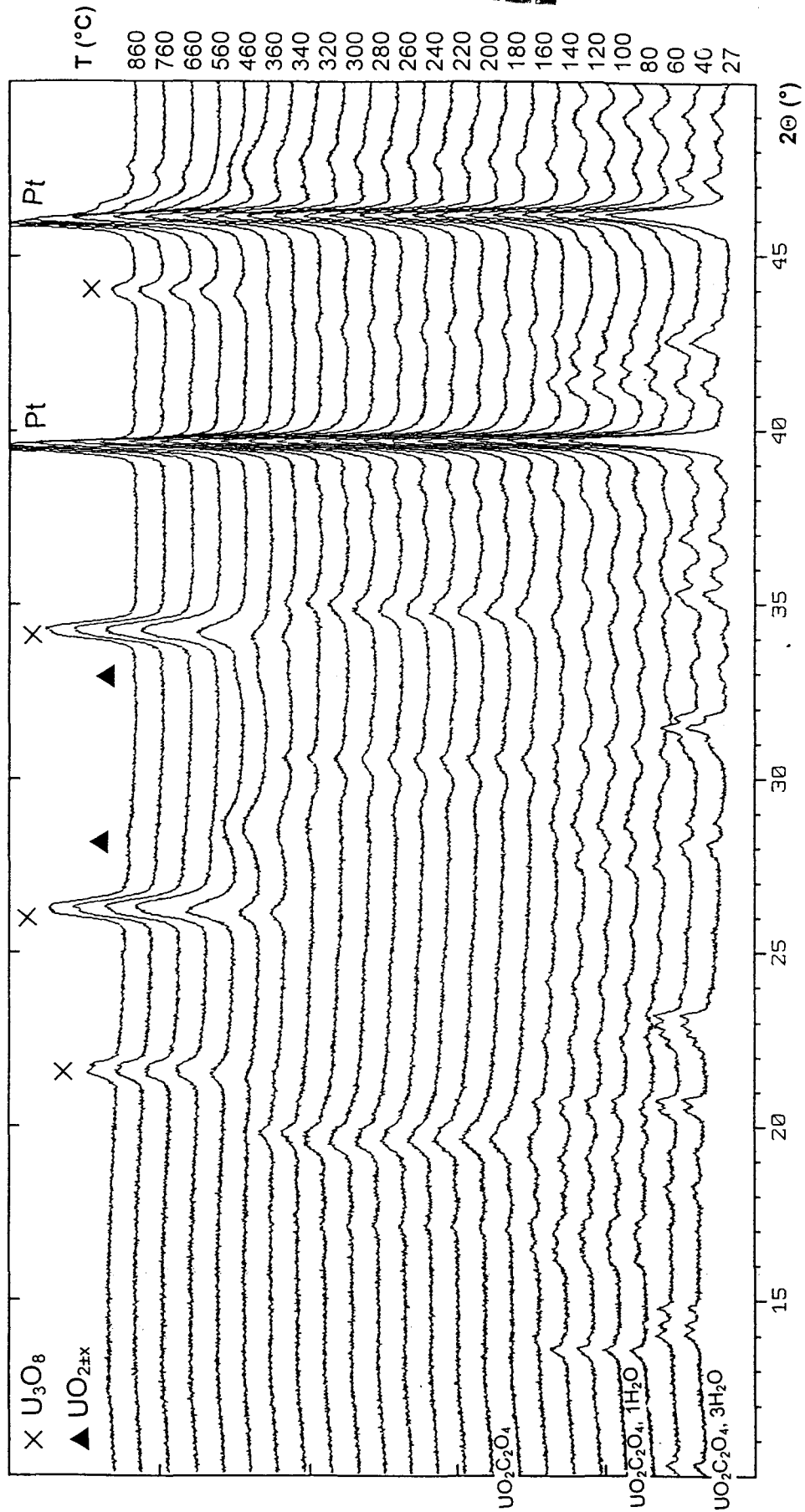


Figure III. 1 : Thermodiffractogrammes de l'oxalate d'uranium VI sous azote.

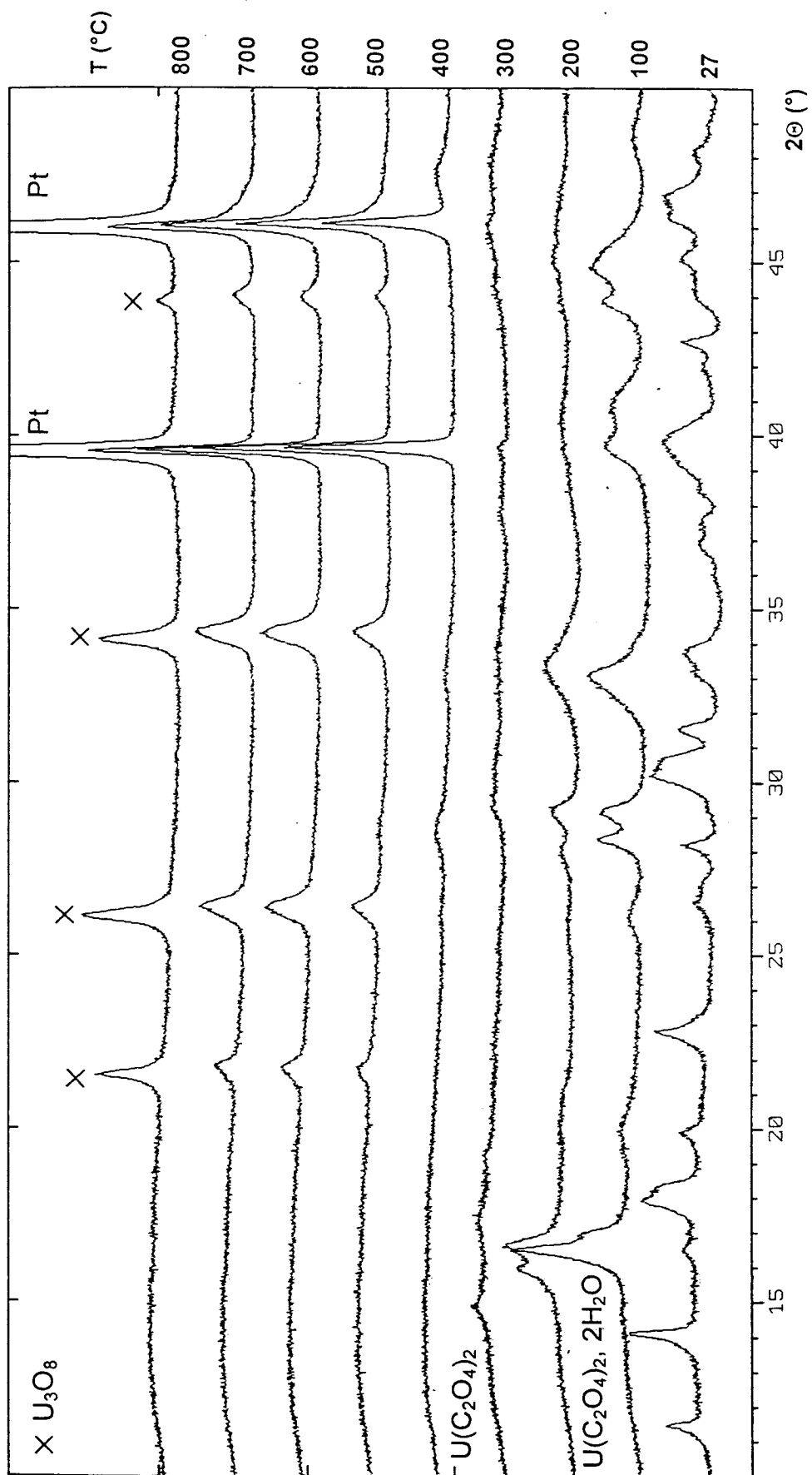


Figure III. 2 : Thermogravimétriques de l'oxalate d'uranium IV sous azote.

dégradation des oxalates.

III. 1. B. 2. Sous air

- ATG-ATD

Une vingtaine de milligrammes d'oxalate est placée dans un creuset en platine puis chauffée jusqu'à 600°C à la vitesse de 1°C/min (figure III. 3).

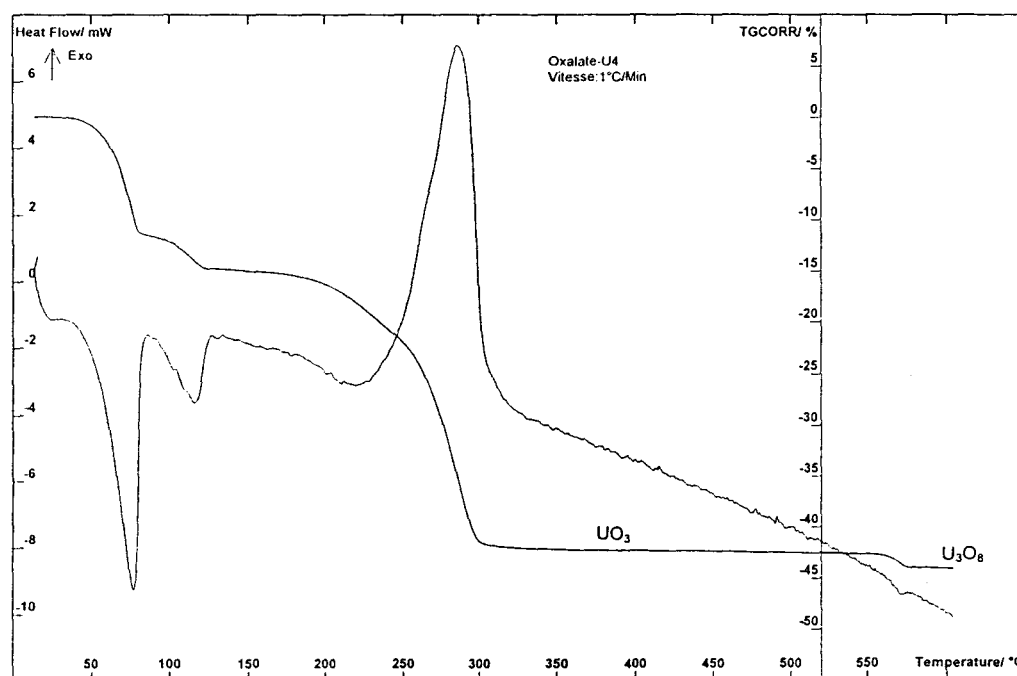


Figure III. 3 : Analyses thermiques (ATG et ATD) de l'oxalate d'uranium IV sous air.

L'oxalate d'uranium IV se déshydrate en deux étapes. La première perte a lieu entre 30 et 85°C, elle correspond à quatre molécules d'eau. Un pic endothermique caractérise cette déshydratation. Un second pic est observé entre 90 et 130°C il correspond au passage de l'oxalate monohydraté à l'oxalate anhydre.

La dégradation des oxalates a lieu entre 250 et 300°C, elle se traduit par un pic exothermique et conduit à l'oxyde UO_3 . Entre 550 et 580°C, l'oxyde d'uranium UO_3 se réduit en U_3O_8 , un faible pic endothermique est observé en ATD.

Cette analyse conduit à la formule $U(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$ alors que l'hexahydrate est normalement l'hydrate plus stable (§ I. 1. A.). L'obtention d'un hydrate inférieur est liée à la conservation des produits synthétisés en dessiccateur. Comme nous l'avons vu précédemment (§ II. 2. E.), l'oxalate $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ se déshydrate lentement, l'analyse thermogravimétrique a donc été réalisée en fait sur un mélange de dihydrate et d'hexahydrate.

CONFIDENTIEL

- Diffraction en fonction de la température

Grâce à cette méthode d'analyse il est possible d'observer les différents hydrates. L'enregistrement des thermodiffractogrammes a été réalisé jusqu'à 320°C avec une vitesse de chauffe de 18°C/min à raison d'un diffractogramme tous les 20°C (figure III. 4). L'air est reconstitué à l'aide d'un mélange d'azote (débit 4L/h) et d'oxygène (débit 1L/h).

Jusqu'à 40°C seul l'oxalate $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ est observé. L'échantillon analysé en diffraction X n'a pas été conservé longtemps en dessiccateur ce qui explique l'absence d'oxalate dihydraté. A 60°C le produit est constitué de deux hydrates : le dihydrate et l'hexahydrate. Le domaine d'existence de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ s'étend de 80 à 240°C. L'oxalate anhydre apparaît dès 240°C et est présent jusqu'à 300°C.

Un second échantillon a été analysé par diffraction X en température (figure III. 5) de l'ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffe de 6°C/min. Les raies de l'oxyde d'uranium U_3O_8 sont observées à partir de 400°C. L'oxyde UO_3 , observé lors de l'ATG et de l'ATD, n'a pas été mis en évidence en diffraction X, il est vraisemblablement amorphe.

Conclusion

Que l'atmosphère utilisée soit l'air (reconstituée à partir de N_2 4L/h et O_2 1L/h) ou un gaz inerte tel l'azote, la dégradation de l'oxalate d'uranium IV, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, donne, à 800°C, l'oxyde U_3O_8 (figure III. 6).

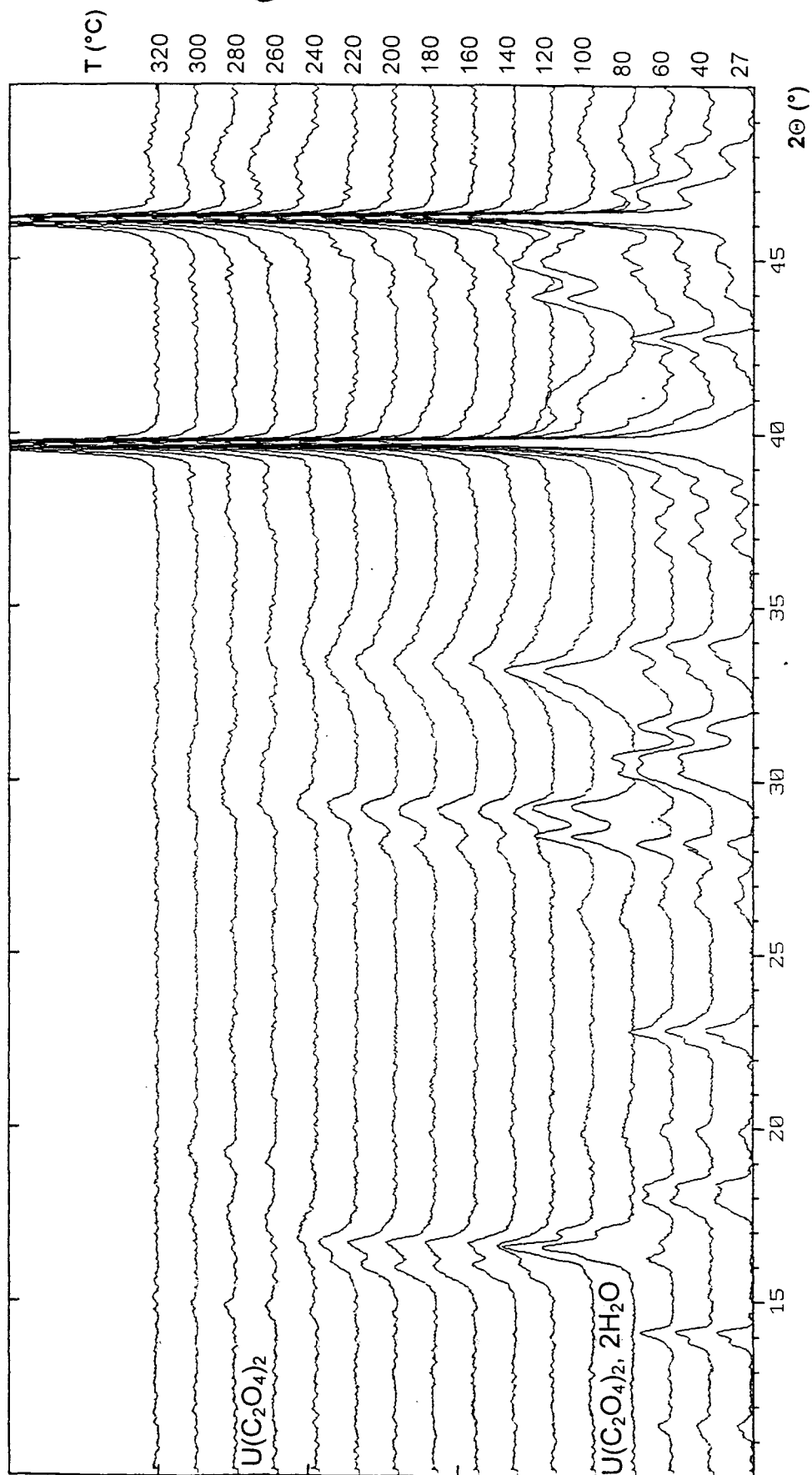


Figure III. 4 : Thermodiffractogrammes de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ sous air jusqu'à 320°C.

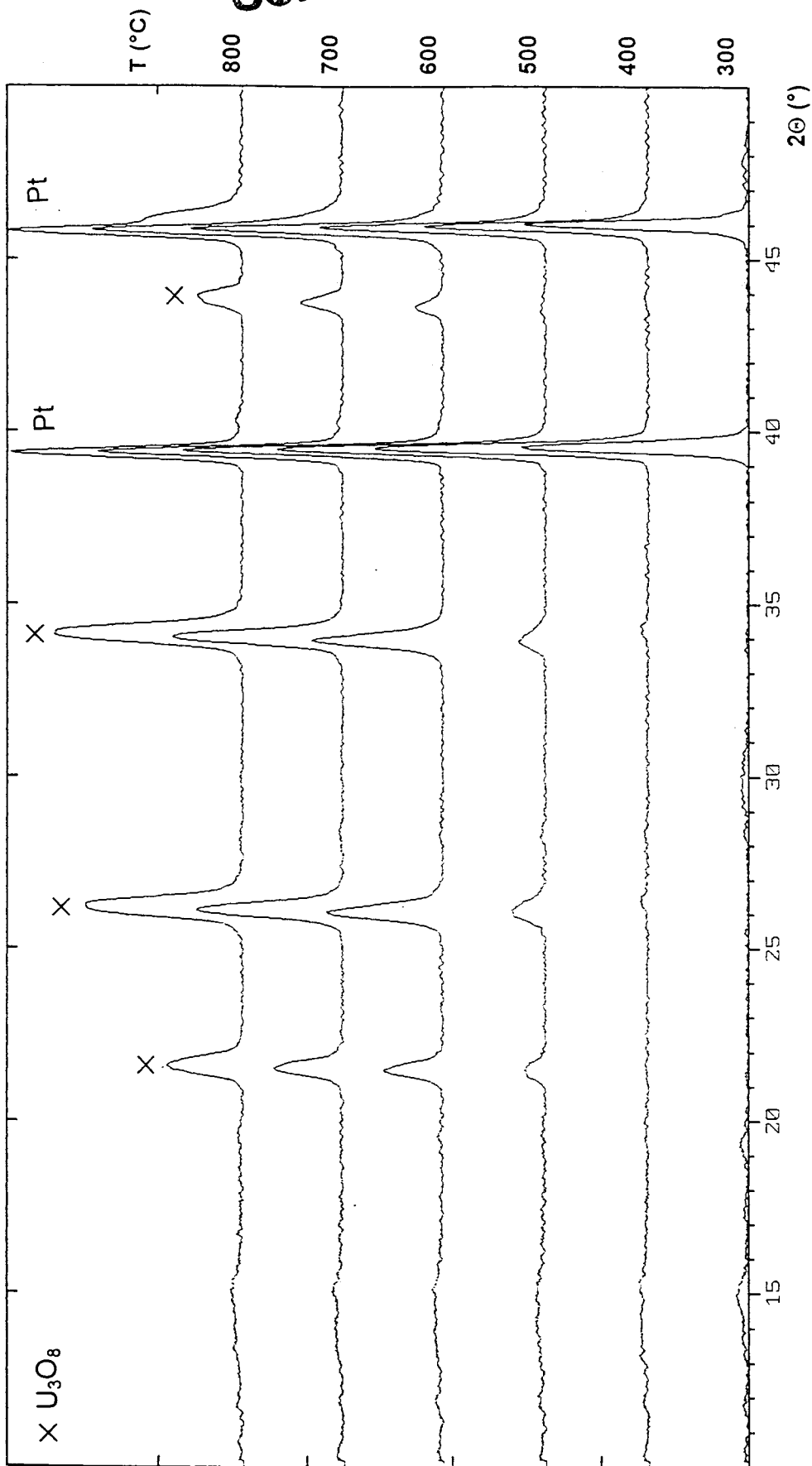


Figure III. 5 : Thermodiffractogrammes de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ sous air jusqu'à 800°C.

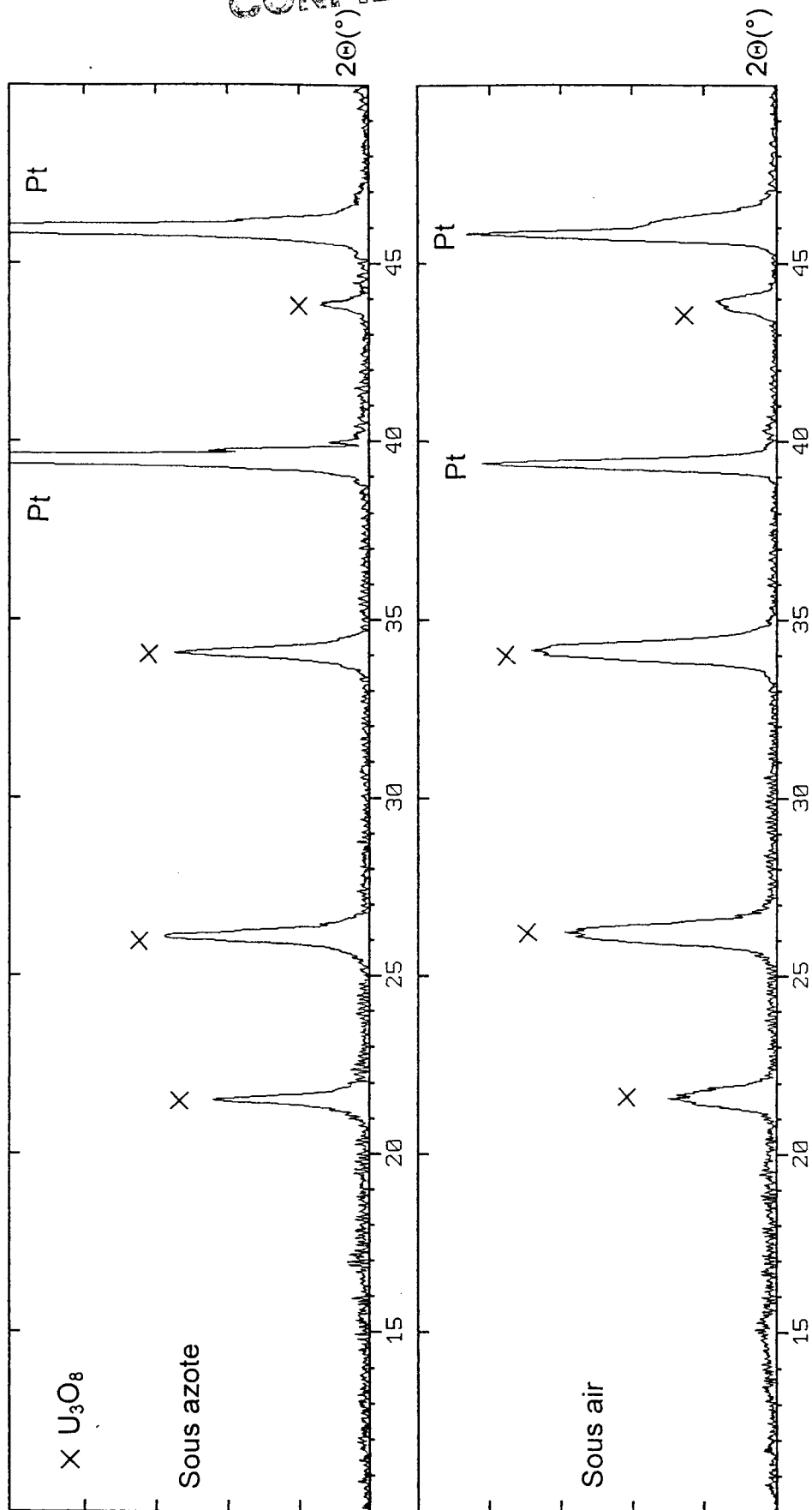


Figure III. 6 : Diffractogrammes du résidu de calcination de l'oxalate d'uranium IV sous air et sous azote.

III. 1. C. Comportement thermique de l'oxalate de cérium III

III. 1. C. 1. Sous azote

La même analyse que pour l'oxalate d'uranium IV (§ III. 1. B. 2.) a été réalisée sur l'oxalate de cérium III (figure III. 7).

A 200°C l'oxalate est entièrement déshydraté, le produit est amorphe. L'oxyde de cérium CeO_2 apparaît à partir de 400°C. Là encore, même sous atmosphère "neutre", l'oxydation se produit.

III. 1. C. 2. Sous air

- ATG-ATD

Contrairement à l'oxalate d'uranium IV, l'oxalate de cérium III se déshydrate en une étape : un pic endothermique entre 75 et 150°C correspond à la perte des dix molécules d'eau (figure III. 8). L'oxalate anhydre est stable jusqu'à 240°C. L'oxyde obtenu à 600°C est CeO_2 .

L'ATD met en évidence deux phénomènes exothermiques entre 250 et 310°C. Le pic intense est dû à la dégradation des oxalates. Quant au premier pic, beaucoup plus faible, il est probablement attribuable à l'oxydation du cérium III en cérium IV. Ce phénomène a déjà été observé par Fuller *et al* [155] (§ I. 3. C. 1.) qui remarquent en ATD trois pics : la décomposition des oxalates, l'oxydation du cérium et la combustion du carbone. Chadha *et al* [121], lors de la dégradation de $KCeU(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$ (§ I. 3. F. 3. c.), ont également observé l'oxydation du cérium.

CONFIDENTIAL

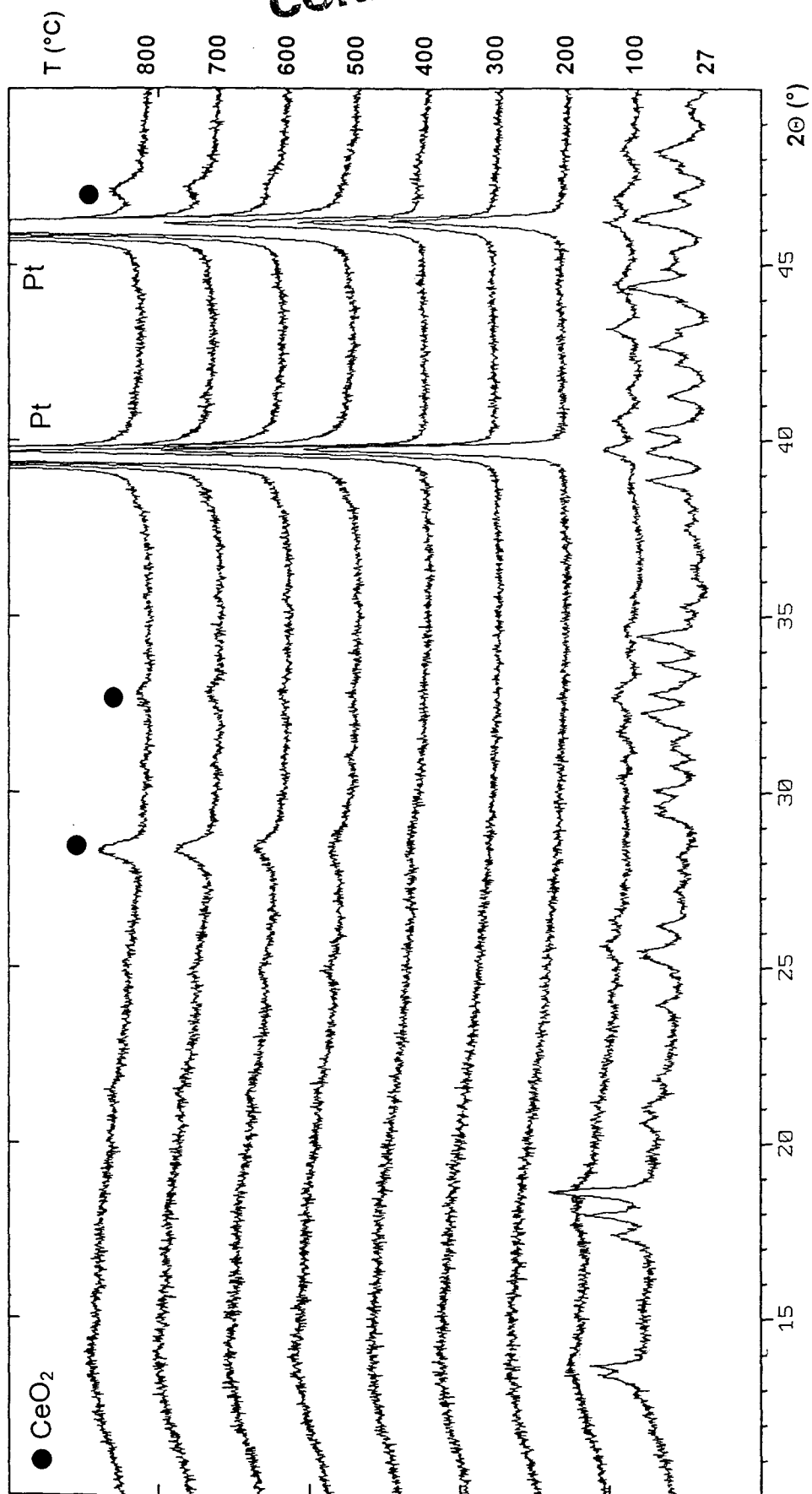


Figure III. 7 : Thermodiffractogrammes de $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sous azote jusqu'à 800°C.

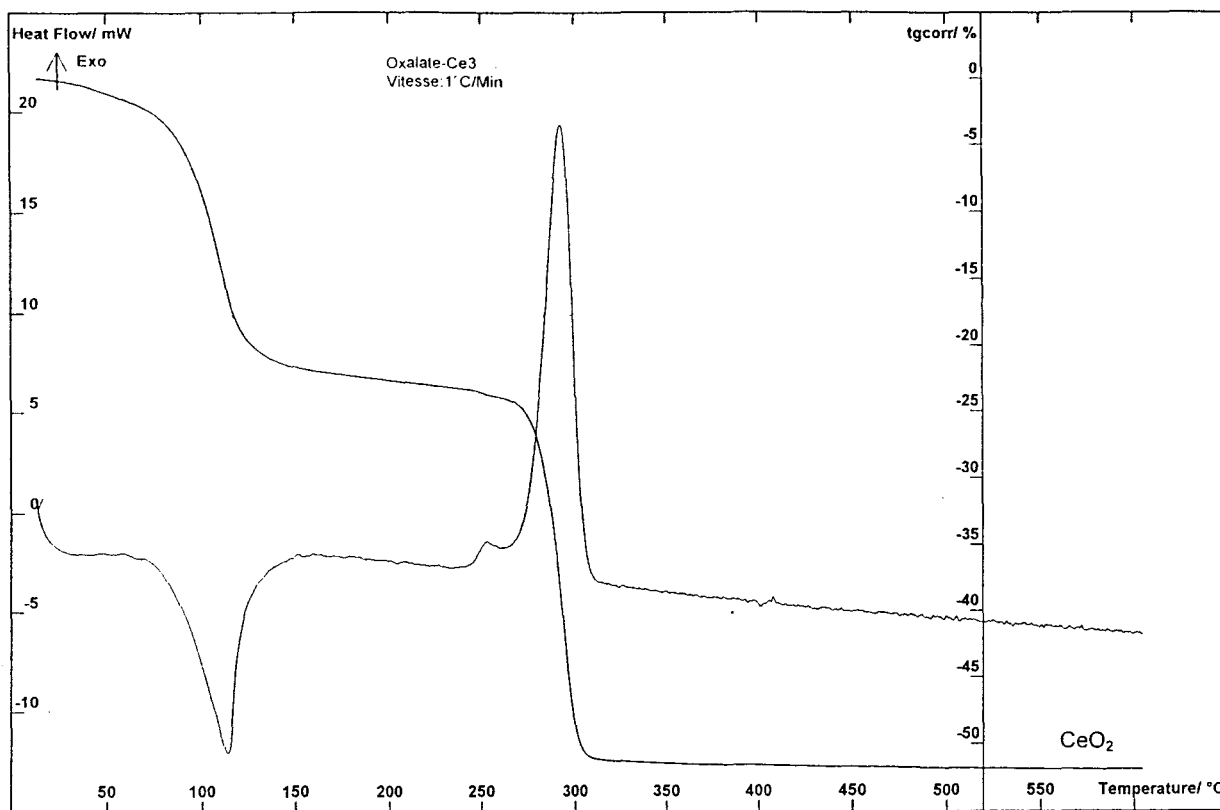


Figure III. 8 : Analyses thermiques sous air de l'oxalate de cérium III.

- Diffraction en fonction de la température

La vitesse de chauffe utilisée est de 6°C/min de l'ambiante à 800°C. les thermodiffractogrammes ont été enregistrés tous les 100°C (figure III. 9).

A 100°C une évolution sensible du diffractogramme est observée, la déshydratation de l'oxalate est en cours. A 200°C le produit est amorphe, il s'agit, d'après l'ATG, de l'oxalate anhydre de cérium III. Les raies de l'oxyde de cérium CeO_2 apparaissent à 400°C.

Conclusion

Le changement d'atmosphère (air - azote) n'a pas affecté la calcination de $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (figure III. 10).

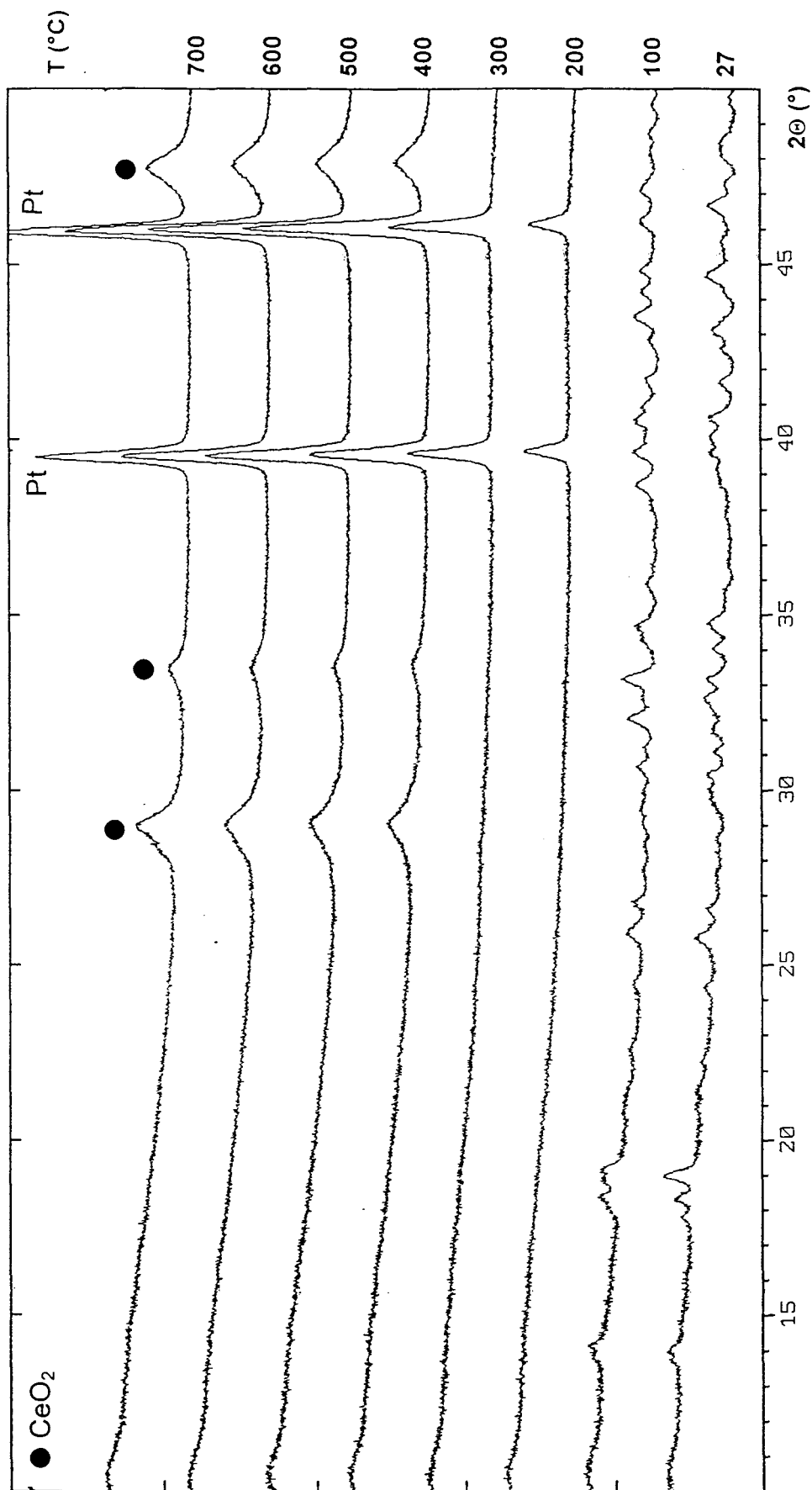


Figure III. 9 : Thermodiffractogrammes de $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sous air jusqu'à 700°C.

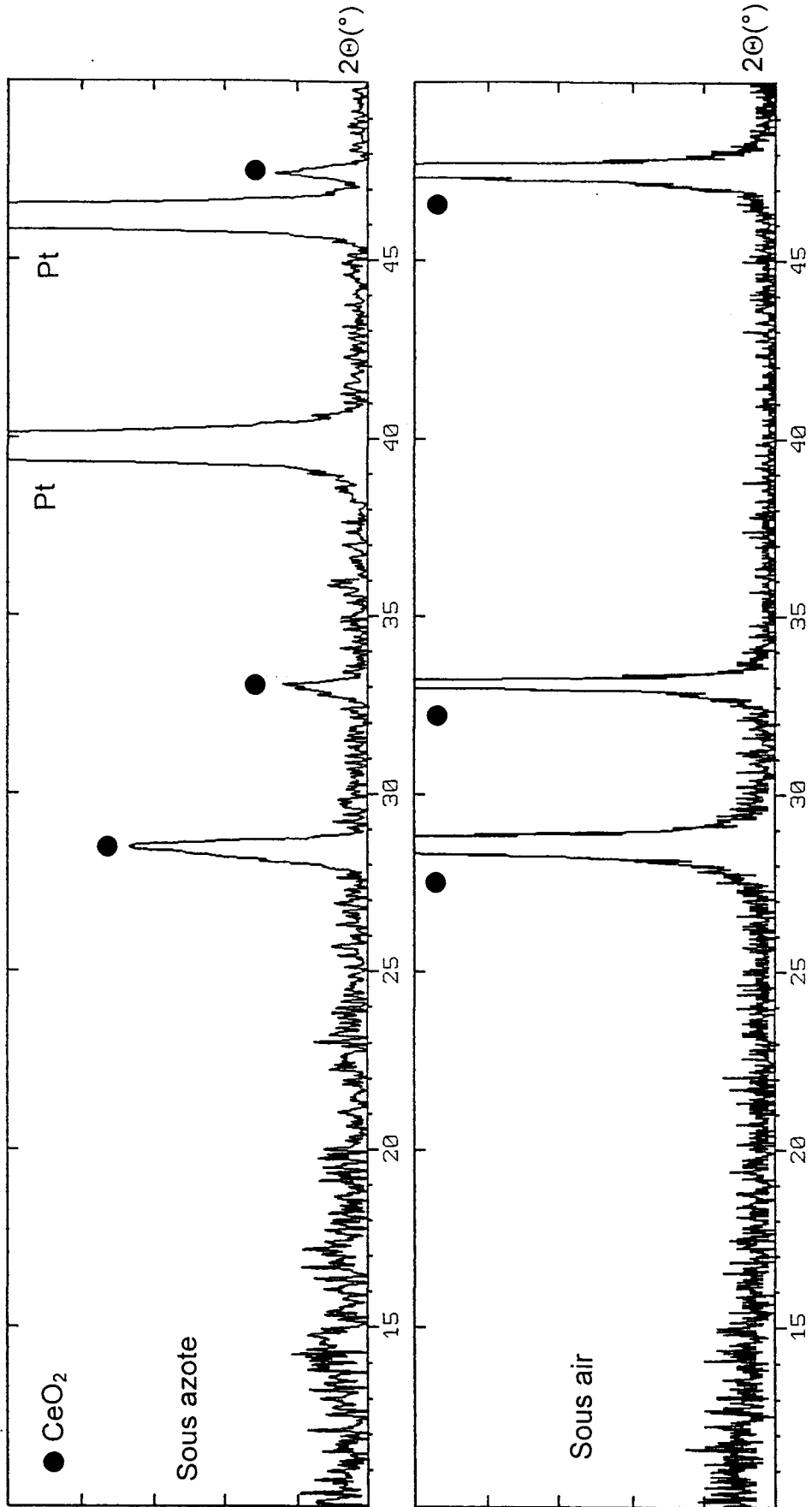


Figure III. 10 : Diffractogrammes du résidu de calcination de l'oxalate de cérium III sous air et sous azote.

III. 2. Système Plutonium IV - Uranium VI simulé par Uranium IV – Uranium VI

III. 2. A. Mélange d'oxalate d'uranium IV et d'oxalate d'uranium VI

Les essais de précipitations avec l'acide oxalique (§ II. 1. A.) ont abouti à des coprecipitations des oxalates simples $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ et $UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$.

Un produit, formé lors d'une de ces coprecipitations, a été analysé par diffraction en fonction de la température sous azote. Les thermodiffractogrammes (figure III. 11) ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour l'oxalate d'uranium VI (§ III. 1. A.).

Les deux oxalates se déshydratent en suivant le même processus de décomposition observé précédemment (§ III. 1. A. et III. 1. B. 2.).

La phase fluorine $UO_{2\pm x}$ apparaît à 300°C, elle est accompagnée de l'oxyde U_3O_8 de 360 à 660°C. A cette température, seul l'oxyde d'uranium $UO_{2\pm x}$ est présent.

La coprecipitation semble donner des résultats intéressants quant à l'obtention d'une phase fluorine seule.

III. 2. B. Composé au potassium

L'oxalate double de potassium et d'uranium IV a été choisi pour cette étude.

Une analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle a été réalisée sur une trentaine de milligrammes de poudre (figure III. 12). La vitesse de chauffage employée est de 5°C/min. La gamme de température utilisée ici est : 25 - 700°C.

La déshydratation de ce composé s'effectue en plusieurs étapes successives dès 50°C et jusque 270°C. Elle correspond à sept molécules pour un uranium.

La dégradation des oxalates a lieu entre 275 et 350°C, elle se traduit par deux pics exothermiques en ATD. A 700°C le résidu de calcination est constitué de deux phases : l'oxyde d'uranium et de potassium $K_2U_2O_7$ et le carbonate de potassium K_2CO_3 .

Les résidus d'ATG ont été analysés par diffraction X à l'aide d'une chambre de Guinier De Wolff. Cette chambre utilise un rayonnement issu d'une anticathode de cuivre rendu monochromatique par diffraction sur une lame courbe de quartz ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, moyenne pondérée des longueurs d'onde $\lambda_{CuK\alpha_1}$ et $\lambda_{CuK\alpha_2}$).

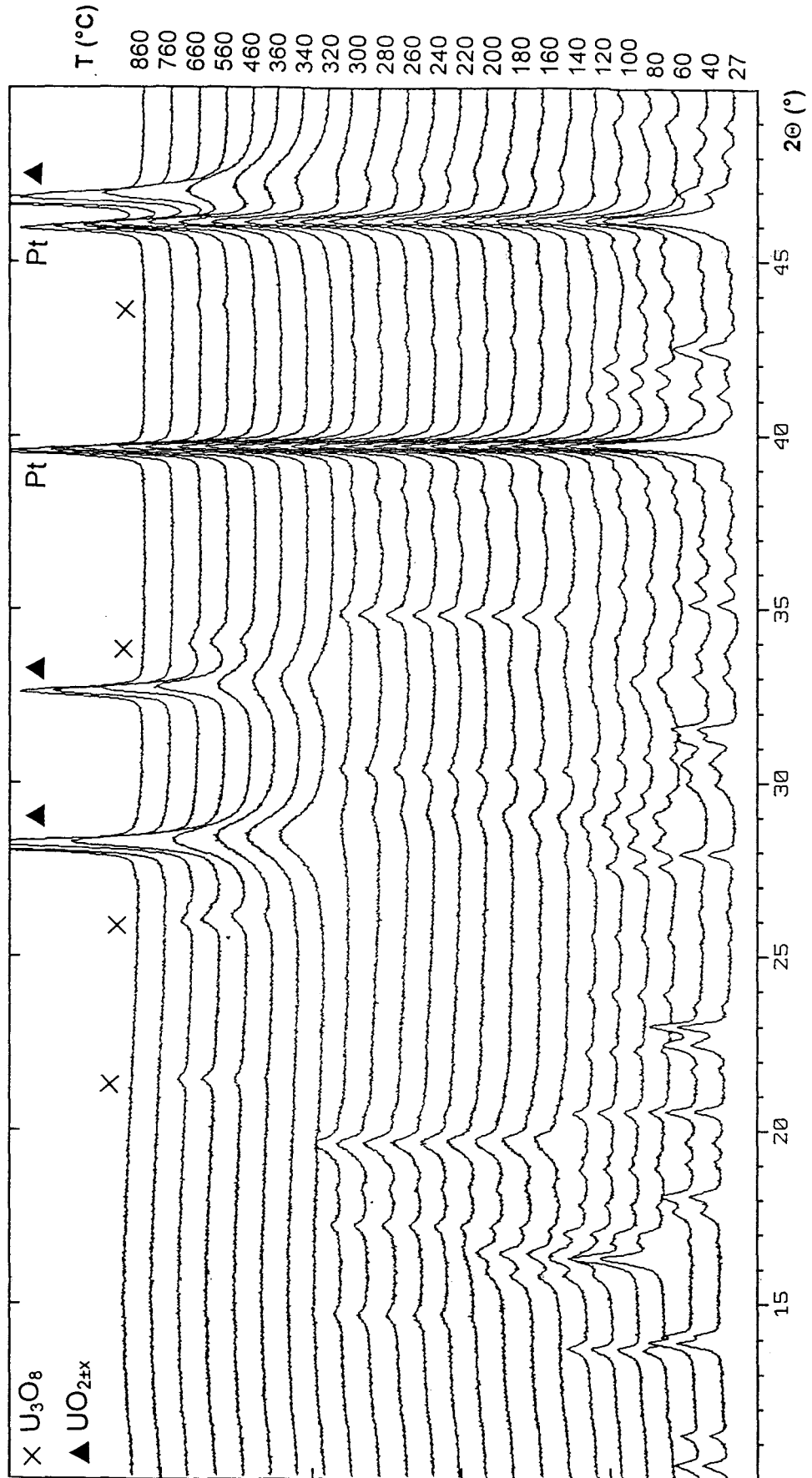


Figure III. 11 : Thermodiffractogrammes d'un coprécipité U^{IV}-U^{VI} sous azote.

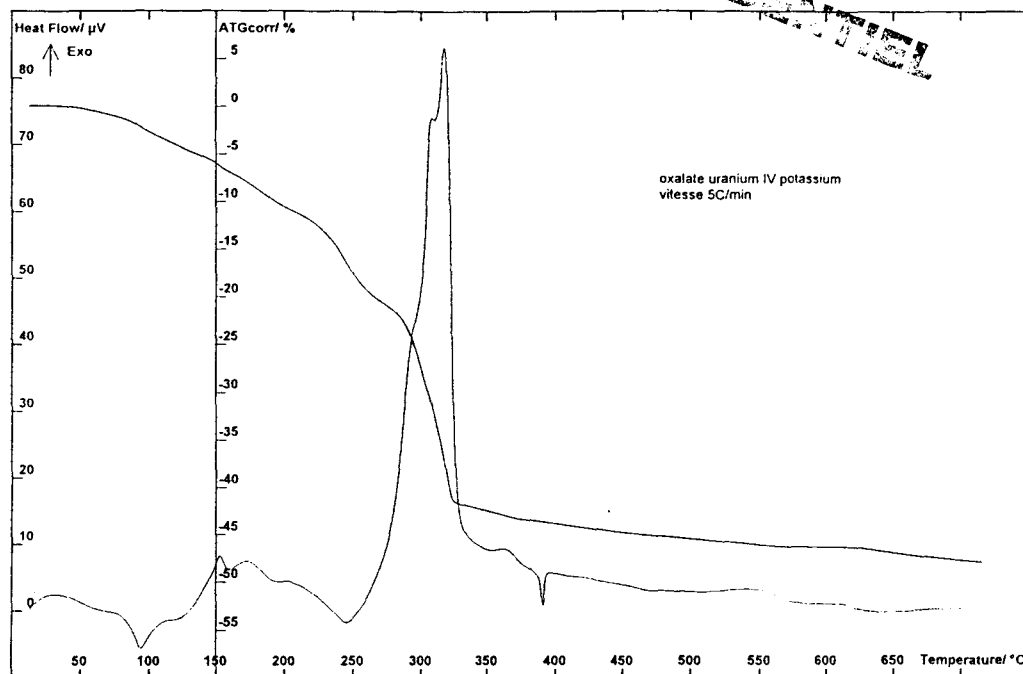
CONFIDENTIEL

Figure III. 12 : Analyses thermiques (ATG et ATD) sous air de l'oxalate double uranium IV - potassium ,

Cette méthode d'impression sur film permet d'obtenir rapidement un cliché du produit en n'utilisant pour cela que très peu de poudre.

Une étude, à plus haute température, a permis de mettre en évidence le pic endothermique de dégradation du carbonate de potassium à 710°C.

Le diffractogramme, (figure III. 13a) réalisé sur un échantillon de poudre calcinée au four à 800°C, a permis de mettre en évidence deux composés : l'oxyde de potassium et d'uranium $K_2U_2O_7$ et un carbonate de potassium et d'uranyle $K_4UO_2(CO_3)_3$. Le mélange a ensuite été porté à 980°C. La figure III. 13b permet d'identifier deux oxydes doubles : $K_2U_2O_7$ et K_2UO_4 .

Awasthi *et al* [87] ont étudié la décomposition de l'oxalate $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ (§ I. 3. F. 1. a.). Ils observent également la formation du carbonate de potassium. En effet, l'oxalate se décompose en passant à 400°C par un mélange de $2K_2CO_3$ et de U_3O_8 . Une partie du carbonate de potassium réagit avec l'oxyde d'uranium pour former, à 700°C, l'uranate de potassium K_2UO_4 . Ils obtiennent K_2UO_4 pur à 900°C après dégradation du carbonate signalé par un pic endothermique aux alentours de 850°C.

Chadha *et al* [121] ont réalisé la calcination de l'oxalate $KCeU(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$ (§ I. 3. F. 3. c.). En fin d'analyse ils obtiennent à 900°C un mélange de $K_2U_2O_7$ et d'oxyde mixte $(Ce, U)O_{2\pm x}$.

CONFIDENTIEL

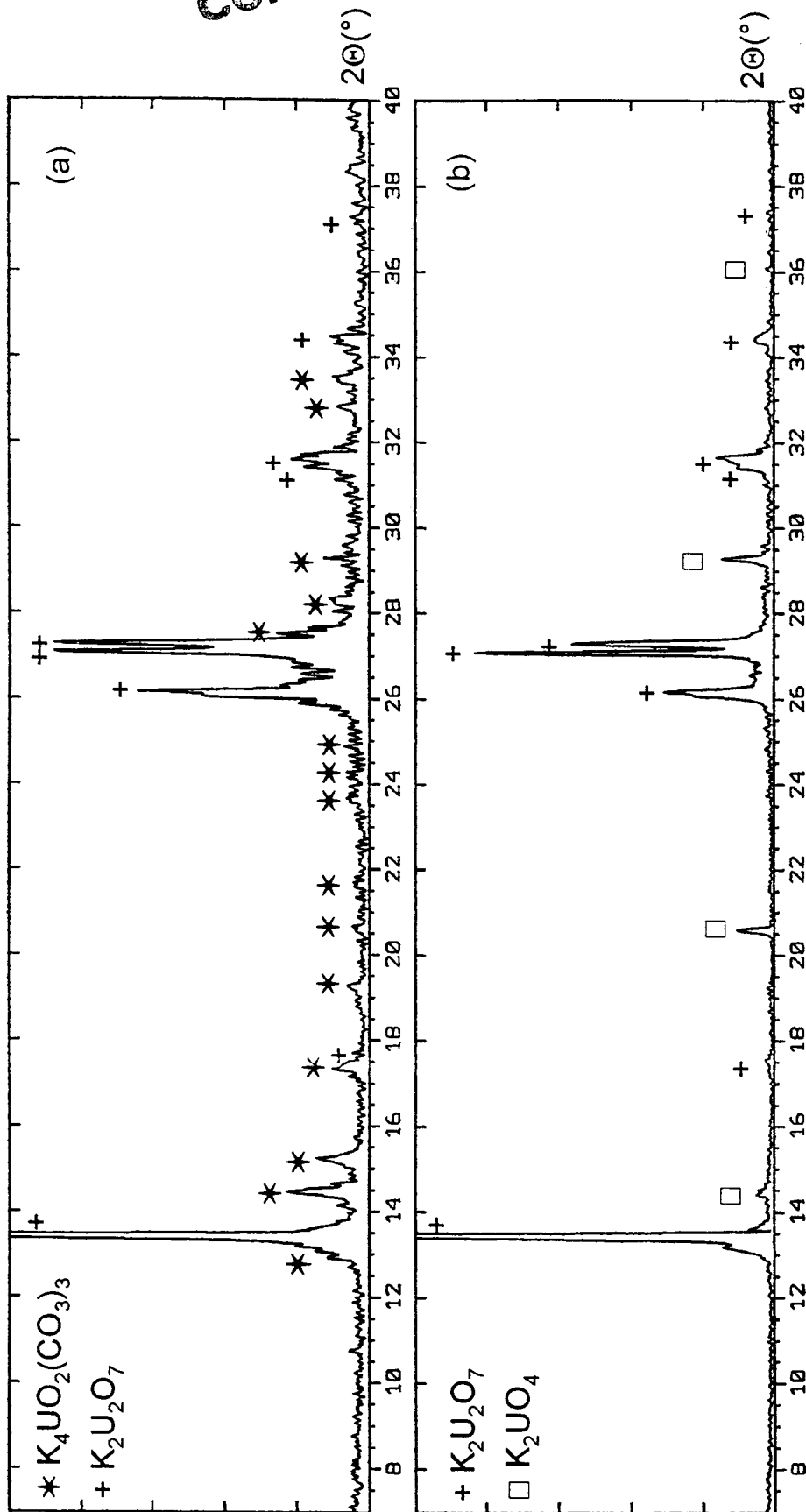


Figure III. 13 : Diffractogrammes des résidus de calcination sous air du composé uranium IV - potassium à 800°C (a) et à 980°C (b).

CONFIDENTIEL**III. 2. C. Composés à l'hydrazine**

Les deux oxalates doubles mis en évidence lors des essais uranium IV - uranium VI avec l'oxalate d'hydrazine (§ II. 1. B. 2.) ont été analysés par ATG et ATD sous air.

➤ uranium VI

La perte d'eau commence dès le chauffage, elle se termine à 225°C (figure III. 14). Deux pics endothermiques sont observés en ATD, la déshydratation se fait en deux étapes. Le premier saut correspond au départ de trois molécules d'eau par uranium et le second à 1,5H₂O. Le pic exothermique entre 250 et 300°C est attribuable au départ d'hydrazine d'après la comparaison effectuée avec les ATD réalisées par Bezdenezhnykh *et al* [118] sur les oxalates de cérium III et d'hydrazine (§ I. 3. F. 3. B.).

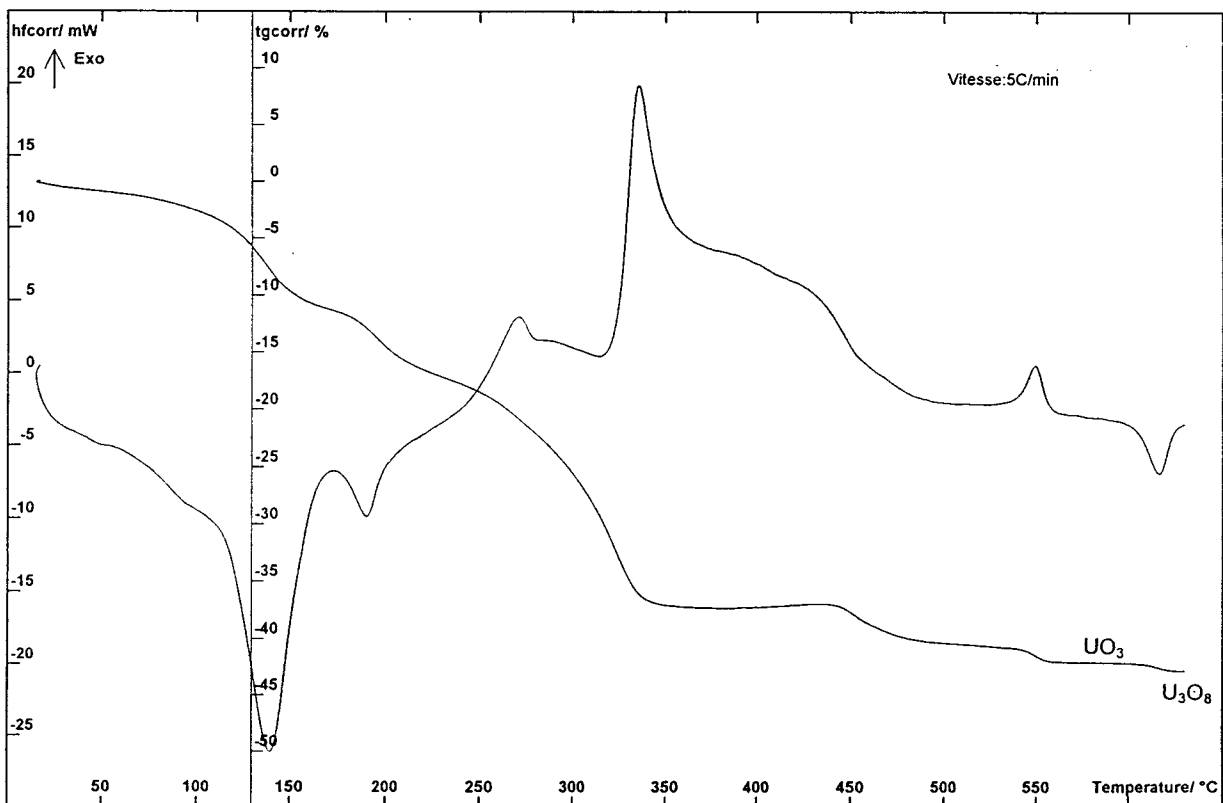


Figure III. 14 : Analyses thermiques (ATG et ATD) sous air du composé uranium VI - hydrazine

Vers 320°C a lieu la décomposition des oxalates. D'après les études réalisées sur les oxalates doubles d'uranium IV, il semble que la dégradation des oxalates passe par la formation d'un carbonate.

Le pic exothermique observé vers 550°C traduit la formation de l'oxyde d'uranium αUO_3 mis en évidence par diffraction X à 575°C. La réduction de cet oxyde en U_3O_8 a lieu aux alentours de 600°C (pic endothermique).

➤ uranium IV

La déshydratation de ce composé commence dès le chauffage. Deux pics endothermiques sont observés entre 25 et 200°C (figure III. 15).

La dégradation des oxalates s'effectue entre 225 et 350°C, deux pics exothermiques apparaissent dans cette gamme de température. Il semble que la décomposition des oxalates passe par la formation d'un carbonate comme pour le composé précédant (U^{VI} - hydrazine). A 700°C, l'oxyde formé est U_3O_8 .

A partir de la masse de produit initiale et de la masse d'oxyde en fin d'expérience, la masse molaire de l'oxalate double d'uranium IV et d'hydrazine a été évaluée. Elle est de 577g/mol en considérant un uranium par formule. En partant de cette hypothèse, il est possible d'évaluer le nombre de molécules d'eau évaporées à 225°C, il est de 6.

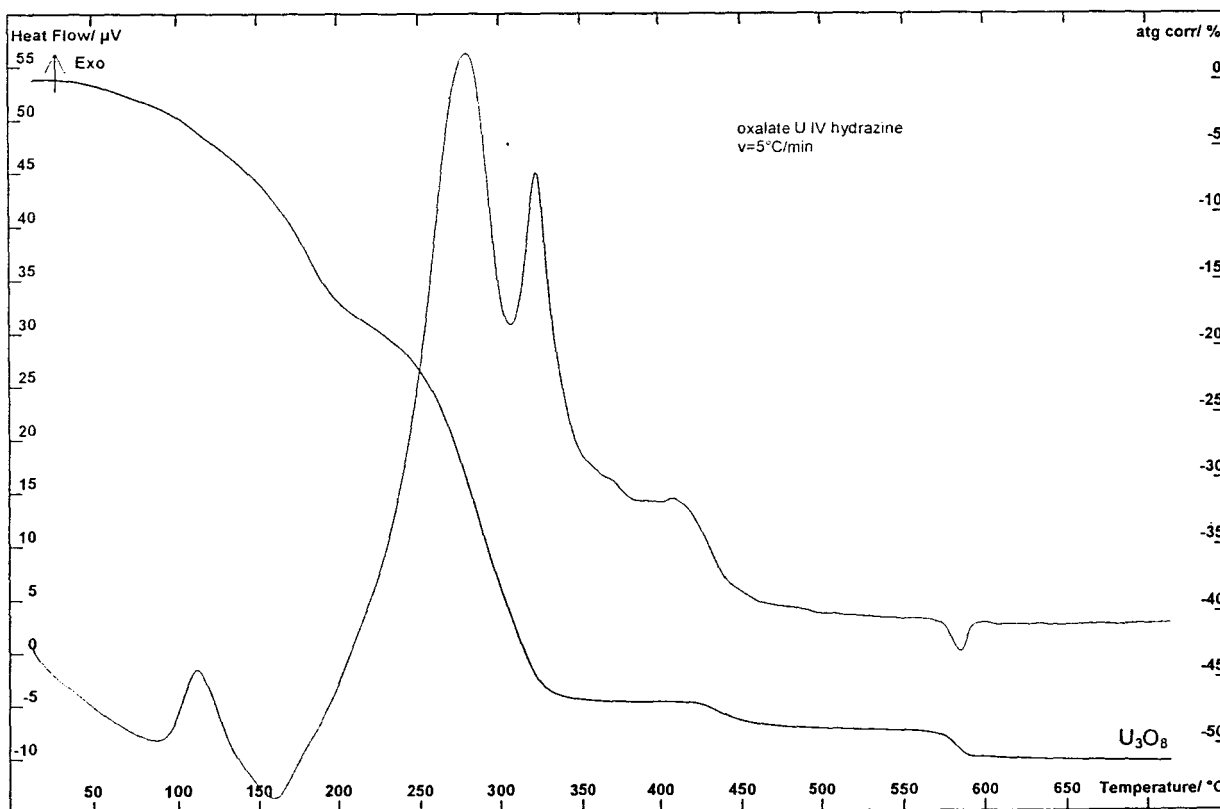


Figure III. 15 : Analyses thermiques (ATG et ATD) sous air du composé uranium IV - hydrazine,

III. 3. Système Uranium IV - Plutonium III simulé par Uranium IV - Cérium III

III. 3. A. L'oxalate double UCe

III. 3. A. 1. Sous air

- ATG-ATD

Les analyses thermiques ont été effectuées sur une vingtaine de milligrammes de poudre (figure III. 16). L'échantillon a été chauffé à 5°C/min jusqu'à 800°C.

La déshydratation commence dès le chauffage, elle est caractérisée par deux pics endothermiques, difficilement discernables en ATD, entre 50 et 175°C. Une analyse enthalpique différentielle (AED) a été entreprise sous azote jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min afin de mieux visualiser ces phénomènes endothermiques (figure III. 17). Deux pics bien définis sont observés entre 125 et 240°C. Il semble donc que la déshydratation se fasse en deux étapes bien qu'aucun palier net ne soit discernable en ATG.

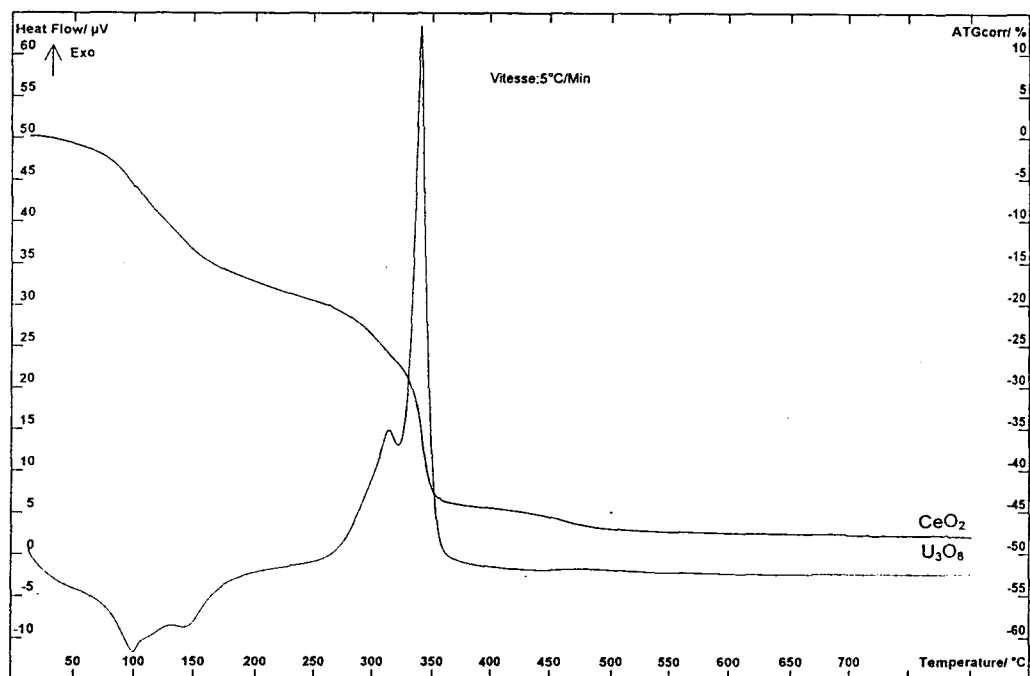


Figure III. 16 : Analyses thermiques (ATG et ATD) sous air de l'oxalate double UCe.

La dégradation des oxalates s'effectue entre 250 et 375°C (deux pics exothermiques). La poudre, obtenue entre 375 et 450°C, produit un dégagement gazeux lorsqu'elle est mélangée à de l'acide dilué ce qui met en évidence la présence d'un carbonate au sein de ce résidu. L'obtention d'un tel carbonate a été

CONFIDENTIEL

observé par Singh Mudher *et al* [122] lors de la dégradation, sous air, de $\text{NH}_4\text{UCe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

A 800°C les oxydes issus de la calcination sont U_3O_8 et CeO_2 .

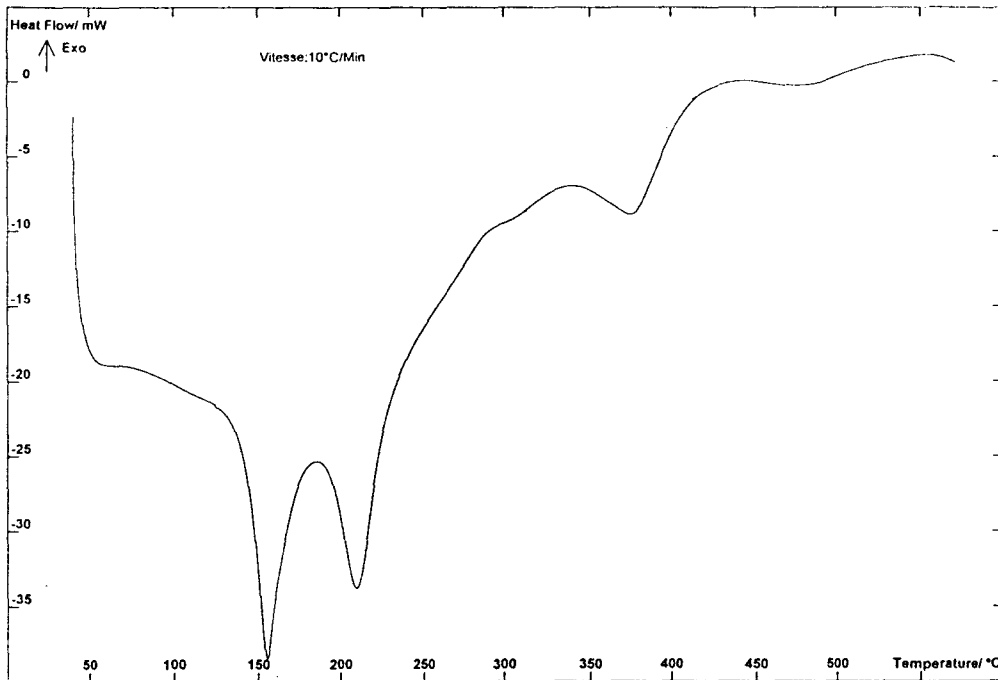


Figure III. 17 : Analyse enthalpique différentielle sous azote de l'oxalate double UCe .

- Diffraction en fonction de la température

Un échantillon d'oxalate double a été analysé par diffraction à différentes températures (figure III. 18). L'oxalate a été chauffé jusqu'à 150°C à la vitesse de 6°C/min. Les diffractogrammes ont été enregistrés tous les 10°C.

Entre 50°C et 60°C le diagramme de diffraction X a subit une nette évolution qui correspond à l'obtention d'un hydrate intermédiaire. Ce résultat confirme celui observé en AED. A 150°C seules les raies les plus intenses de l'oxalate sont encore présentes.

Lors d'une seconde analyse (figure III. 19), un échantillon d'oxalate UCe a été chauffé jusqu'à 800°C à 6°C/min.

A 100°C l'oxalate moins hydraté est présent. Entre 200 et 300°C le produit est amorphe. Dès 400°C apparaissent les raies d'une phase fluorine. C'est à 600°C que l'oxyde d'uranium U_3O_8 est observable. A 800°C le résidu de calcination est un mélange de U_3O_8 et de CeO_2 .

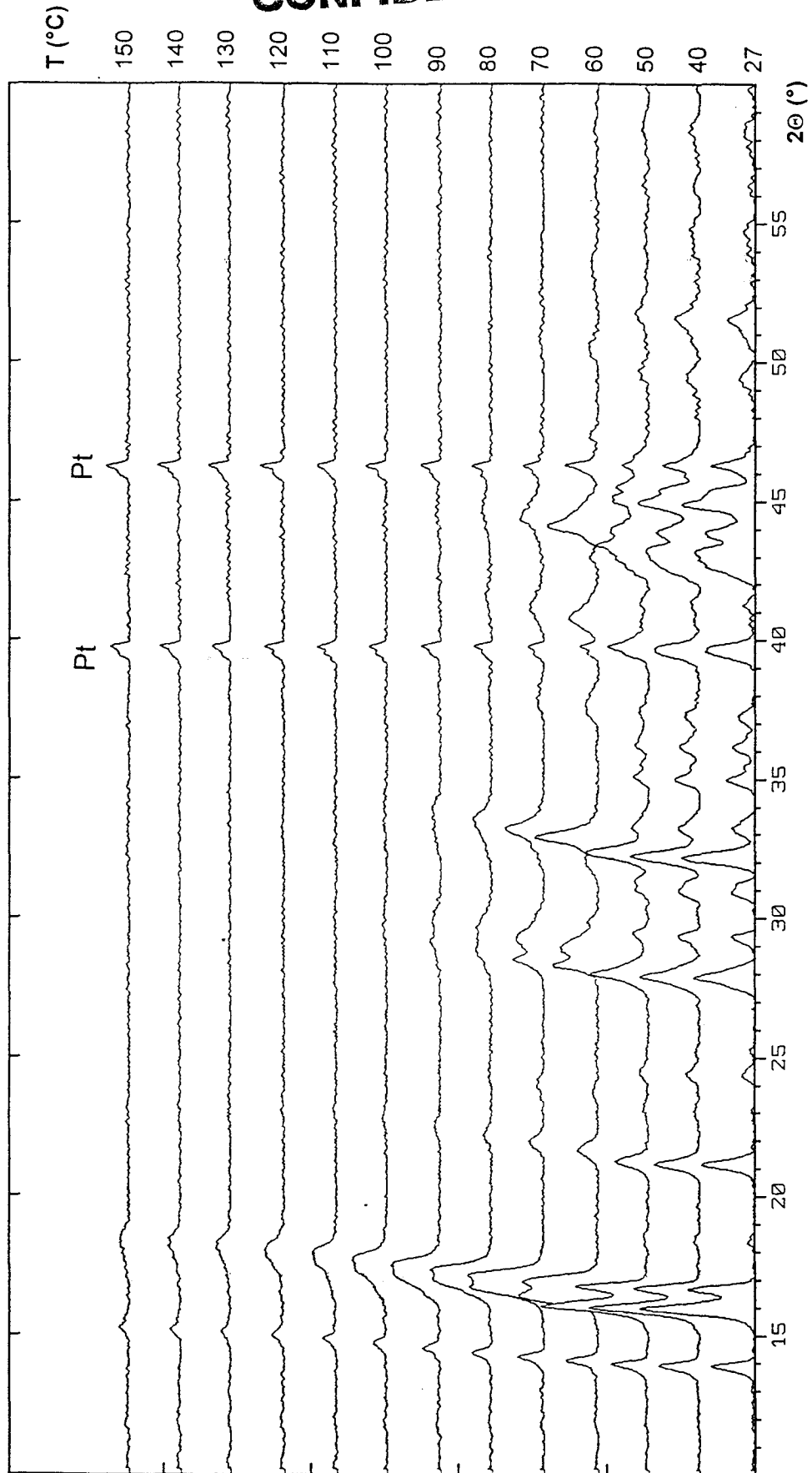


Figure III. 18 : Thermodiffractogrammes de l'oxalate double UCe sous air jusqu'à 150°C .

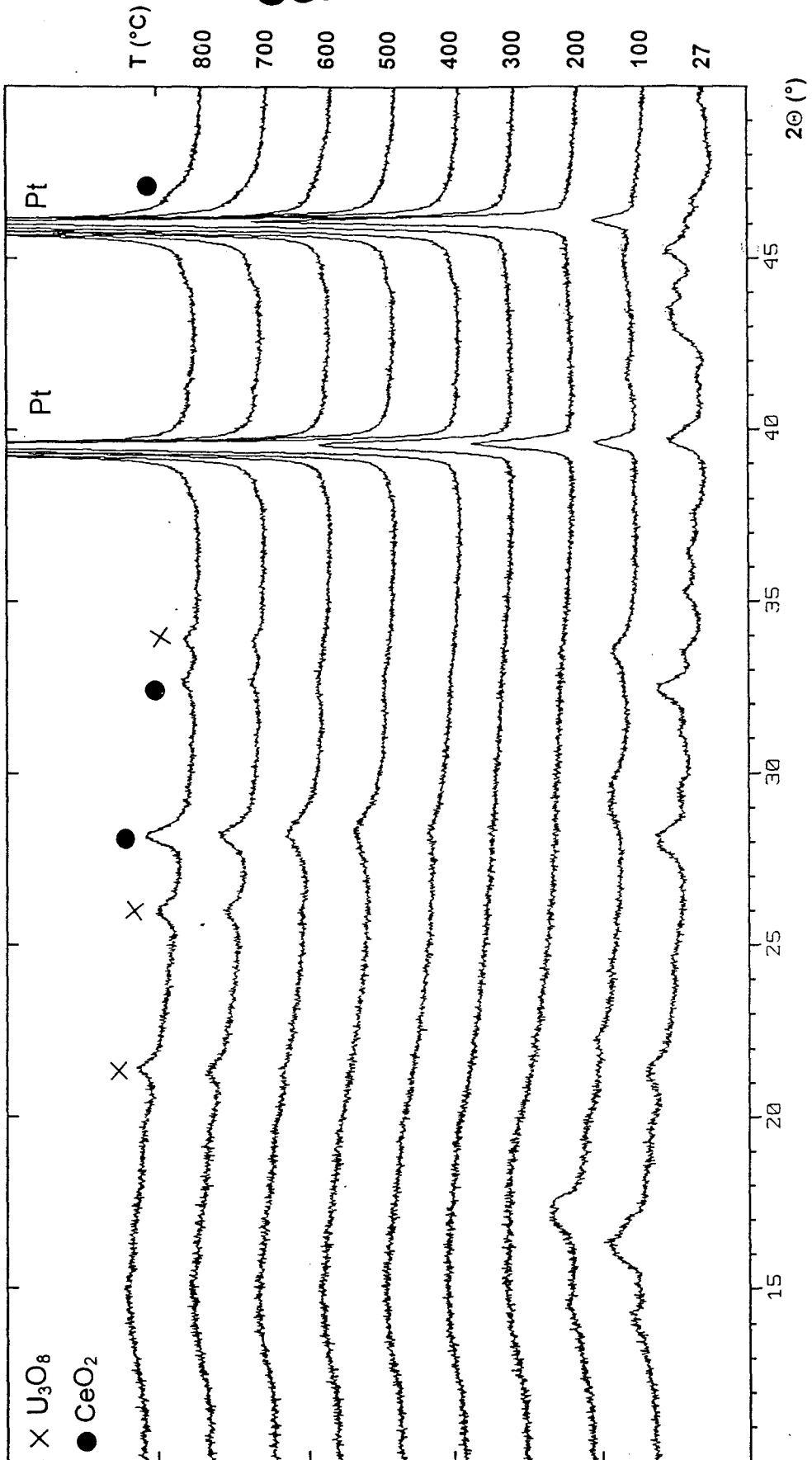


Figure III. 19 : Thermodiffractogrammes de l'oxalate double UCe sous air jusqu'à 800°C.

CONFIDENTIAL

III. 3. A. 2. Sous azote

Les analyses sous azote ont été réalisées par diffraction X en fonction de la température.

L'oxalate double UCe a été calciné dans les mêmes conditions que les oxalates simples d'uranium IV et de cérium III.

A 100°C, l'oxalate s'est partiellement déshydraté. Dès 500°C les raies d'une phase fluorine (Ce_{0,5}U_{0,5}O₂) apparaissent.

L'oxalate double ne réagit pas comme le mélange des oxalates simples : son comportement sous azote et sous air est différent (figure III. 20). L'oxyde U₃O₈ ne se forme jamais sous N₂ aux températures étudiées.

III. 3. B. Mélanges d'oxalates sous azote

III. 3. B. 1. Un mélange d'oxalates simples

Un mélange des oxalates simples dans le rapport U^{IV}:Ce^{III}=1:1 a été réalisé afin d'étudier son comportement sous azote lors du chauffage (figure III. 21).

La déshydratation de l'oxalate d'uranium IV est observée avec la formation du dihydrate à 100°C, du monohydrate à 200°C et de U(C₂O₄)₂ à 300°C. L'oxalate de cérium III diffractant moins, sa dégradation est moins visible. A 500°C, l'oxyde d'uranium U₃O₈ et une phase fluorine apparaissent conjointement.

L'intensité des raies de la phase fluorine diminue à 600°C alors que celles de U₃O₈ augmentent. Ceci peut s'expliquer par la composition de la phase fluorine. En effet, cette phase doit être constituée, à 500°C, d'un mélange des deux oxydes CeO₂ et UO_{2+x} qui, au cours du chauffage, s'oxyde en U₃O₈ comme il a été observé entre 400 et 500°C pour l'oxalate d'uranium IV sous N₂ (§ III. 1. B. 1.). A 800°C le résidu est constitué d'un mélange d'oxydes : CeO₂ et U₃O₈.

III. 3. B. 2. Mélanges : oxalate simple - oxalate double UCe

Une étude sur la calcination des poudres contenant à la fois l'oxalate double et un des oxalates simples, a été entreprise. En effet, lors des précipitations, nous avons vu, qu'en dehors du domaine défini au chapitre II (§ II. 2. C.), il pouvait se former l'un des oxalates simples en même temps que l'oxalate double.

Le précipité, obtenu lors de la synthèse en continu avec un excès d'oxalate de 0,2mol/L et une acidité de 4mol/L, a été calciné sous azote de la même manière que

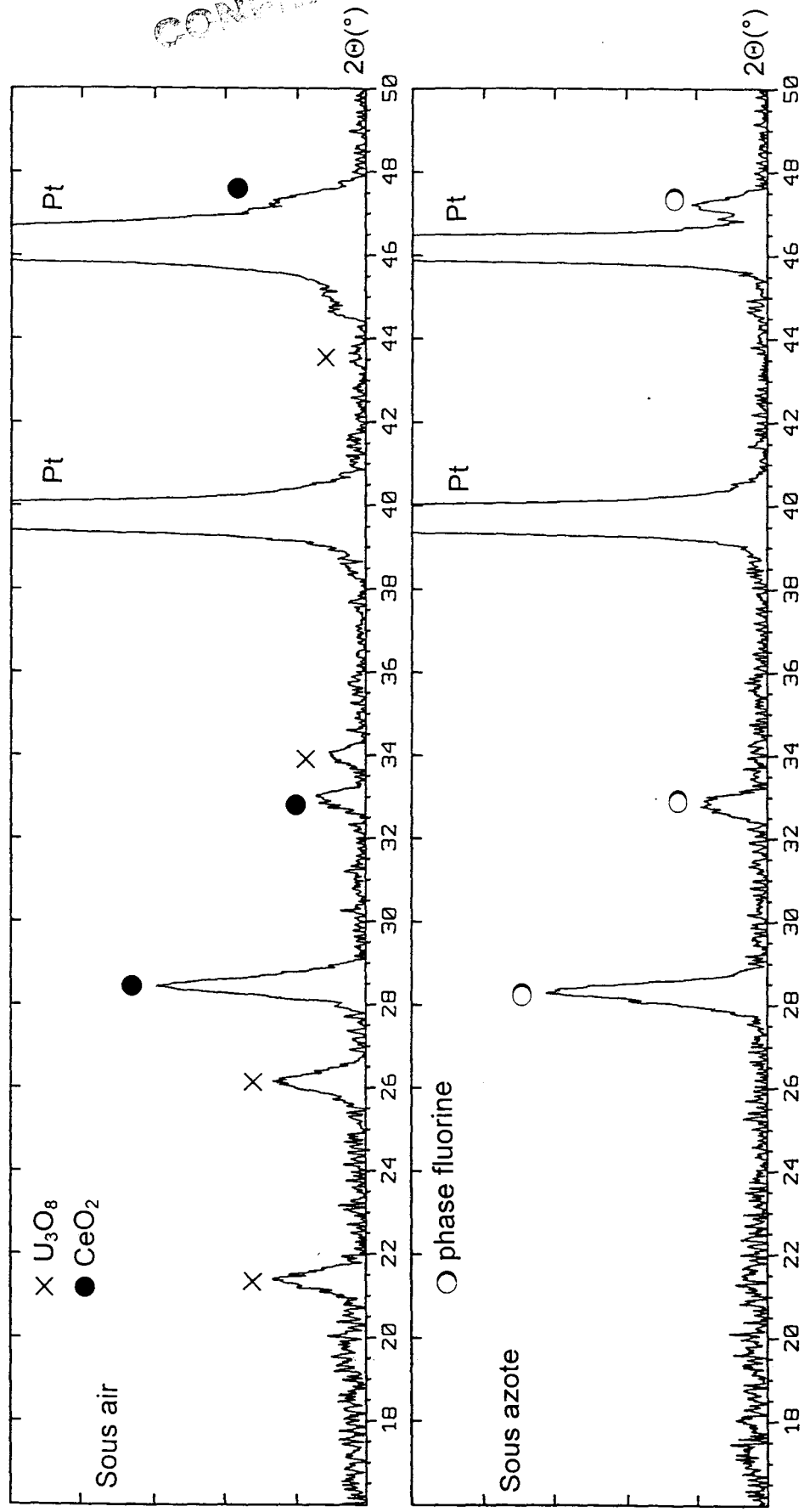


Figure III. 20 : Diffractogrammes du résidu de calcination de l'oxalate double UCe sous air et sous azote.

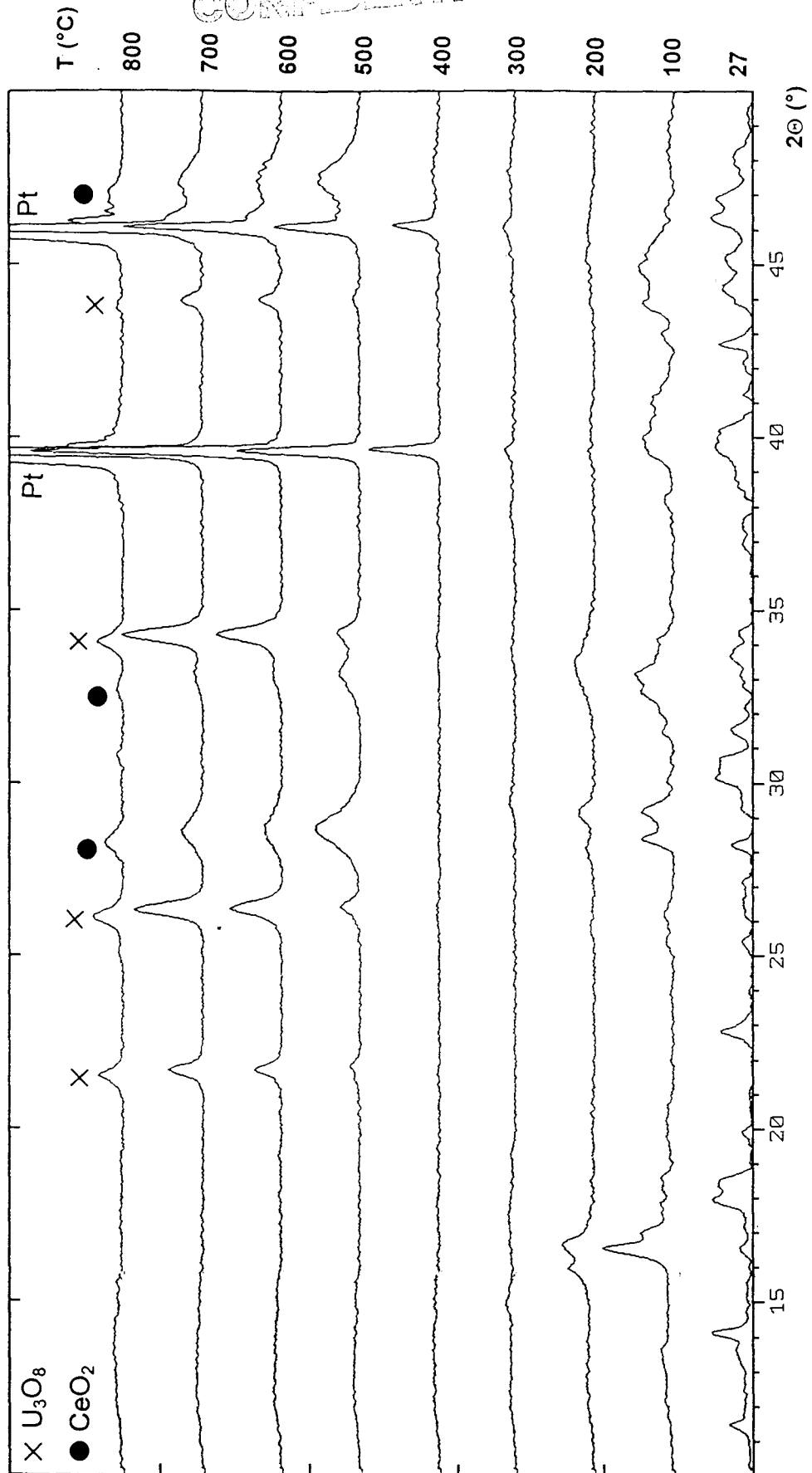


Figure III. 21 : Thermodiffractogrammes sous azote du mélange des oxalates simples U^{IV}-Ce^{III}.

l'oxalate double UCe. Seule une phase de type fluorine a été obtenue à 800°C (figure III. 22).

L'oxalate d'uranium IV, contenu dans le précipité en faible quantité, n'interfère pas lors de la calcination (formation de l'oxyde U₃O₈ non visible).

Afin d'approfondir cette étude, des mélanges d'oxalates simples et d'oxalates doubles ont été réalisés par broyage puis calcinés sous azote (tableau III. 1).

Tableau III. 1 : Composition (% molaire) des différents mélanges réalisés.

oxalate double UCe(C ₂ O ₄) _{3,5} , ~10,3H ₂ O	50	50	60	60	75	75
oxalate de cérium III ½ (Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , 10H ₂ O)	50	-	40	-	25	-
oxalate d'uranium IV U(C ₂ O ₄) ₂ , 6H ₂ O	-	50	-	40	-	25

Les diffractogrammes à 800°C pour les mélanges comportant de l'oxalate de cérium III sont reportés sur la figure III. 23.

Les largeurs, et même les positions, des raies de la phase fluorine évoluent d'un diffractogramme à l'autre.

Les données du tableau III. 2 proviennent de l'analyse des pics à 2θ ≈ 28 et 33° correspondant aux indices h k l = 111 et 200 d'une phase de type fluorine de paramètre a ≈ 5,4Å.

Tableau III. 2 : Etude des phases de type fluorine obtenues après calcination des oxalates sous azote.

produits de départ	h k l = 111		h k l = 200	
	largeur (°)	2θ (°)	largeur (°)	2θ (°)
oxalate double UCe	0,53(2)	28,28(2)	0,63(2)	32,81(2)
75% oxalate UCe - 25% oxalate Ce ^{III}	0,36(2)	28,45(2)	0,26(2)	32,99(2)
60% oxalate UCe - 40% oxalate Ce ^{III}	0,74(2)	28,49(2)	0,64(2)	33,04(2)
50% oxalate UCe - 50% oxalate Ce ^{III}	0,74(2)	28,44(2)	0,83(2)	33,09(2)
oxalate Ce ^{III}	0,57(2)	28,43(2)	0,39(2)	33,06(2)

L'évolution de la position de la réflexion h k l=200 est représentée sur la figure III. 24.

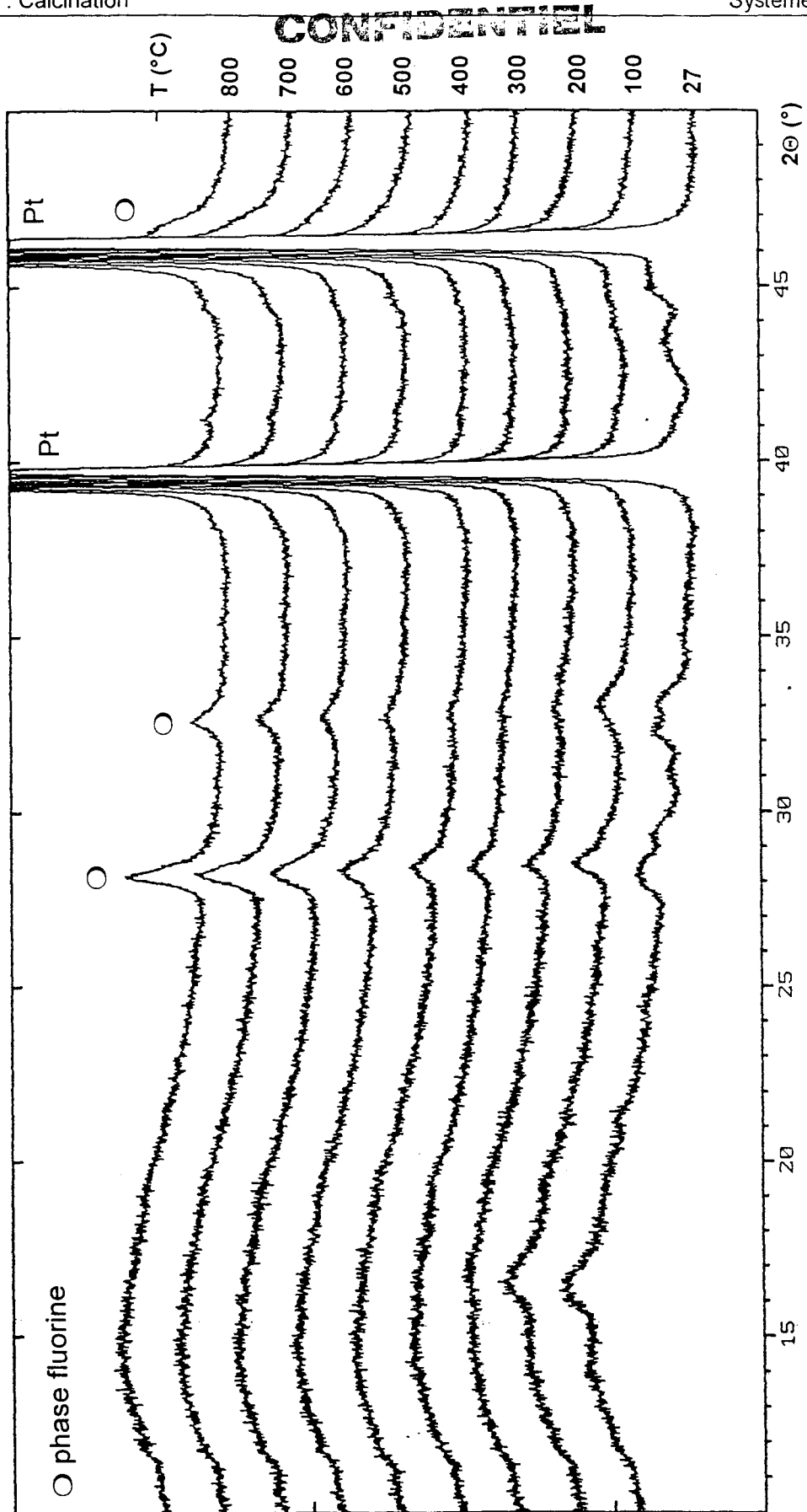


Figure III. 22 : Thermodiffractogrammes sous azote du mélange obtenu par synthèse en continu.

CONFIDENTIEL

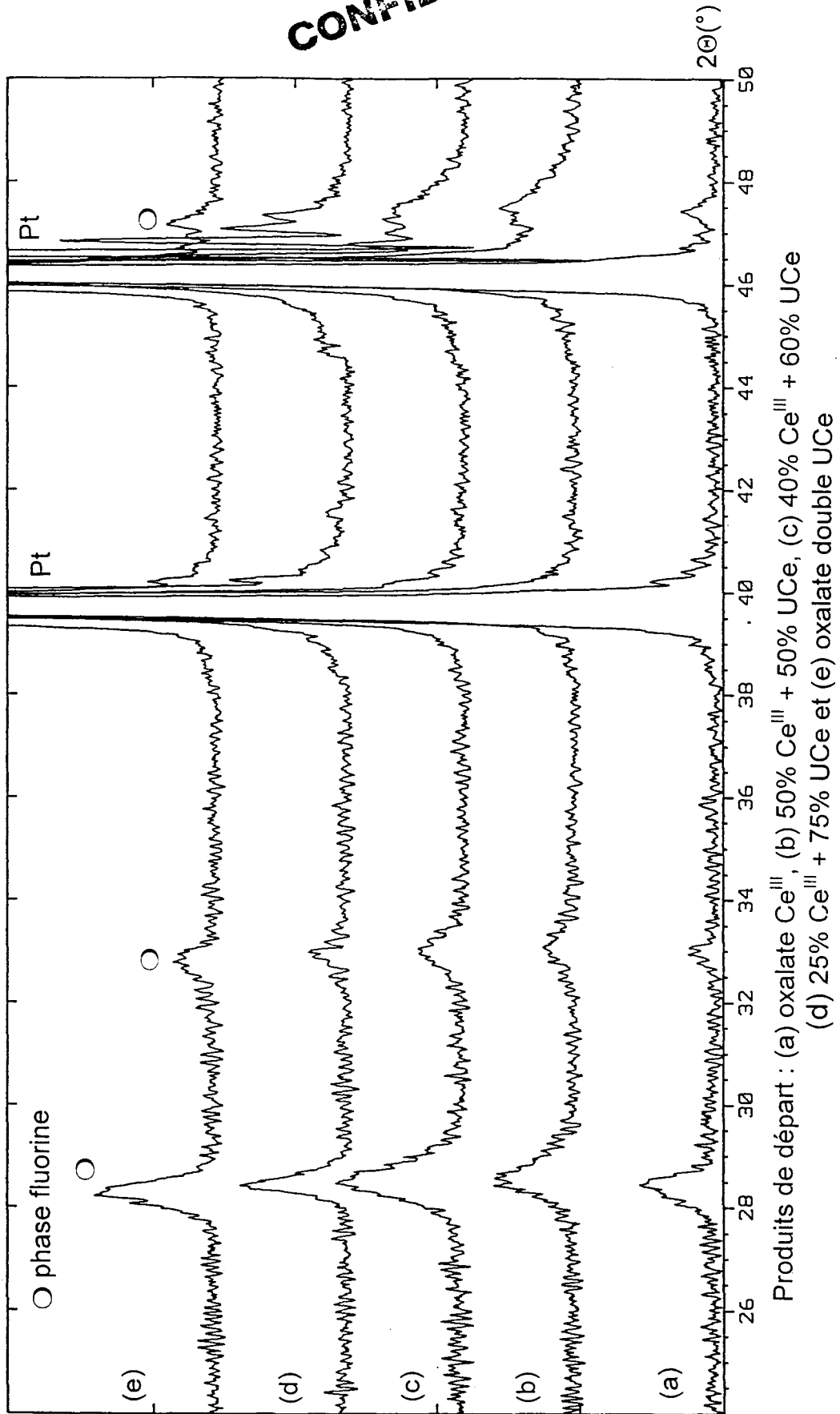


Figure III. 23 : Diffractogrammes des oxydes issus de la calcination sous N₂ des mélanges : oxalate double UCe - oxalate Ce^{III}.

CONFIDENTIAL

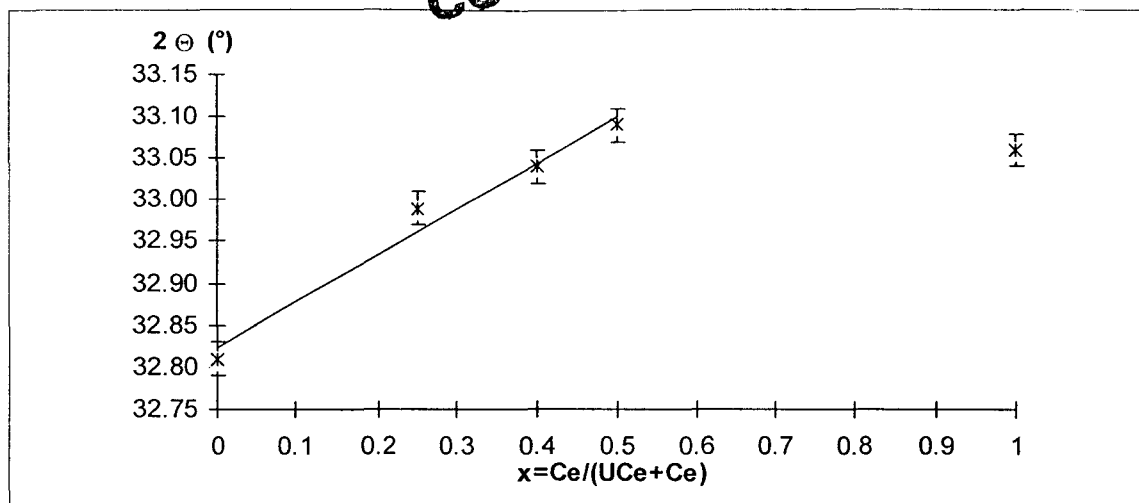


Figure III. 24 : Evolution de la position (2θ) de la raie 200 en fonction de x pour les phases fluorines issues de la calcination des mélanges d'oxalates.

Dans la littérature, de nombreux oxydes mixtes (Ce_x, U_{1-x})O_{2±y} sont reportés. Afin de comparer les phases fluorines issues de la calcination des mélanges d'oxalates (tableau III. 1), une étude des oxydes (Ce_x, U_{1-x})O₂ a été réalisée.

La figure III. 25 représente l'évolution de la maille de la phase fluorine en fonction de la composition de celle-ci. Le paramètre a diminue linéairement lors de l'introduction de cérium, il passe de 5,469(1)Å pour l'oxyde d'uranium UO₂ [175] à 5,4113(1)Å [176] pour l'oxyde de cérium CeO₂.

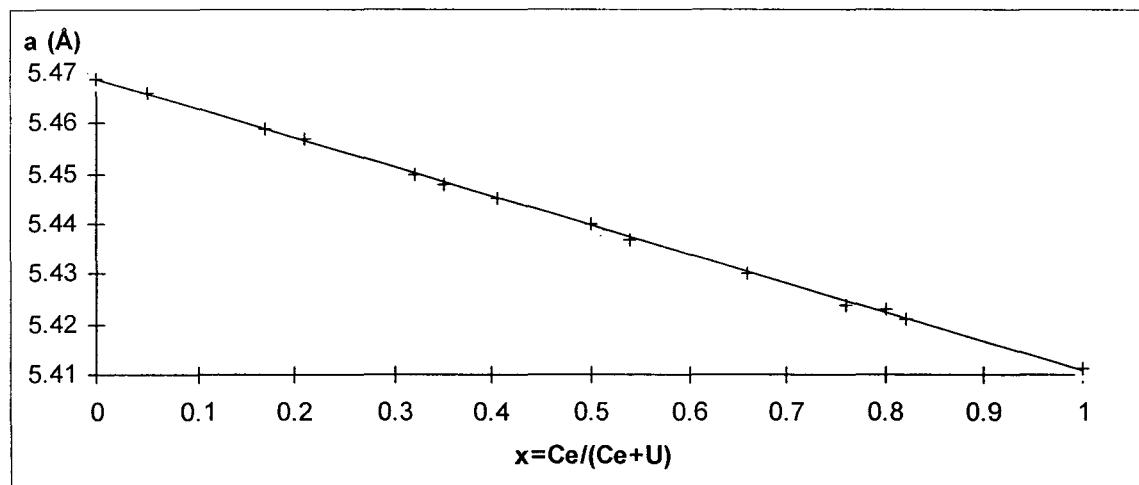


Figure III. 25 : Evolution du paramètre a en fonction de x dans (Ce_x, U_{1-x})O₂.

L'évolution de ce paramètre entraîne un déplacement des raies de diffraction X. La raie 200 (figure III. 26) se déplace vers les grands angles avec l'augmentation

du rapport $x = \frac{Ce^{IV}}{Ce^{IV} + U^{IV}}$.

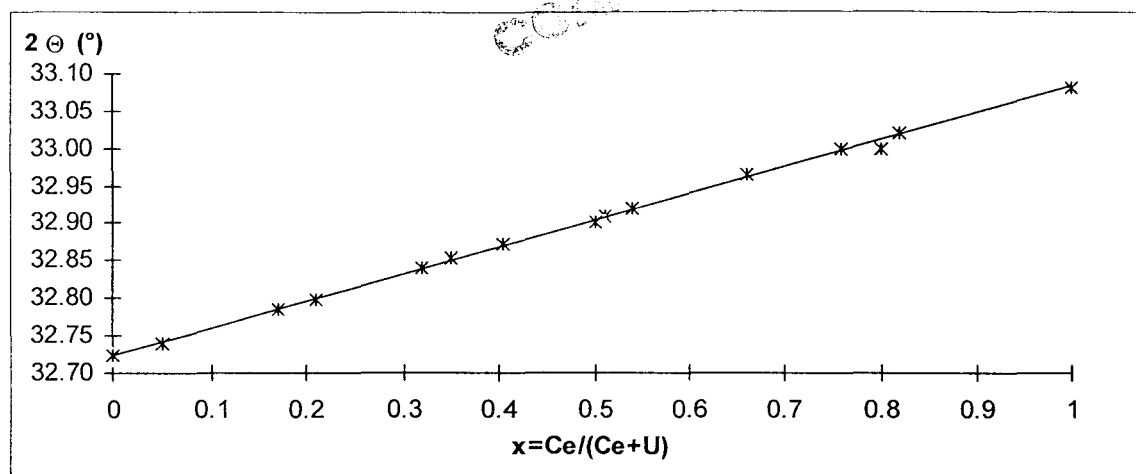


Figure III. 26 : Evolution de la position (2θ) de la raie 200 en fonction de x dans $(\text{Ce}_x\text{U}_{1-x})\text{O}_2$.

L'analyse des figures III. 24 et III. 26 semble confirmer que les oxydes obtenus lors de la calcination des mélanges (oxalate UCe - oxalate Ce^{III}) sont plus riches en cérium que la phase fluorine obtenue pour l'oxalate double UCe.

En ce qui concerne les mélanges avec l'oxalate d'uranium IV, les diagrammes de diffraction X à 800°C (figure III. 27) montrent la présence de l'oxyde U₃O₈ pour 40 et 50% (tableau III. 1). Il semble donc que la calcination sous azote de mélanges d'oxalates contenant moins de 25% d'oxalate U(C₂O₄)₂·6H₂O aboutisse à une phase unique de type fluorine.

Conclusion

Lors de la précipitation de l'oxalate double UCe, les oxalates simples présents à l'état de trace, synthèses en limite du domaine de formation de l'oxalate double pur, n'interféreront pas lors de l'étape de conversion de l'oxalate en oxyde mixte (une seule phase fluorine). Seule une légère modification de la composition des oxydes mixtes semble se produire. Ces résultats sont très encourageants et semblent indiquer que le but proposé est effectivement atteint, au moins dans le cas de U^{IV} Ce^{III}. En effet, la calcination sous azote conduit à une phase fluorine (U, Ce)O₂ en partant d'un oxalate double UCe. Ce phénomène paraît logique car, partant d'un état où les ions métalliques sont intimement mélangés à l'échelle nanométrique, la démixtion en deux oxydes CeO₂ et U₃O₈ suppose une migration de ces ions métalliques à basse température. De plus, la présence d'oxalates simples en faible quantité (moins de 20%) n'interfère pas avec la formation de (U, Ce)O₂. Ceci rend moins critique les conditions de précipitation.

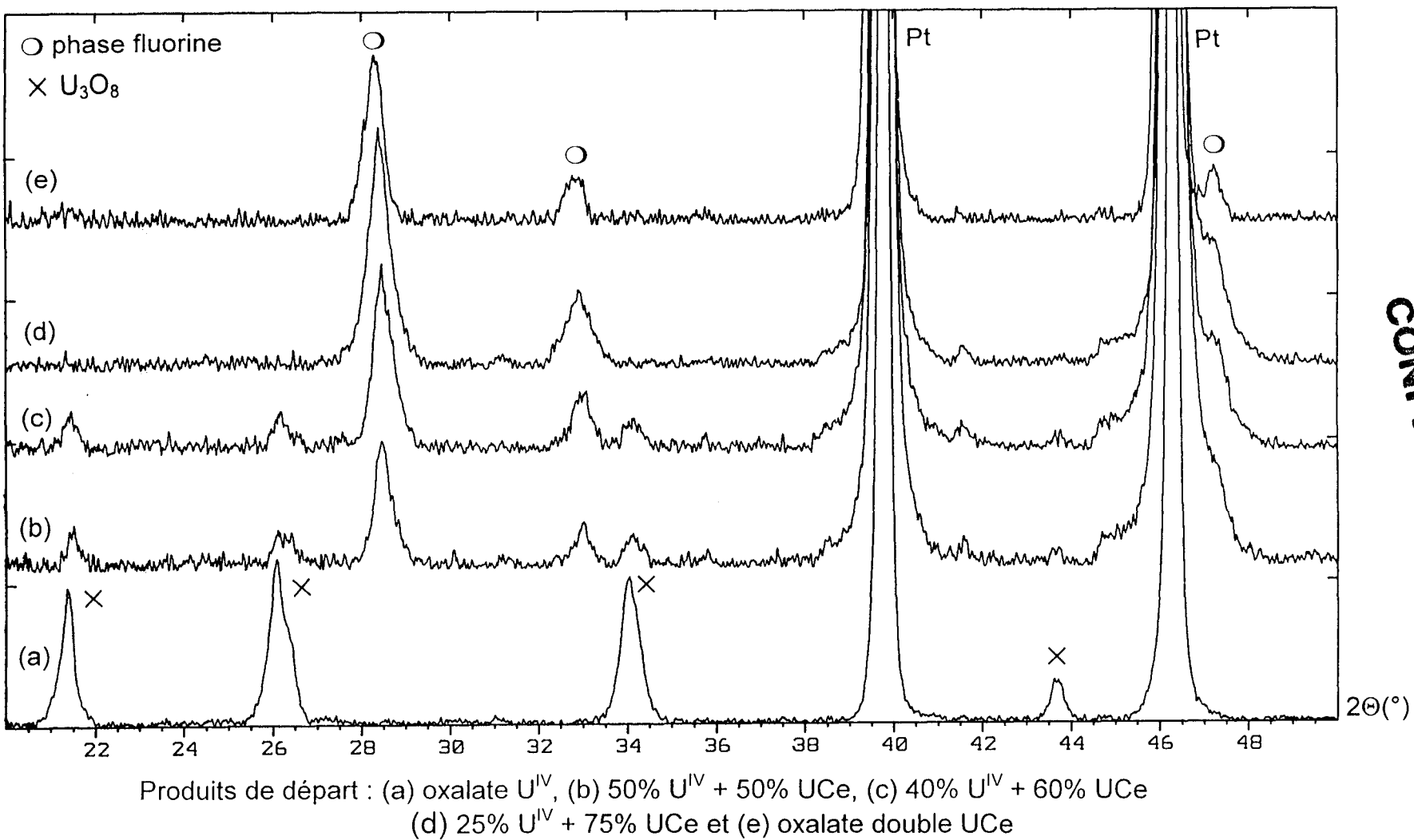


Figure III. 27 : Diffractogrammes des oxydes issus de la calcination sous N_2 des mélanges : oxalate double UCe - oxalate U^{IV} .

III. 4. Système : Uranium IV - Lanthanides III

Pour l'ensemble des lanthanides étudiés pour les essais (U^{IV}+M^{III}) deux comportements distincts ont été mis en évidence.

Pour la première série, du lanthane au samarium, la présence d'oxalate double similaire à UCe, ULn(C₂O₄)_{3,5}, nH₂O, a été observée. Cependant ces oxalates n'ont pas tous pu être obtenus purs, les oxalates simples d'uranium et de lanthanide ont souvent précipité conjointement.

La seconde série, de l'euporium au lutécium, a permis de mettre en évidence un oxalate double dont le diffractogramme est différent de l'oxalate double UCe.

Les analyses sous air et sous azote ont été réalisées par diffraction X en fonction de la température.

III. 4. A. Première série de lanthanides : La, Ce, Pr, Nd et Sm.

Les résultats figurent dans le tableau III. 3.

Tableau III. 3 : oxydes issus de la calcination des oxalates uranium IV - lanthanides III.

	lanthane	cérium	praséodyme	néodyme	samarium
sous air	phase fluorine	phase fluorine + U ₃ O ₈	phase fluorine + U ₃ O ₈	phase fluorine + U ₃ O ₈	phase fluorine + U ₃ O ₈
sous azote	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine

Dans la littérature de nombreuses phases (Ln_x, U_{1-x})O_{2±y} sont reportées. Les paramètres de maille varient, pour la première série de lanthanide, entre 5,389Å pour le samarium et 5,557Å pour le lanthane.

CONFIDENTIAL

III. 4. B. Seconde série de lanthanides : Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb et Lu.

Les résultats figurent dans le tableau III. 4.

Tableau III. 4 : oxydes issus de la calcination des oxalates uranium IV - lanthanides III.

	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	erbium	ytterbium	lutécium
sous air	phase fluorine + U ₃ O ₈	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine + U ₃ O ₈	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine + U ₃ O ₈
sous azote	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine	phase fluorine + U ₃ O ₈

III. 5. Système : Uranium IV - Plutonium III

III. 5. A. Sous air

Le précipité, constitué de trois oxalates (oxalate de plutonium III, oxalate d'uranium IV et oxalate double UPu), a été calciné sous air.

Les analyses thermiques ont été réalisées sur 37,7mg de poudre (figure III. 28). Bien que les mesures aient été effectuées sur un mélange de phases, la déshydratation est observée entre 25 et 240°C. Quant à la dégradation des oxalates elle a lieu entre 250 et 340°C.

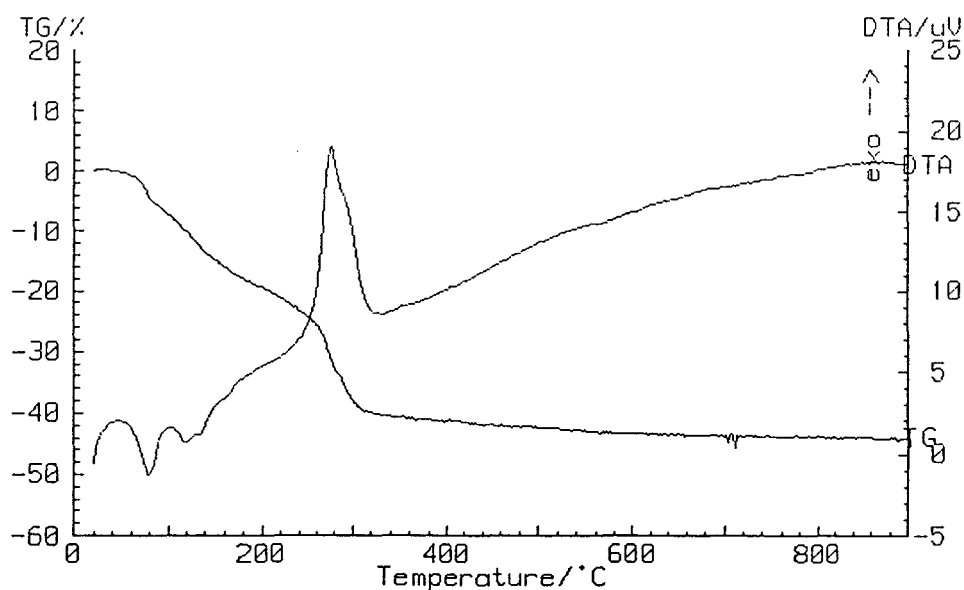


Figure III. 28 : Analyses thermiques (ATG et ATD) sous air du mélange :
 $U(C_2O_4)_2, 6H_2O, Pu_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$ et $UPu(C_2O_4)_{3,5}, nH_2O$.

Le résidu de calcination a été analysé par diffraction X sur le diffractomètre INEL du laboratoire L15 (figure III. 29). Il est constitué de deux phases : l'oxyde d'uranium U₃O₈ et la phase fluorine PuO₂.

III. 5. B. Sous argon

Le mélange des trois oxalates a été chauffé sous argon (3L/h) jusqu'à 900°C. Le résidu a été ensuite analysé par diffraction X (figure III. 30).

L'enregistrement du diffractogramme n'a pas été réalisé dans les mêmes conditions que ceux réalisés au LCPS (appareillage et porte-échantillon différents). La comparaison directe avec nos résultats ne peut donc pas être réalisée, en particulier quant à la largeur des raies qui est fortement dépendante des conditions instrumentales.

Toutefois, le dédoublement ou plutôt l'élargissement des raies semble indiquer la présence de plusieurs phases fluorines de paramètres voisins. Ayant calciné un mélange de trois phases, le résidu oxydé pourrait être constitué de trois phases fluorines : UO₂, PuO₂ et un oxyde mixte (U_{0,5}Pu_{0,5})O₂.

CONFIDENTIEL

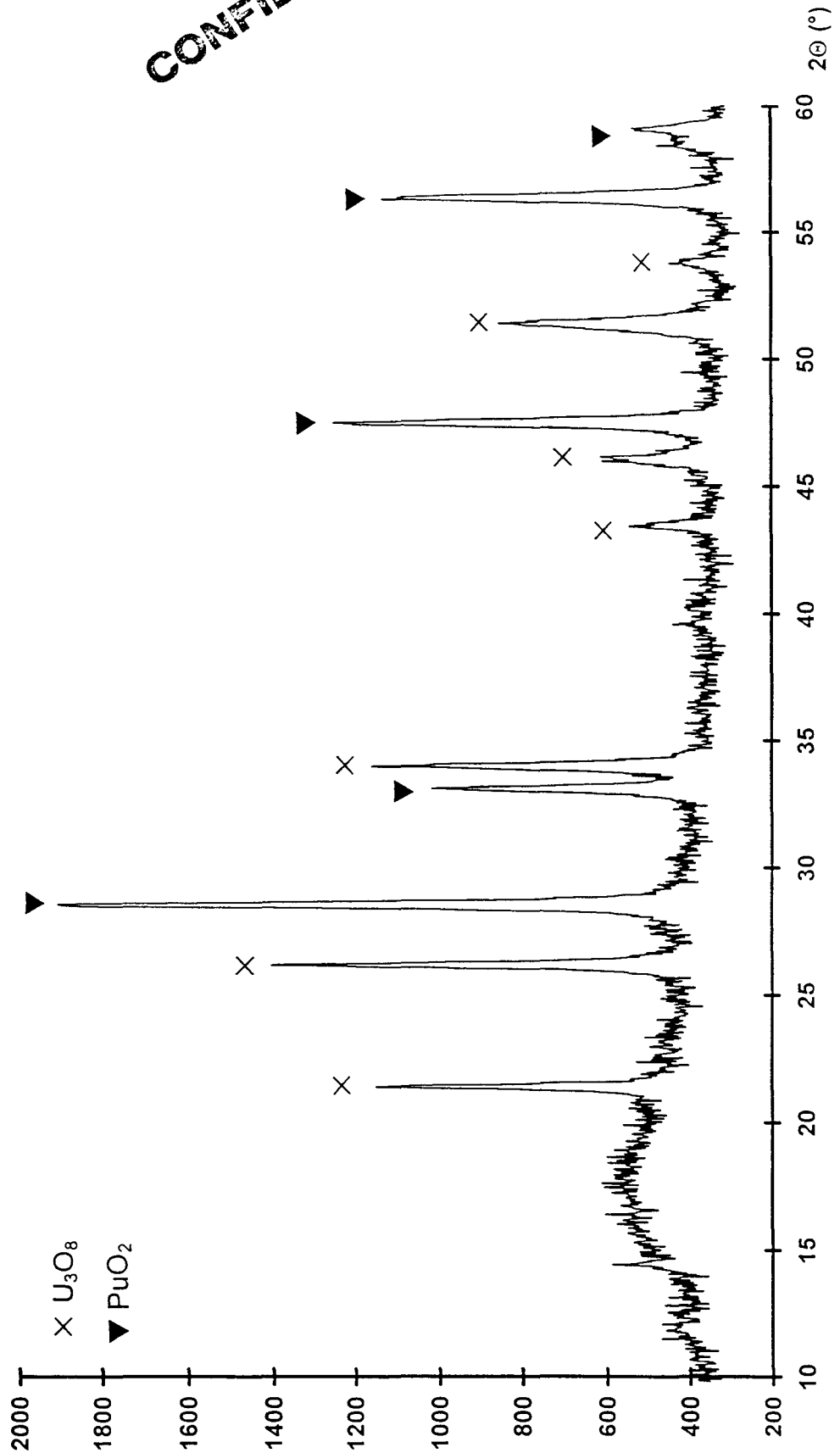


Figure III. 29 : Diffractogramme du résidu de calcination sous air du mélange :
 U(C₂O₄)₂, 6H₂O, Pu₂(C₂O₄)₃, 10H₂O et UPu(C₂O₄)_{3,5}, nH₂O.

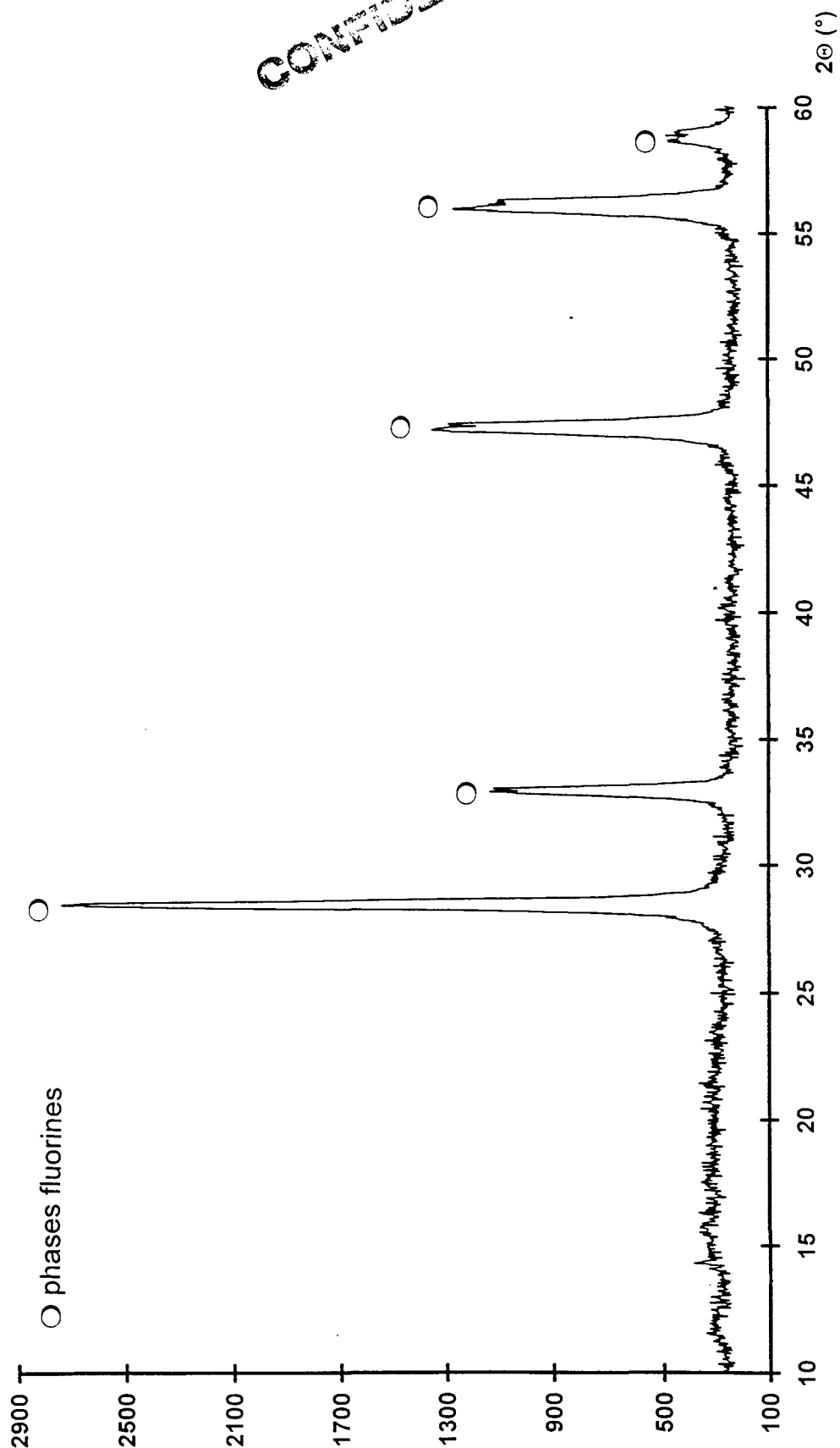
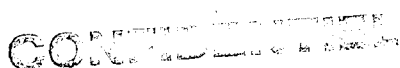


Figure III. 30 : Diffractogramme du résidu de calcination sous argon du mélange :
 $U(C_2O_4)_2, 6H_2O, Pu_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$ et $UPu(C_2O_4)_{3.5}, nH_2O$.

Conclusion générale



Dans le but d'obtenir des oxydes mixtes U - Pu, nous avons testé la précipitation en milieu oxalique de solution $U^{VI} - U^{IV}$ simulant les solutions industrielles $U^{VI} - Pu^{IV}$ d'une part et le système $U^{IV} - Ce^{III}$ simulant les solutions industrielles $U^{IV} - Pu^{III}$, d'autre part.

Dans le premier cas et dans les conditions que nous nous sommes fixées, nous n'avons pas réussi à préparer d'oxalate double $U^{IV} - U^{VI}$.

Par contre, en présence d'ions K^+ , un nouvel oxalate double de potassium et d'uranium IV a été obtenu. Avec l'hydrazine, deux nouveaux oxalates doubles, l'un uranium IV - hydrazine et l'autre uranium VI - hydrazine, ont été isolés.

Les solutions d'uranium IV contiennent des ions NH_4^+ . Lors de l'étude de la coprécipitation $U^{IV} - U^{VI}$, des cristaux d'un oxalate double uranium VI - ammonium se sont formés, leur étude structurale par diffraction X sur monocristal a montré qu'ils correspondent à la formule $(NH_4)_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$.

Quelles que soient les conditions utilisées, aucune phase comportant à la fois les ions uraneux et les ions uranyle n'a été mise en évidence.

Dans le cas du second système, un oxalate double $U^{IV} - Ce^{III}$ a été préparé et caractérisé par diffraction des rayons X, analyses thermiques, dosage oxydoréduction et spectrophotométrie d'absorption. Sa formule est $UCe(C_2O_4)_{3,5}, \sim 10,3H_2O$.

La variation systématique de différents paramètres de synthèse (température, excès d'oxalate, acidité et temps de vieillissement) a permis de définir les conditions optimales d'obtention de l'oxalate double UCe exempt d'impureté.

L'étude a été étendue à d'autres systèmes $U^{IV} - Ln^{III}$ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb et Lu).

Les calcinations sous air des oxalates $U^{IV} - Ce^{III}$ conduisent systématiquement à un mélange d'oxyde d'uranium U_3O_8 et d'oxyde de cérium CeO_2 . Par contre, sous azote ou sous argon, la calcination conduit, par un mécanisme totalement différent, à un oxyde mixte (U, Ce) O_2 de structure fluorine.

Le but que nous nous étions fixé semble donc atteint tout au moins dans le cas du système uranium IV - cérium III.

Les résultats sont-ils transposables au système uranium IV - plutonium III ?

Un essai, sur la coprécipitation oxalique U^{IV} - Pu^{III} avec comme rapport $U/Pu=1$, a été réalisé en octobre 1998 au laboratoire L15 d'Atalante (laboratoire du CEA VALRHÔ (Vallée du Rhône) à Bagnols sur Cèze). Il confirme la formation d'une phase isostructurale $UPu(C_2O_4)_{3,5}, nH_2O$.

Malheureusement, dans des conditions d'acidité différentes imposées par la solution de plutonium III disponible, la phase n'a pas été obtenue pure. Elle est accompagnée des oxalates simples $U(C_2O_4)_2, 6H_2O$ d'une part et $Pu_2(C_2O_4)_3, 10H_2O$, d'autre part.

La calcination de ce mélange triphasé conduit, sous air, à un mélange de PuO_2 et de U_3O_8 et, sous argon, à un mélange de phases de structure fluorine.

Il est évident que cette étude devrait être complétée par une exploration systématique des conditions de précipitation de l'oxalate double $UPu(C_2O_4)_{3,5}, nH_2O$ et des conditions de calcination de ce composé.

Cette voie de synthèse des oxydes mixtes semble tout à fait prometteuse pour une application à grande échelle.

Références bibliographiques:

CONFIDENTIEL

- [1] R. D. Shannon *Acta Crystallogr.* 1976 **A32** 751.
- [2] A. A. Lipovskii, M.G. Kuzina *Soviet Radiochem* 1968 **10** 661/4.
- [3] L. R. Phillips, C. D. Hardin, W.L. Harper C.D. Montgomery Y-1308 [1960] 1/13 ; NSA 14 [1960] N° 22814 ; C.A. (1961) 2331.
- [4] L.R. Phillips TID-4500 (1969).
- [5] A. A. Grinberg, G. I. Petrzhak, L. I. Evteev *Russ. J. Inorg Chem* 1958 **3** N°1 315/26.
- [6] M. C. Favas, D. L. Kepert, J. M. Patrick A. H. White *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983 571.
- [7] A. A. Grinberg, G. I. Petrzhak *Soviet Radiochem* 1963 **5** 289/97.
- [8] A. A. Grinberg, G. I. Petrzhak *Tr. Radiévogo. Inst. im. V.G. Khlopina Khim. Geokhim.* 1956 **7** 50/73, CA 1957 17352.
- [9] I. L. Jenkins, F. H. Moore, M. J. Waterman *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965 **27** 77/80, 81/7.
- [10] I. L. Jenkins, F. H. Moore, M. J. Waterman *Chem. Ind [london]* 1963 35/6.
- [11] R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze *J. Chim. Phys.* 1963 **60** 1265/9.
- [12] C. A. Hutchison Jr, N. Elliot *J. Chem. Phys.* 1948 **16** 920/6.
- [13] C. A. Hutchison Jr, N. Elliot *Phys Rev* [2] 1948 **73** 1229.
- [14] F. Cappelina, V. Carassiti, G. Fabbri *Ann. Chim. (Rome)* 1960 **50** 615/29.
- [15] E. Staritsky, D.T. Cromer, *Anal. Chem.* 1956 **28** 1353/4.
- [16] N.C. Jayadevan, D.M. Chackraburty, *Proc. 2nd Chem. Symp., Madras, 1970* (1971) **1** 91/5 ; 76 1972 N°132735.
- [17] N.C. Jayadevan, D.M. Chackraburty, *Acta Cryst.* , 1972 **B 28** 3178/82.
- [18] I.I. Chernyaev, V.A. Golovnya, R.N. Shchelokov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1957 **2** N°8 81/8.
- [19] G.D. Buttress, M.A. Hugues, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 1985/9.
- [20] K.A. Bol'shakov, S.S. Korovin, V.E. Plyushchev, T.A. Ermakova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1957 **2** N°1 339/47.
- [21] K.A. Bol'Shakov, S.S. Korovin, *Russ J. Inorg. Chem.*, 1957, **2** N°8 365/80.
- [22] A.A. Grinberg, B.V. Ptitsyn, E.N. Tekster, *Tr. Radioevodon, Inst. Im. V.G. Khlopina Khim.* 1956 **7** 74/86 ; C.A. 1957 17357.
- [23] K.A. Bol'Shakov, S.S. Korovin, *Tr. Mosk. Inst. Tonkoi. Khim. Tekhnol. im. M.V. Lomonosova*, 1958 **7** 165/70 ; C.A. (1960) 23169.
- [24] C.B. Amphlett, O.T. Davidge, J. Dominé-Bergès, *Compt. Rend.* 1950 **230** 300/2.
- [25] A.I. Moskvina, F.A. Zakharova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1959 **4** 975/9.
- [26] G.C. Pimentel, F.R. Stevenson, AECD-2323 (1945) 1/9, N.S.A. 1 (1949) N°1368.
- [27] G.C. Pimentel, F.R. Stevenson, TID 5290-1 (1958), 168/76 ; C.A. (1959) 16.
- [28] P.C. Kundu, P.S. Roy, *Indian J. Chem.*, 1979 **A17** 498/501.
- [29] B.W. Veal, D.J. Lam, W.T. Carnall; H.R. Hoestra, *Phys. Rev* [3] 1975 **B12** 5651/63.
- [30] W. W. Wendlandt *Anal. Chem.* 1958 **35** 754.
- [31] F. H. Spedding, C. F. Miller *J. Am. Chem. Soc.* 1952 **74** 4195.
- [32] S. El-Houte, M. El-Sayed Ali *J. Therm. Ana.* 1991 **37** 907.
- [33] C. E. Crouthamel, D. S. Martin Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1950 **72** 1382/6.
- [34] C. E. Crouthamel, D. S. Martin Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1951 **73** 569/73.
- [35] I. M. Korenman *J. Gen. Chem. USSR* 1954 **24** 1873/8.

- [36] I. Grenthe, G. Gardhammar, E. Rundcrantz *Acta Chem. Scand.* 1969 **23** 93/108.
- [37] S. S. Berdonosov *Soviet Radiochem.* 1973 **15** 405/10.
- [38] Sh. T. Talipov, E. L. Krukovskaya, Sh. Rasuleva *Uzb. Khim. Zh.* 1960 **5** 23/7.
- [39] M. G. Panova, V. I. Levin, N. E. Brezhneva *Soviet Radiochem.* 1961/62 **3** 14/25.
- [40] A. K. Babko, L. I. Dubovenko *Russ. J. Inorg. Chem.* 1957 **2** 149/57.
- [41] T. R. Bhat, T. Venkateswara Rao *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1964 **332** 204/8.
- [42] W. J. Gelsema, A. G. Remijnse *Rec. Trav. Chim.* 1971 **90** 213/20.
- [43] A. V. Stepanov, T. P. Makarova *Soviet Radiochem.* 1967 **9** 55/8.
- [44] T. P. Chang *DP-1723* 1987 1/24.
- [45] L. A. Sarver, P. H. M.-P. Brinton *J. Am. Chem. Soc.* 1927 **49** 943/58.
- [46] E. Hansson *Acta Chem. Scand.* 1973 **27** 823/34.
- [47] W. Ollendorff, F. Weigel *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1969 **5** 263/9.
- [48] S. A. Gallagher, W. R. Dworzak *J. Am. Ceram. Soc.* 1985 **68** C206-C207.
- [49] Patton *National Nuclear Energy series IV-14B*-p.849.
- [50] Mastick, Wahl, *USP* 2883 800.
- [51] K. Dawson, R. M. Elliott *AERE-C/R-1207* 1953.
- [52] A. Esteban, E. H. Orosco, P. Cassanti, L. Greco, P. Adelfang *17 Annual meeting of the Argentine Association of Nuclear Technology*. Buenos Aires (Argentina) 4-7 Dec 1989.
- [53] A. N. Zhiganov, V. A. Matyukha, N. P. Saltan *Radiochem.* 1994 **36N°3** 246/251.
- [54] Z. H. Sun, B. K. Han, H. Z. Hu, *Proceedings of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management Recod'91 Sendai* 1991 745/750.
- [55] S. L. Yarbrow, S. B. Schreiber, S. L. Dunn, C. W. Mills *50th Anniversary of the Discovery of the Transuranium Elements 200 th ACS Meeting*, Washington D.C., 1990.
- [56] S. L. Yarbrow, S. B. Schreiber, S. L. Dunn, C. W. Mills *American Chemical Society* 1992 489/493.
- [57] V. G. Zubarev, N. N. Krot, V. I. Spitsyn *Doklady Akademii Nauk USSR* 1983 **273N°3** 623/626.
- [58] A. D. Gel'man, N. N. Matorina, A. I. Moskvina *Atomnaya Energ.* 1958 **4** 63.
- [59] A. D. Gel'man, N. N. Matorina, A. I. Moskvina *Soviet Research on the Lanthanide and Actinide Elements*, Tl. I, Basic Chemistry, New York 1959 83.
- [60] Cunningham *National Nuclear Energy series IV-14A*-p.421.
- [61] V. V. Fomin, Vorobev, Andreeva *Atomnaya Energ.* 1958 **4** 57.
- [62] V. V. Fomin, Vorobev, Andreeva *Atomnaya Energ.* 1958 **4** 63.
- [63] A. D. Gel'man, N. N. Matorina, A. I. Moskvina *Soviet J. Atomic Energy* 1957 **3** 1115.
- [64] G. A. Burney, J; A. Porter *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1967 **3** 79.
- [65] S. P. Hasilkar, N. B. Khedekar, Keshav Chander, A. V. Jadhav, H. C. Jain *J. of Radioanalytical and Nuclear Chem.* 1994 **185 N°1** 119/125.
- [66] D. M. Chackraburty. *Acta Cryst* 1963 **18 N°8** 834.
- [67] Harvey *J. Chem. Soc.* 1947 1010.
- [68] G. R. Waterbury, R. M. Douglass, C. F. Metz, *Anal. Chem.* 1961 **33** 1018.
- [69] G. S. Rao, M. S. Subramanian, G. A. Welch *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963 **25** 1293.
- [70] R. E. Kartushova, T. I. Rudenko, V. V. Fomin, *Soviet J. Atomic Energy* 1958 **5** 831.
- [71] M. N. Myers *HW-45128* 1956.

~~CONFIDENTIEL~~

- [72] S. G. Abrahamson *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967 **29** 842.
- [73] V. K. Rao, I. C. Pius, M. Subbarao, A. Chinnusamy, P. R. Natarajan *J. Radio. Nucl. Chem. Art.* 1986 **100N°1** 129/34.
- [74] G. M. Borgonovi, J. E. Hammelman, C. L. Miller *Nuclear Technology* 1980 **49** 214/22.
- [75] R. C. Hoyt, D. G. Bouse *Transactions of the American Nuclear Society* 1985 **49** 188/90.
- [76] A. N. Zhiganov, V. A. Matyukha, N. P. Saltan *Soviet Radiochem.* 1994 **36N°3** 240/5.
- [77] C. J. Mandleberg, K. E. Francis, R. Smith *J. Chem. Soc.* 1961 2464.
- [78] A. D. Gel'man, A. I. Moskvina *Dok. Akad. Nauk.* 1958 **118** 493.
- [79] A. D. Gel'man, A. I. Moskvina *Zhur. Neorg. Khim.* 1958 **3** 956.
- [80] M. Ganivet *Rapport CEA* 1592.
- [81] S. I. Nikitenko, V. I. Dzyubenko, N. N. Malkova, V. A. Matyukha *Soviet Radiochem.* 1984 **30N°5** 634/8.
- [82] V. Kohlschütter, H. Rossi, *Ber.* 1901 **34** 1474/5.
- [83] F. Slavik d'après H. Rossi, *Dissert. München* 1902.
- [84] H. Rossi *Thèse université de Munich* 1902.
- [85] L. E. Marchi, *Inorg. Syn.*, 1950 **3** 169/70.
- [86] F. A. Johnson, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.*, 1962 **1** 159/65.
- [87] L. E. Marchi, J. P. Mc Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 1943 **65** 333/5.
- [88] S. K. Awashi, K. L. Chawla D. M. Chackraburty *J. Inorg. Nucl. Chem* 1973 **35** 3805/10.
- [89] V. Kohlschütter, *Ber.* 1901 **34** 3632.
- [90] N. A. Orlov *J. Russ. Ges. Chem.* 1902 **34** 375.
- [91] G. I. Petrazhak, L. N. Stepanova, L. V. Karago, *Soviet Radiochem* 1970 **12** 240/5.
- [92] C. Rammelsberg *Pogg. Ann.* 1843 **59** 22.
- [93] V. A. Golovnya, G. T. Bolotova *Russ. J. Inorg. Chem* 1964 **9** 155/62.
- [94] V. Lorenzelli, F. Gesmundo, G. Randi, *Rend. Accad. Nazl.* 40 [Quaranta] (4) 1965/66 **16/17** 63/87.
- [95] V. T. Aleksanyan *Diss. Inst. im. L. Ya. Karpova, Moscow* from I.I. Chernyaev, *Complex Compounds of Uranium, Israel Program Sci. Trans.*, Jerusalem 1966.
- [96] C. Rammelsberg *Pogg. Ann.* 1843 **59** 23.
- [97] E. C. Pitzer, N. E. Gordon, D. A. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1936 **58** 67/70.
- [98] R. N. Shchelokov, V. I. Belomestnykh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1969 **14** 1491/4.
- [99] I. I. Chernyaev, V.A. Golovnya, R.N. Shchelokov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1960 **5** 706/12.
- [100] N.C. Jayadevan, K. D. S. Mudher, D.M. Chackraburty, *BARC-*, 1974 **726** 1/7.
- [101] N.C. Jayadevan, K. D. S. Mudher, D.M. Chackraburty, *Acta Cryst.*, 1975 **B 31** 2277/80.
- [102] R.N. Shchelokov, V. I. Belomestnykh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1967 **12** 45/50.
- [103] J. -P. Legros, Y. Jeannin, *Acta Cryst.*, 1976 **B 32** 2497/503.
- [104] E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.*, 1842 (3) **5** 41.
- [105] I. I. Chernyaev, V.A. Golovnya, G. V. Ellert, R.N. Shchelokov, V. P. Markov, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva* 1958 **28** 235/49.
- [106] N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973 1614/6.
- [107] N. W. Alcock, *Chem. Commun.*, 1968 1327.
- [108] N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973 1616/20.

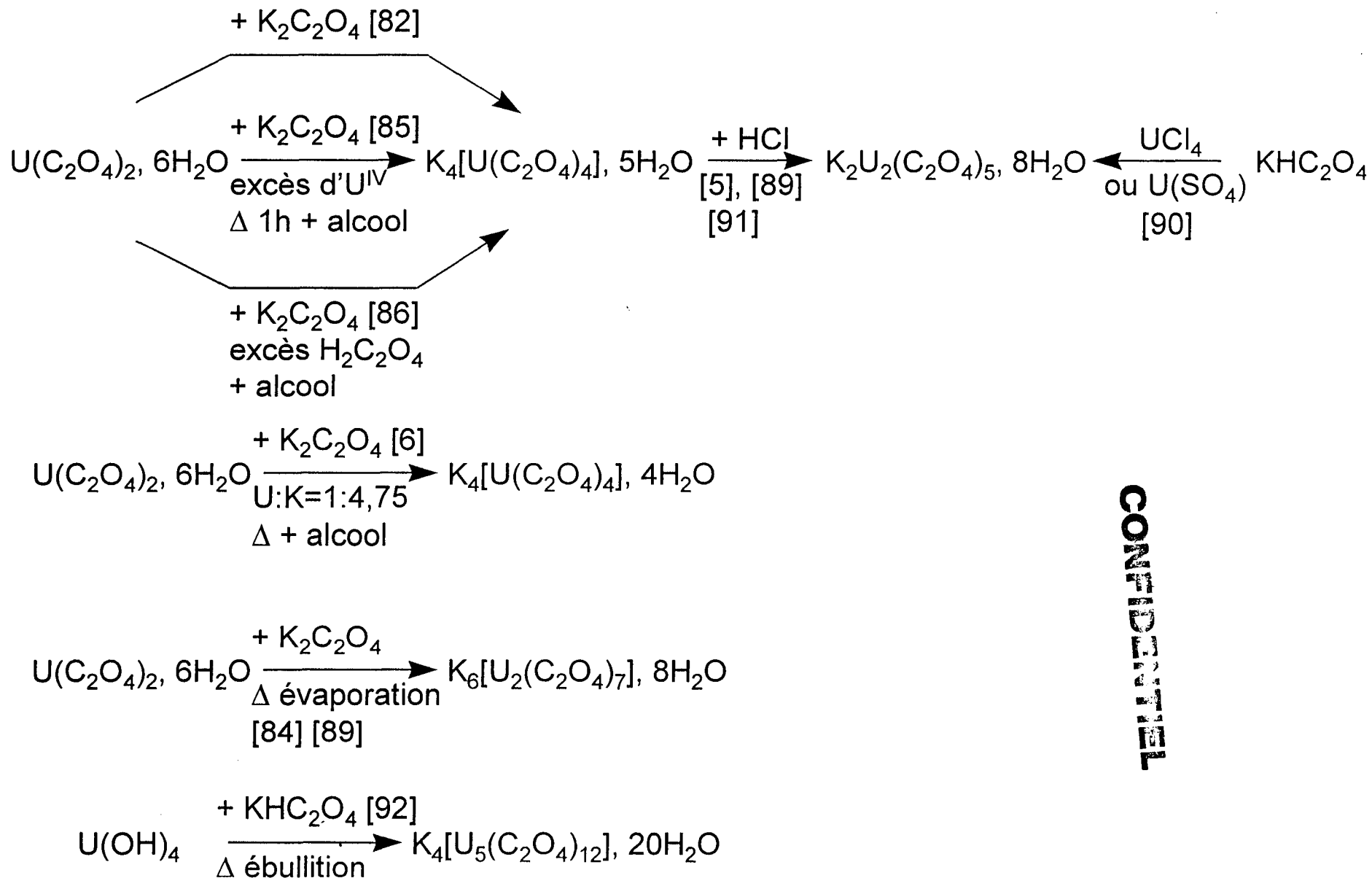
- [109] N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973 1610/3.
[110] K.C. Satapathy, F.M. Meher, B. Sahoo, *Indian J. Chem.*, 1973 **11** 686/8.
[111] M. D. Poojary, K. C. Patil *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 1987 **99 N°5 et 6** 311/5.
[112] S. Govindarajan, K. C. Patil, M. D. Poojary, H. Manohar *Inorg. Chim. Acta* 1986 **120** 103/7.
[113] K. Peters, *Austrian* 1959 202551 ; C.A. 1959 13525.
[114] K. Peters, *U.S.* 1964 3137717 ; C.A. 1964 **61** 6661.
[115] D. N. Bykhovskii, I. K. Petrova, *Soviet Radiochem.*, 1971 **13** 494/5.
[116] Sterba-Bohm, Pisaricek *Collection Czechoslov. Chem. Communications.* 1930 **2** 244/53.
[117] E. G. Davitashvili, S. G. Kurashvili, N. G. Sheliya, N. A. Dzhabishvili *Kompleksn. Soedin. Nekot. Perekhodnykh Redk. Elem.* 1966 99/105.
[118] G. V. Bezdenezhnykh, E. I. Krylov, V. A. Sharov, A. D. Neumin *Russ. J. Inorg. Chem.* 1970 **15(3)** 324/6.
[119] E. I. Krylov, G. V. Bezdenezhnykh, V. A. Sharov *Russ. J. Inorg. Chem.* 1972 **17(6)** 828/31.
[120] J. Block, L. Gordon *Talanta* 1963 **10** 351/65.
[121] A. K. Chadha, K. D. Singh Mudher, K. Krishnan, N. C. Jayadevan *Therm. Acta* 1991 **191** 323/31.
[122] K. D. Singh Mudher, K. Krishnan, A. K. Chadha, V. Venugopal *Therm. Acta* 1997 **297** 169/75.
[123] V. G. Zubarev, N. N. Krot *Soviet Radiochem.* 1984 **26** 161/5.
[124] S. F. Marsh, M. R. Ortiz, *J. E. Rein UC-4* 1975.
[125] A. D. Gel'man *Sokhina Zhur. Neorg. Khim.* 1958 **3** 110.
[126] K. Kohlschutter, H. Rossi *Ber* 1901 **34**-1472.
[127] L. E. Marchi *Inorg. Syn.* 1950 **3** 166/8.
[128] W. W. Wendlandt, T. D. George, G. R. Horton *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961 **17** 273/80.
[129] A. I. Zhironov, K. M. Dunaeva, R. V. Khudyakova, *Soviet Radiochem* 1974 **16** 210/3.
[130] M. S. Subramian, R. N. Singh, H. D. Sharma *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969 **31** 3789/95.
[131] R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze *Bull. Soc. Chim. France* 1963 464/70.
[132] K. Lyden *Finska Kemistsamfundets. Medd.* 1965 **74 N°2** 37/44; C.A. 1966 **64** 4573.
[133] C. Duval *Chim. Anal.* 1949 **31** 173/8.
[134] I. Kobayashi *Rika Gaku Kenkyusho Hokoku* 1960 **36** 710/3.
[135] A. S. Ghosh Mazumdar, M. N. Namboodiri, D. H. Sharma *Proc 3rd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy Geneva* 1965 **10** 286/94.
[136] V. T. Athavale, R. Kalyanaraman, M. Sundaresan *Indian J. Chem.* 1969 **7** 386/91.
[137] R. Bressat CEA-R-2817 (1965) 1/67; N.S.A. 19 (1965) N°43987.
[138] V. I. Spitsyn, K. M. Dunaeva, A. V. Dubrovin, A. Z. Zhironov, N. A. Santalova, G. N. Mazo *Russ. J. Inorg. Chem* 1980 **25** 15/22.
[139] V.M. Padmanabhan, S.C. Saraiya, A.K. Sundaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1960 **12** 356/9.
[140] A. Boullé, R. Jary, M. Dominé-Bergès, *Compt. Rend.* 1950 **230** 300/2.
[141] P.A.G. O'Hare, *J. Chem. Thermodyn.* , 1977 **9** 1077/86.

- [142] P.A.G. O'Hare, 1st Czech. Conf. Calorim. Lect. Short Commun., Liblice, Czech., 1977 B5-1/B5-4.
- [143] K.S. Subramanian, T.P. Rhadhakrishnan, A.K. Sundaram, *Current Sci. India*, 1973 **42** 235/6.
- [144] D. Dollimore, L. F. Jones, T. Nicklin, P. Spooner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1973 **69**, 1827/33.
- [145] A. Van Tets, *Conf. Therm. Anal. Proc. 3rd Intern., Davos, Switz., 1971-72* **2** 129/36 ; C.A. 78 (1973) N° 131472.
- [146] I. Kobayashi, *Rika Gabu Kenkyusho Hokoku*, 1960 **36** 710/3 ; C.A. 1961 21947.
- [147] Kwong-Hwa Hsueh, *Hua Hsueh Tung Pao*, 1963, N° **6**, 27/30, N.S.A. 17 (1963) N° 33773.
- [148] A.I. Zhirov, K.M. Dunaeva, R.N. Khudyakova, O.A. Ippolitova, *Soviet Radiochem*, 1974 214/17.
- [149] D. Dollimore, L.F. Jones, T. Nicklin, *Thermochim. Acta*, 1975 **11** 307/13.
- [150] A.I. Zhirov, R.V. Khudyakova, T.S. Lobanova, K.M. Dunaeva, E.A. Ippolitova, V.I. SPitsyn, *Soviet Radiochem.*, 1976 **18** 554/60.
- [151] R. Bressat, *CEA Neth. Appl. 65 15871* (1966), C.A. 1966 **65** 12901.
- [152] A.I. Zhirov, K.M. Dunaeva, E.A. Ippolotova, *Soviet Radiochem*, 1976 366/9.
- [153] A.V. Dubrovin, K.M. Dunaeva, V.N. Agafonov, *Soviet Radiochem*, 1979 **21** 509/15.
- [154] R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 1964 **61** 816/8.
- [155] M. J. Fuller, J. Pinkstone *J. Less-Common Metals* 1980 **70** 127/42.
- [156] P. Caro, J. Lories *J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci. Lab. Paris* 1957 **39** 107/18.
- [157] R. Möbius, F. Matthes *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966 **28** 1601/7.
- [158] A. Glasner, M. Steinberg *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961 **22** 39/48.
- [159] V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao, A. B. Biswas *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965 **27** 2525/31.
- [160] Moulton LA-172.
- [161] Regnault, P. Faugeras, Brut, Helou, Redon, *Conf. Genève 1958* P/1172.
- [162] P. Faugeras, Brut, Helou, *XVII^e Congrès de chimie pure et appliquée*, Munich 1959.
- [163] A. I. Karelin, N. N. Krot, R. D. Kozlova, O. P. Lobas, V. A. Matukha *J. Radioanalytical and Nuclear Chem.* 1990 **143N°1** 241/252.
- [164] V. V. Fomin, R. E. Kartushova, T. I. Rudenko *Soviet J. At. Energy* 1956 **3** 409.
- [165] I. L. Jenkins, M. J. Waterman *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964 **26** 131.
- [166] R. D. Kozlova, A. I. Karelin, O. P. Lobas, V. A. Matyukha *Soviet Radiochem.* 1984 **26N°2** 165/71.
- [167] F. A. Johnson, E. M. Larsen, *Inorg. Syn.*, 1966 **8** 157/8.
- [168] H. P. Newada, P. S. Ramamurthy, K. V. G. Kutty, S. Rajagopalan, R. S. Yadav, P. Vasudeva Rao and C. K. Mathews, *J. Nucl. Mater.*, 1986 **139** 19.
- [169] G. S. Smith, R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.* 1968 **12** 342/347.
- [170] P. M. De Wolf, *J. Appl. Cryst.* 1968 **1** 108/113.
- [171] J. De Meulenaer, H. Tompa, *Acta Cryst.* 1965 **19** 1014.
- [172] C. T. Prewitt, « *SFLS-5, report ORNL-TM 305* », Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 1966.
- [173] « *International Tables for X-Ray Crystallography* » Kynoch Press, Birmingham 1974 **vol IV**.
- [174] D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* 1970 **531** 1891.

- [175] W. Ruedorff, G. Valet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1953 **271** 257.
[176] *Natl. Bur. Stand. (u.s.) Monogr.* 1983 **25** 20/38.

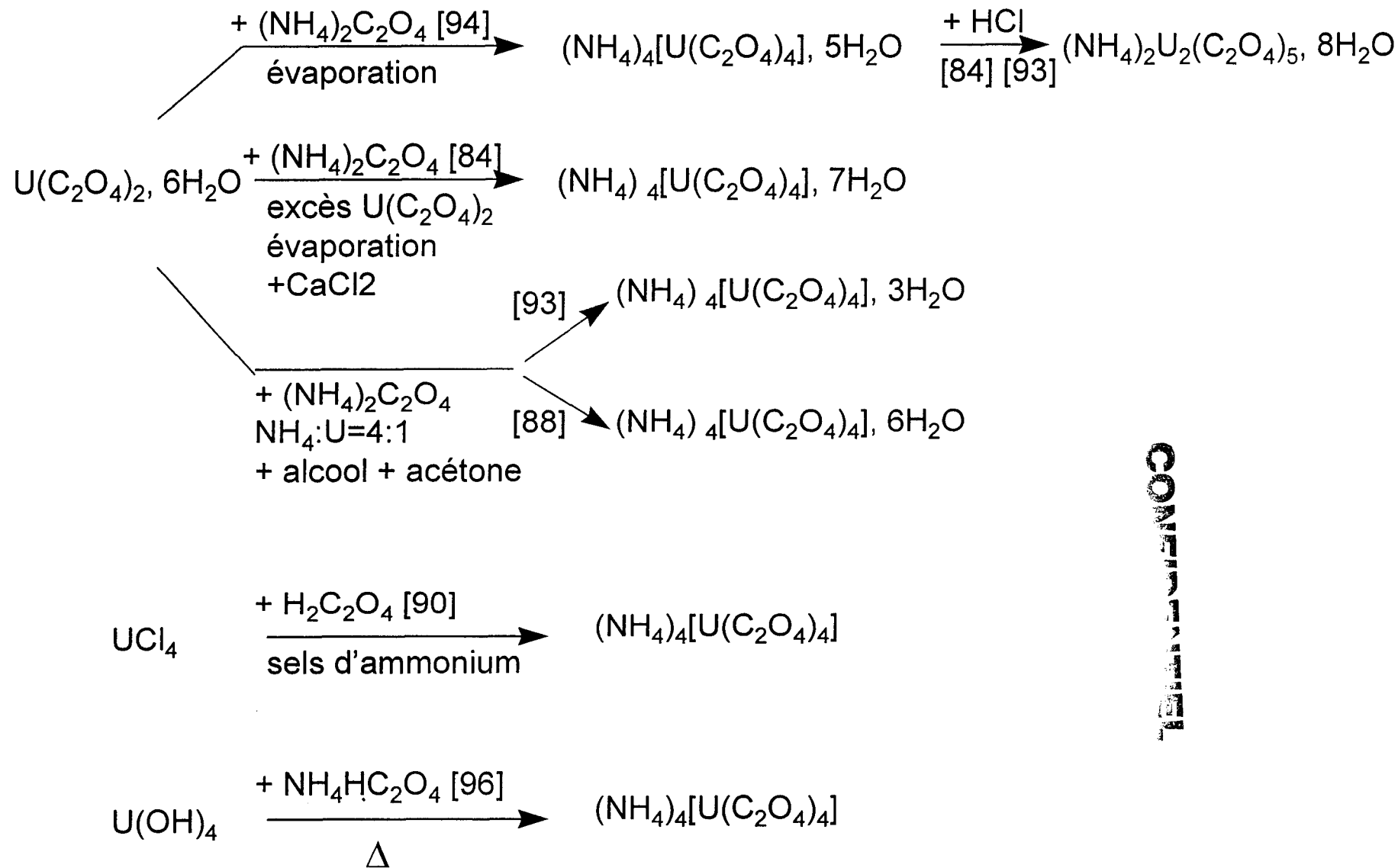
CONFIDENTIEL

Oxalates doubles d'uranium IV et de potassium



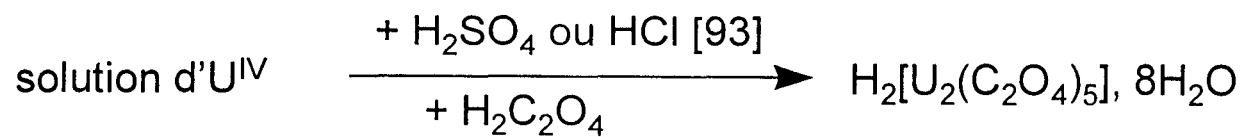
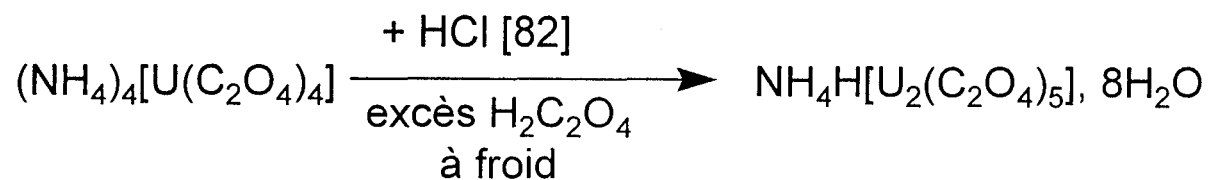
CONFIDENTIEL

Oxalates doubles d'uranium IV et d'ammonium



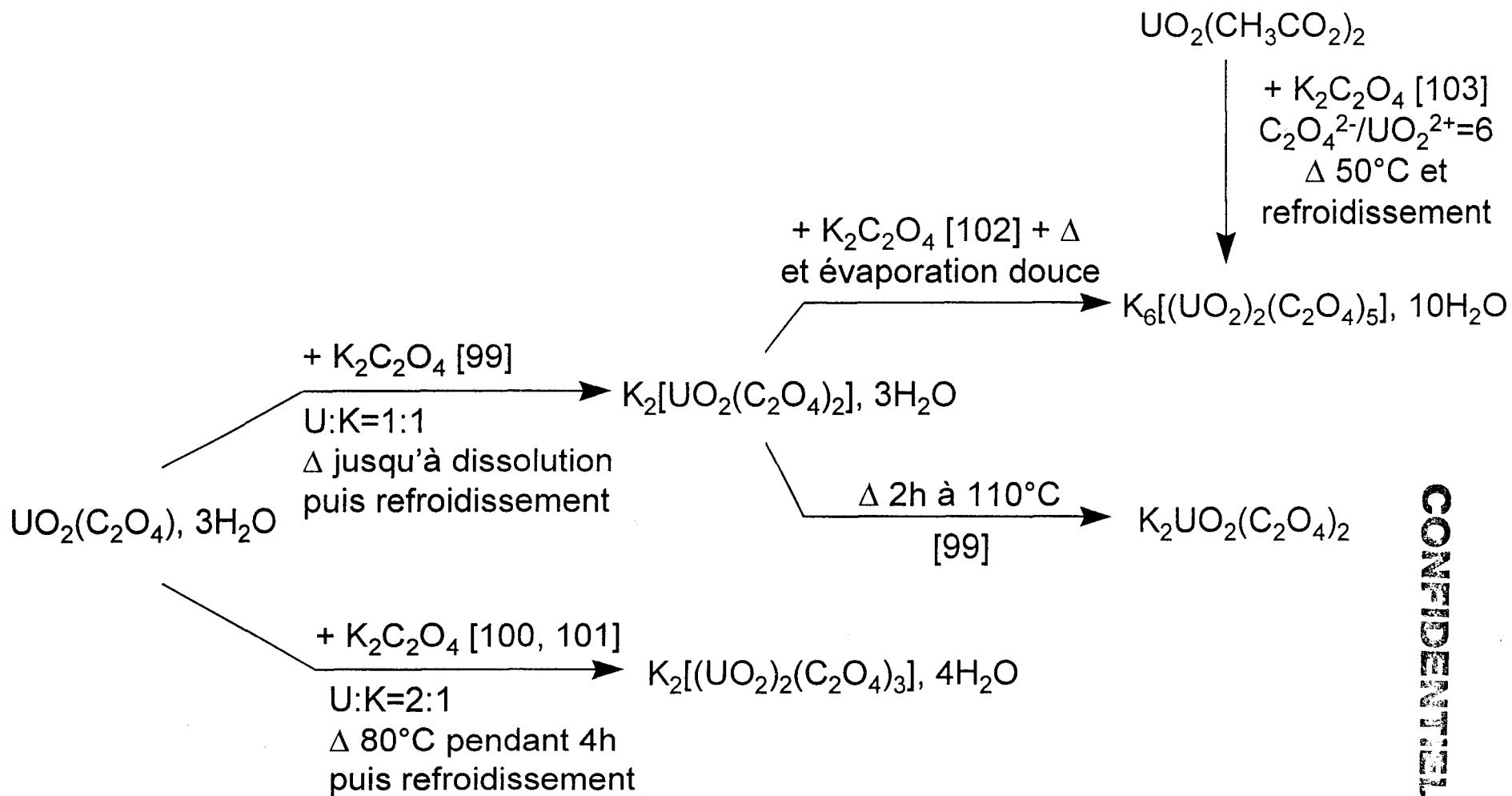
CONFIDENTIEL

Oxalates doubles acides d'uranium IV



CONFIDENTIEL

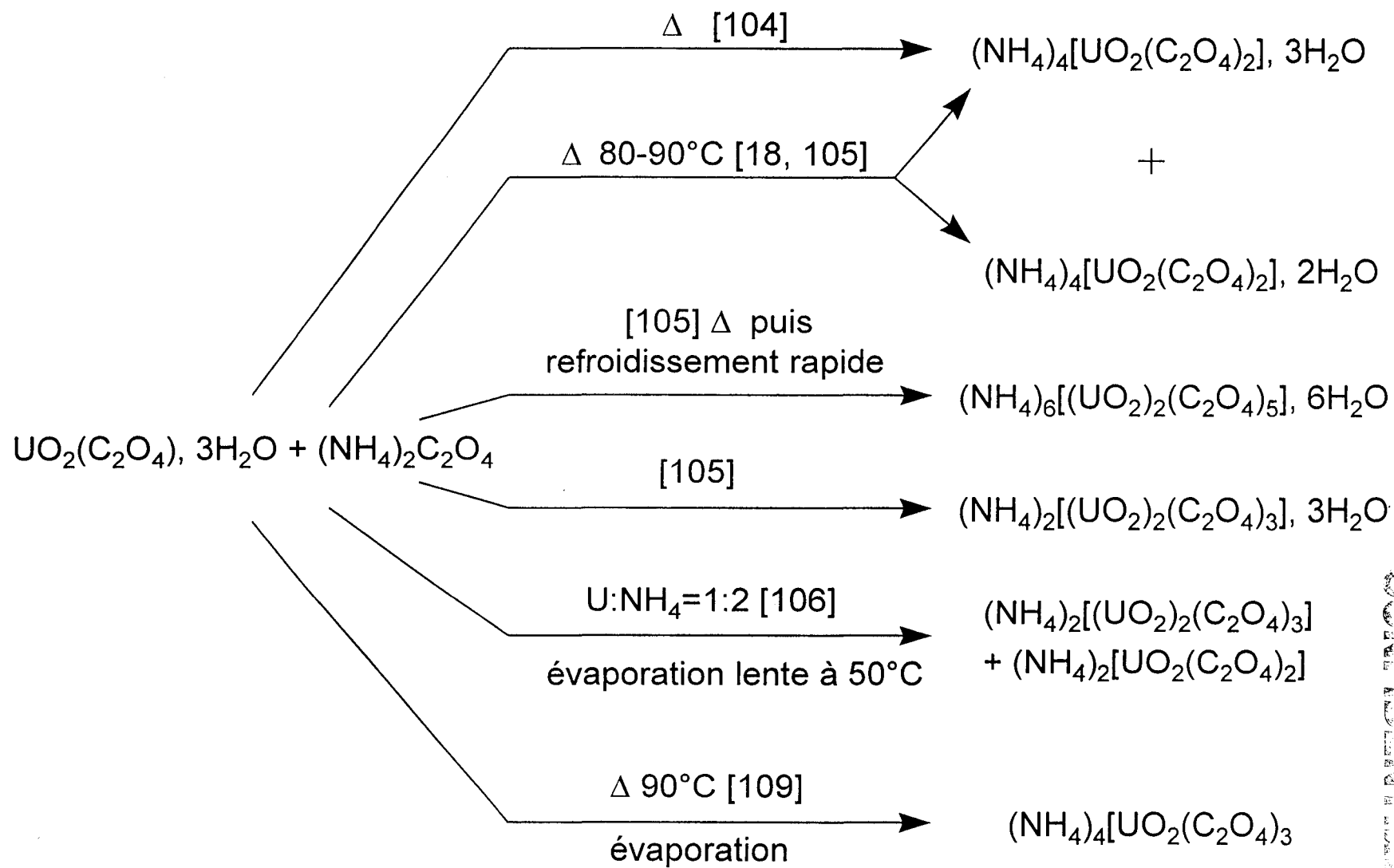
Oxalates doubles d'uranium VI et de potassium



CONFIDENTIEL

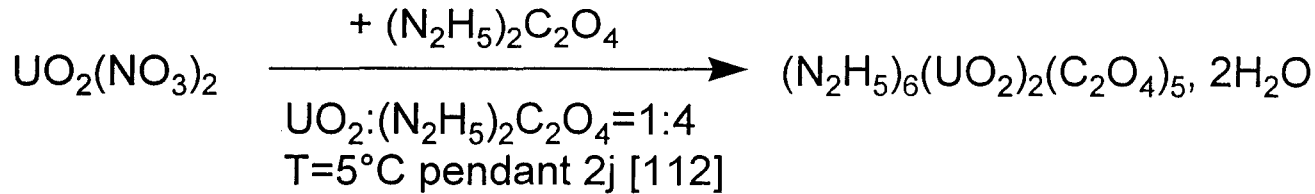
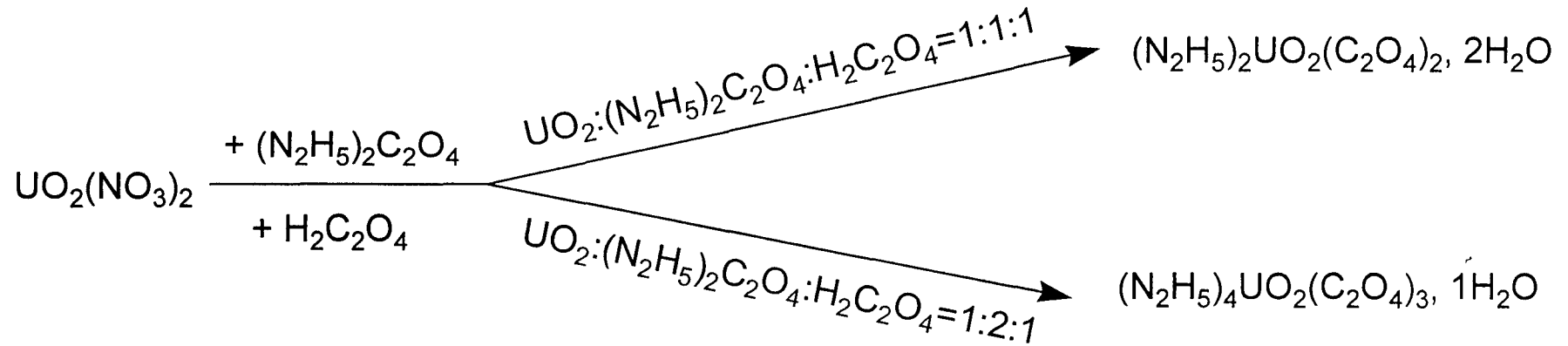
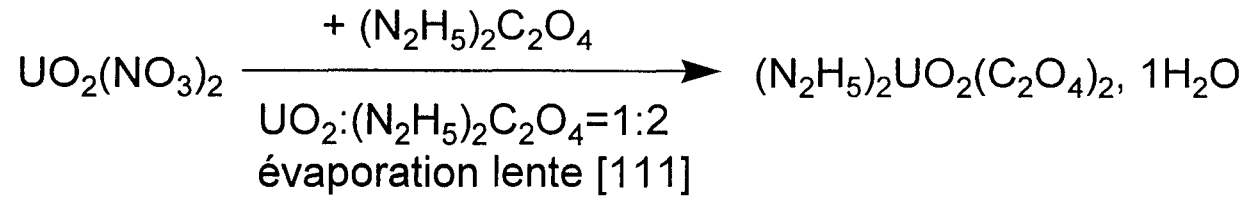
annexe 1 (suite)

Oxalates doubles d'uranium VI et d'ammonium

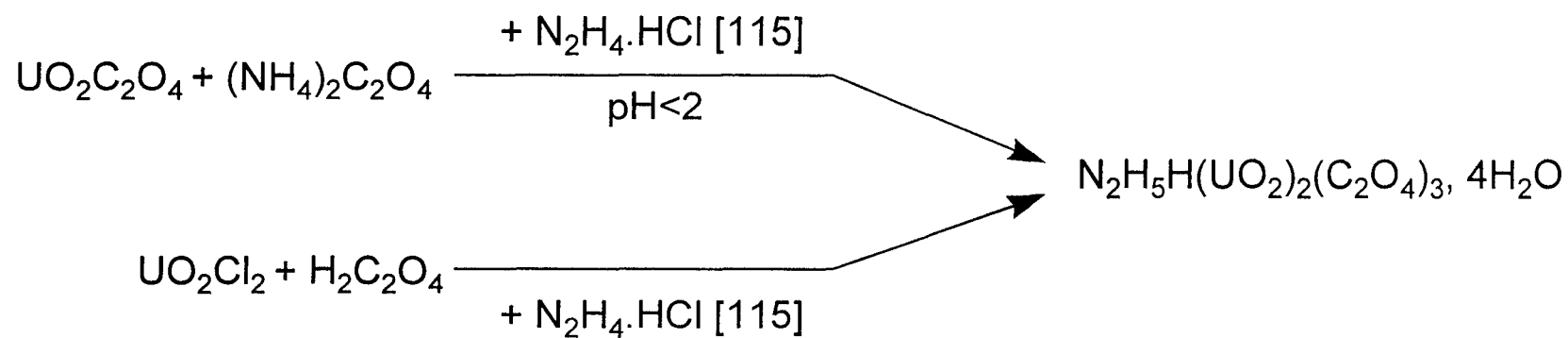
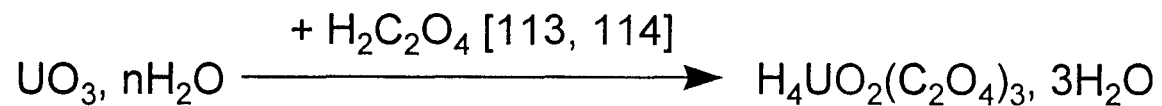


COMPTON

Oxalates doubles d'uranium VI et d'hydrazinium

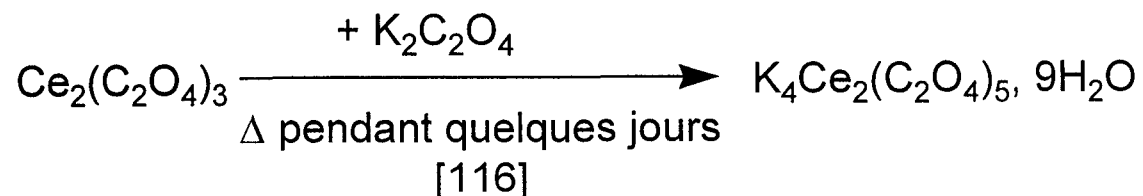
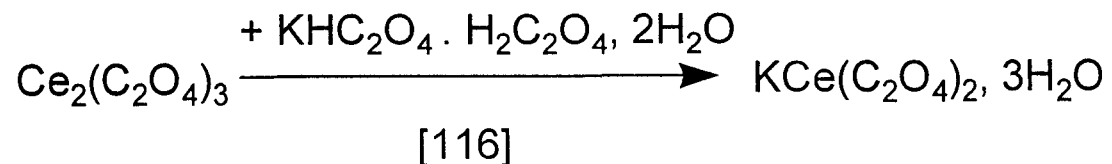


Oxalates doubles acides d'uranium VI

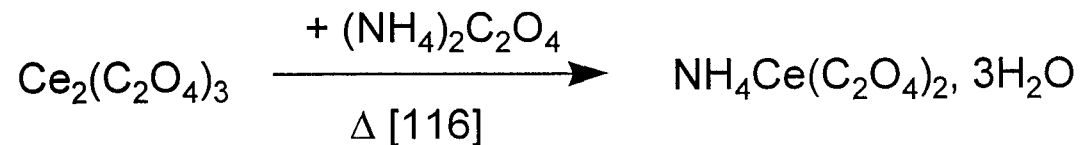


CONFIDENTIAL

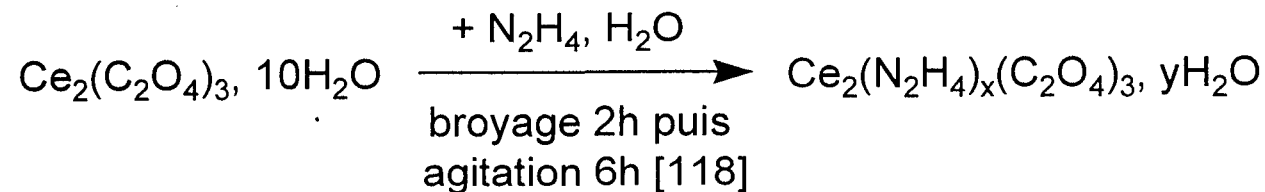
Oxalates doubles de cérium III et de potassium



Oxalate double de cérium III et d'ammonium

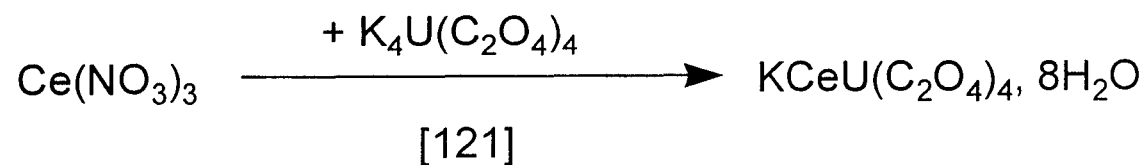


Oxalate de cérium III contenant de l'hydrazine



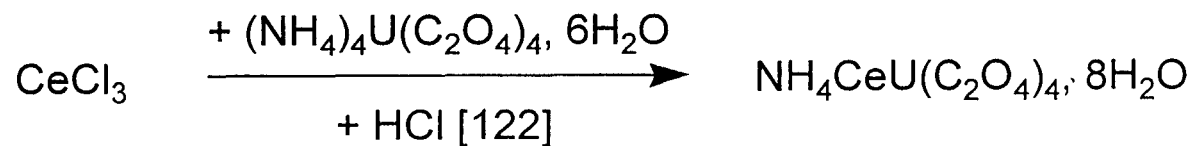
CONFIDENTIEL

Oxalate triple d'uranium IV et de cérium III et de potassium

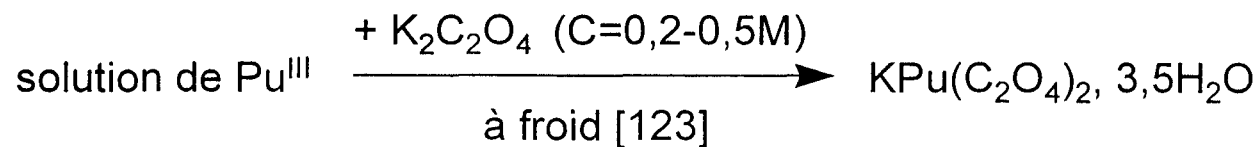


CONFIDENTIEL

Oxalate triple d'uranium IV et de cérium III et d'ammonium

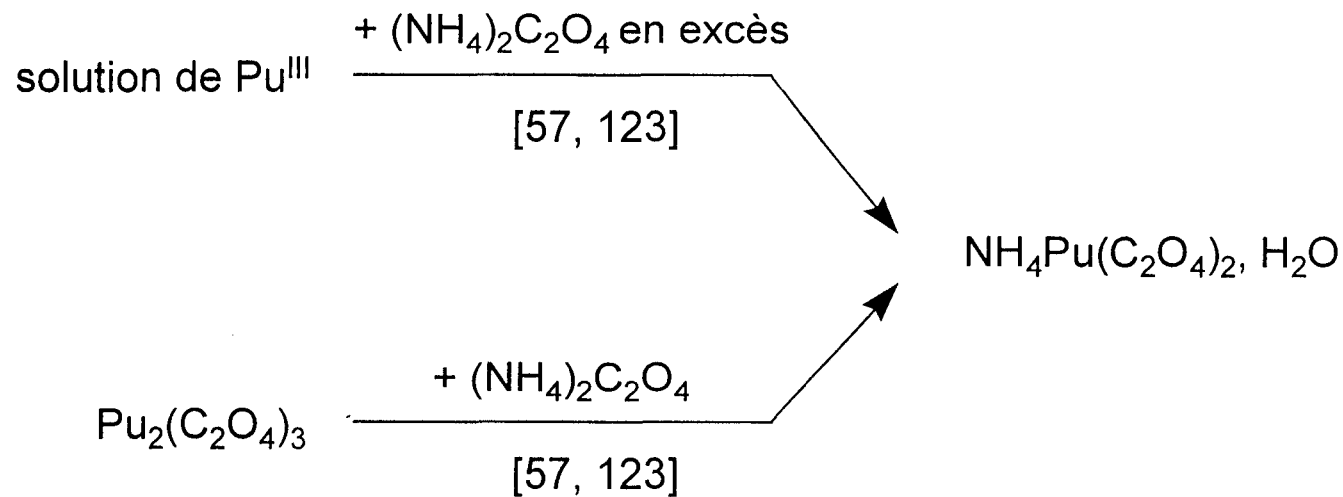


Oxalate double de plutonium III et de potassium

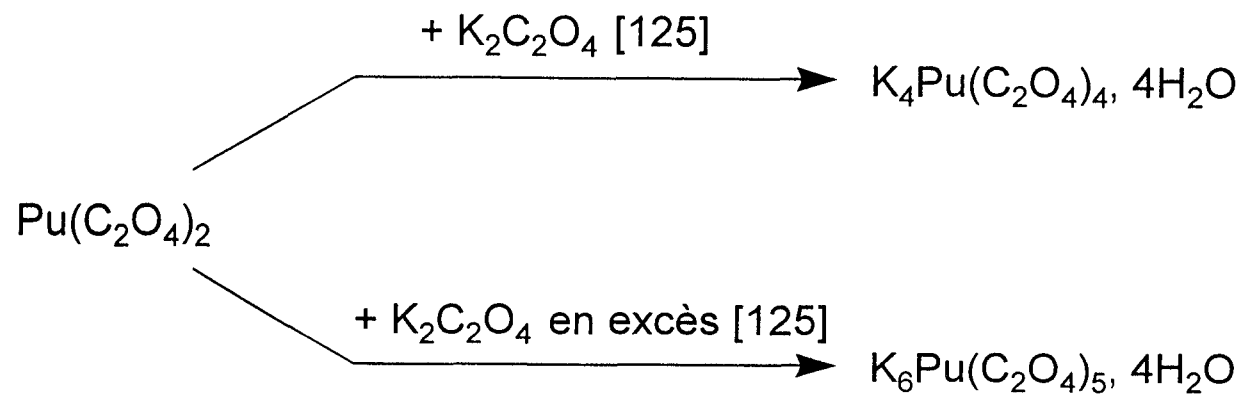


CONFIDENTIEL

Oxalate double de plutonium III et d'ammonium



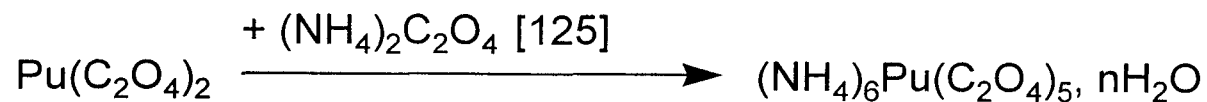
Oxalates doubles de plutonium IV et de potassium



CONFIDENTIEL

annexe 1 (suite)

Oxalate double de plutonium IV et d'ammonium



Réactifs commerciaux utilisés :**CONFIDENTIEL**

- ◆ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Labosi* (pureté 99%) $M=502,13\text{g/mol}$
- ◆ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Fluka* (pureté 99,5%) $M=126,07\text{g/mol}$
- ◆ KOH solution de marque *Prolabo*, RP Normapur, $d=1,33, 34$ à 36%,
 $M=56,11\text{g/mol}$.
- ◆ $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$ solution de marque *Acros*, $d=1,032, 99\%$, $M=50,06\text{g/mol}$.
- ◆ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Acros* (pureté 99,5%) $M=434,22\text{g/mol}$
- ◆ HNO_3 solution de marque *Carlo Erba*, 65%, $d_{20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C}}=1,40\pm 0,01$,
 $M=63,013\text{g/mol}$
- ◆ H_3PO_4 solution de marque *Carlo Erba*, 85%, $d_{20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C}}=1,695\pm 0,006$,
 $M=97,995\text{g/mol}$
- ◆ $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Janssen Chimica* (pureté 98+%)
 $M=433,02\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=435,02\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Acros* (pureté 99,9%) $M=446,07\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=449,13\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=444,46\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Er}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=443,35\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=435,02\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=438,35\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=438,59\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,99%) $M=451,36\text{g/mol}$
- ◆ $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ solide de marque *Aldrich* (pureté 99,9%) $M=360,99\text{g/mol}$

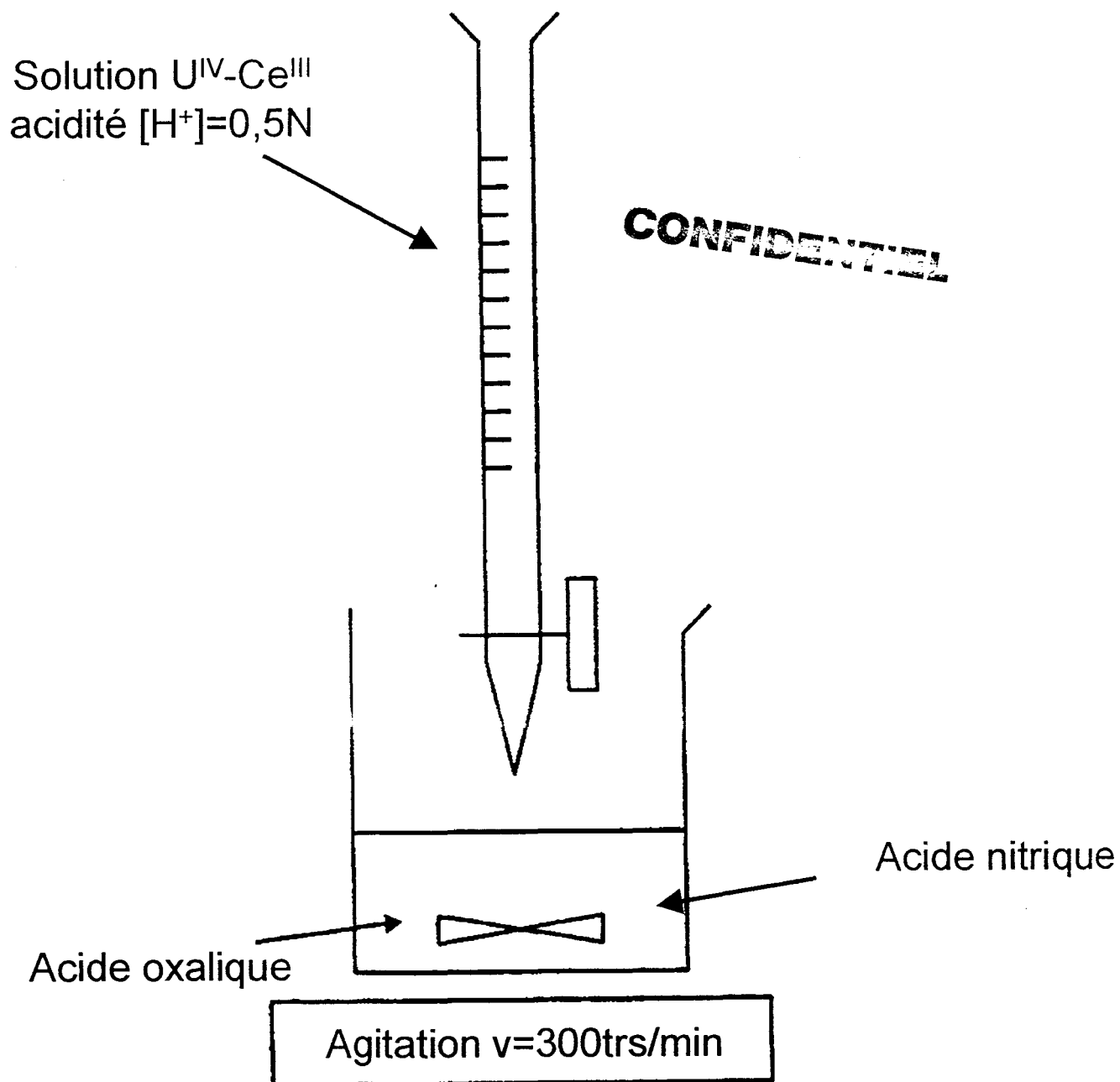
Tableau 1 : Conditions expérimentales des premiers essais U^{IV}-U^{VI}

Composition	$x = \text{UO}_2^{2+} / (\text{U}^{4+} + \text{UO}_2^{2+})$	0,5	0,66	0,75
Solution UO_2^{2+} - U^{4+} dans la fiole jaugée	concentration de U^{4+} en mol/L	0,0251	0,0251	0,0251
	concentration de UO_2^{2+} en mol/L	0,0251	0,0502	0,0752
	volume inséré dans la burette en mL	40	40	25,6
Solution de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans le bécher	excès ($\times 10^2$) en mol/L	1,00	1,33	1,47
	concentration de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en mol/L	0,0782	0,1043	0,1043
	volume contenu dans le bécher en mL	50	50	40
Concentrations finales dans le bécher avant précipitation	$\text{U}^{4+} (\times 10^3)$ en mol/L	11,16	11,16	9,79
	$\text{UO}_2^{2+} (\times 10^3)$ en mol/L	11,16	22,31	29,34
	H^+ en mol/L	0,5905	0,1030	0,1107

Tableau 2 : Conditions expérimentales de la seconde série des essais U^{IV}-U^{VI}

Composition	$x = \text{UO}_2^{2+} / (\text{U}^{4+} + \text{UO}_2^{2+})$	0,33	0,5	0,66	0,75
Solution UO_2^{2+} - U^{4+} dans la fiole jaugée	concentration de U^{4+} en mol/L	0,0251	0,125	0,125	0,125
	concentration de UO_2^{2+} en mol/L	0,125	0,125	0,251	0,376
	volume inséré dans la burette en mL	40	40	40	40
Solution de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans le bécher	excès ($\times 10^2$) en mol/L	9,40	5,70	7,55	9,45
	concentration de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en mol/L	0,815	0,489	0,652	0,815
	volume contenu dans le bécher en mL	40	40	40	40
Concentrations finales dans le bécher avant précipitation	$\text{U}^{4+} (\times 10^3)$ en mol/L	125,5	62,5	62,5	62,5
	$\text{UO}_2^{2+} (\times 10^3)$ en mol/L	62,5	62,5	125,5	188
	H^+ en mol/L	0,7340	0,4318	0,5582	0,6835

Montage expérimental



Conditions expérimentales utilisées pour la mise en évidence d'un nouveau composé dans le système U^{IV}-Ce^{III}

- Synthèses dans les conditions suivantes :
- ♦ température de synthèse T=19-21°C
 - ♦ excès d'oxalate théorique 0,04M
 - ♦ acidité finale théorique 0,3M
 - ♦ volume final V=100mL

CONFIDENTIEL

$x = \text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{U}^{4+})$	Quantités introduites		
	Ce^{3+} ($\times 10^3$ mol)	U^{4+} ($\times 10^3$ mol)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\times 10^3$ mol)
0	0	1,21	4,42
0,10	0,27	2,42	9,25
0,20	0,61	2,42	9,75
0,30	1,04	2,42	10,39
0,40	1,61	2,42	11,26
0,45	1,98	2,42	11,81
0,50	2,42	2,42	12,47
0,55	2,96	2,42	13,28
0,60	3,64	2,42	14,30
0,65	4,50	2,42	15,59
0,67	4,92	2,42	16,22
0,70	5,66	2,42	17,33
0,75	7,26	2,42	19,73
1	1,99	0	4,99

Conditions expérimentales utilisées pour la mise en évidence du domaine de formation de l'oxalate double UCe

Paramètres fixés : ♦ température de synthèse T=19-21°C

♦ 20mL de la solution $[U^{IV}]=[Ce^{III}]=0,121\text{mol/L}$

CONFIDENTIEL

Volume H ₂ C ₂ O ₄ 0,7M (mL)	Volume HNO ₃ 14,44M (mL)	Volume H ₂ O (mL)	Acidité finale théorique (mol/L)	Excès d'oxalate théorique (mol/L)
12,10	0	67,90	0,27	0
12,10	0	0	0,84	0
14,95	1,60	63,45	0,50	0,02
14,95	5,05	60	1	0,02
14,95	8,50	56,55	1,50	0,02
13,85	0	13,85	0,57	0,026
13,85	0	6,90	0,66	0,030
13,85	0	3,45	0,72	0,033
13,85	0	0	0,80	0,036
17,80	0	62,20	0,276	0,04
17,80	5,05	57,15	1	0,04
17,80	8,50	53,70	1,50	0,04
17,80	12	50,20	2	0,04
17,80	18,90	43,30	3	0,04
22,80	5,05	52,15	1	0,075
22,80	9,45	52,15	1,60	0,075
22,80	11,95	45,25	2	0,075
22,80	18,90	38,30	3	0,075
73,30	0	335,05	0,10	0,1
33,80	0	98,10	0,20	0,1
27,00	0	57,30	0,276	0,1
25,70	0	49,30	0,30	0,1
26,40	0,80	52,80	0,40	0,1
26,40	1,50	52,10	0,50	0,1
26,40	2,25	51,35	0,60	0,1
26,40	5	48,60	1	0,1
26,40	11,95	41,65	2	0,1
26,40	15,45	38,15	2,50	0,1
26,40	18,90	34,70	3	0,1
26,40	22,35	31,25	3,50	0,1
26,40	25,80	27,80	4	0,1
33,55	8,50	37,95	1,50	0,15
33,55	11,95	34,50	2	0,15
33,55	15,40	31,05	2,50	0,15
33,55	19,40	27,05	3	0,15

Conditions expérimentales utilisées pour la mise en évidence du domaine de formation de l'oxalate double UCe

Paramètres fixés : ♦ température de synthèse T=19-21°C

♦ 20mL de la solution $[U^{IV}]=[Ce^{III}]=0,121\text{mol/L}$

Volume $H_2C_2O_4$ 0,7M (mL)	Volume HNO_3 14,44M (mL)	Volume H_2O (mL)	Acidité finale théorique (mol/L)	Excès d'oxalate théorique (mol/L)
44,10	0	47,80	0,276	0,2
29,50	3,60	24,90	1	0,2*
40,70	8,50	30,80	1,50	0,2
40,70	11,95	27,35	2	0,2
40,70	18,90	20,40	3	0,2
40,70	25,80	13,50	4	0,2
63,80	0	36,80	0,276	0,3
55,00	4,95	20,05	1	0,3
55,00	11,90	13,10	2	0,3
55,00	18,90	6,10	3	0,3
56,10	26,50	0	4	0,3
69,25	1,30	9,45	0,50	0,4
69,25	3,15	7,60	0,75	0,4
69,25	4,90	5,85	1	0,4
69,25	10,15	0,60	1,75	0,4
90,10	26,40	0	3	0,4
92,35	0	0	0,32	0,5
96,90	1,80	0	0,50	0,5
111,00	7,45	0	1	0,5
157,85	26,20	0	2	0,5
286,70	77,75	0	3	0,5

* V=14,5mL de la solution $[U^{IV}]=[Ce^{III}]=0,121\text{mol/L}$

Tableau 1 : Conditions expérimentales utilisées pour les essais U^{IV}-Sm^{III}

Paramètres fixés : ♦ température de synthèse T=20°C
 ♦ 20mL de la solution [U^{IV}]=[Ln^{III}]=0,121mol/L

Volume H ₂ C ₂ O ₄ 0,7M (mL)	17,35	20,00	28,20
Volume H ₂ O (mL)	54,50	15,10	8,10
Excès d'oxalate théorique (mol/L)	0,04	0,1	0,2
Acidité finale théorique (mol/L)	0,3	0,5	0,5

CONFIDENTIEL**Tableau 2 : Conditions expérimentales utilisées pour les essais U^{IV}-Pu^{III}**

Paramètre fixé : ♦ température de synthèse T=20°C

Concentration de la solution U ^{IV} -Pu ^{III} (mol/L)	0,108
Acidité de la solution U ^{IV} -Pu ^{III} (mol/L)	3,09
Volume H ₂ C ₂ O ₄ 0,7M (mL)	14,45
Volume H ₂ O (mL)	70,90
Excès d'oxalate théorique (mol/L)	0,046
Acidité finale théorique (mol/L)	0,567