

- [5] *L. Werthemann, R. Keese & A. Eschenmoser* (unveröffentlicht); *L. Werthemann*, Dissertation Nr. 4097, ETH Zürich (1968).
- [6] *G. N. Schrautzer & R. J. Windgassen*, Chem. Ber. 99, 602 (1966).
- [7] *A. H. Maki, N. Edelstein, A. Davidson & R. H. Holm*, J. Amer. chem. Soc. 86, 4580 (1964).
- [8] *C. G. Windsor, J. H. M. Thornley, J. H. E. Griffiths & J. Owen*, Proc. Phys. Soc. (London) 80, 803 (1962).
- [9] *J. H. Bayston, N. K. King, F. D. Looney & M. E. Winfield*, J. Amer. chem. Soc. 91, 2775 (1969).
- [10] *G. N. Schrautzer & L. P. Lee*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1551 (1970).
- [11] *F. Fischer & G. Pfeleiderer*, Z. anorg. allg. Chem. 124, 61 (1922).
- [12] *H. C. Stynes & J. A. Ibers*, J. Amer. chem. Soc. 94, 1559 (1972); *F. A. Walker*, Proceedings of the Fourteenth International Conference on Coordination Chemistry, Toronto 1972, 424.
- [13] *G. Amiconi, M. Brunori & E. Magnusson*, Nature 228, 549 (1970).

297. Extraction liquide-liquide par des esters alkylphosphoriques

I. Extraction de l'yttrium par l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique¹⁾

par **G. Brunisholz**, **W. Hirsbrunner** et **R. Roulet**

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(11 IX 72)

Summary. The extraction of macro-amounts of Yttrium from solutions of nitric and perchloric acids by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid has been studied. The extraction of Yttrium is more effective from the perchloric medium and takes place by two mechanisms: an ion-exchange reaction Y^{3+}/H^+ at low concentrations and a solvation reaction at high concentrations of Yttrium. The stability constant of the mononitratocomplex YNO_3^{2+} has been estimated.

1. Introduction. – La grande majorité des publications concernant la séparation des terres rares par extraction liquide-liquide au moyen d'esters dialkylphosphoriques (HG) sont consacrées à des systèmes où le métal est en concentration de traceur radioactif ($< 10^{-5} M$) [2]–[8]. Dans ces conditions, l'extraction a lieu par un mécanisme selon :



(Ln = terre rare; $(HG)_2$ = dimère en solution organique; les indices aq et org indiquent la phase dans laquelle se trouve l'espèce)

La valeur de n dépend de la nature du diluant (hydrocarbures aliphatiques n = 2,5; hydrocarbures aromatiques n = 3,0).

L'extraction à des macroconcentrations n'a fait l'objet que de quelques travaux. *Harada & Smutz* [9] ont étudié le système $YCl_3-HCl-H_2O-H(DEHP)/kérosène$ $H(DEHP)$ = acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique; l'extraction par échange d'ions n'est mise en évidence que pour des faibles concentrations d'yttrium et dans un domaine d'acidité limité (2 à 6M). Un autre travail concerne l'extraction du chlorure d'yttrium par le même extractant, en présence d'autres terres rares [10]. La séparation de mélanges Ho–Y–Er en milieu nitrique ou chlorhydrique est reportée par

¹⁾ Extrait de la thèse de *W. Hirsbrunner* [1].

Michelsen & Smutz [11] en fonction de l'acidité, pour une seule concentration de terres rares.

Notre travail est consacré à l'étude de l'extraction de l'yttrium à des macroconcentrations par l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique, en milieu nitrique ou perchlorique. Les différents paramètres étudiés sont l'acidité de la phase aqueuse ainsi que les concentrations de la terre rare et de l'extractant.

2. Résultats. – Nos résultats expérimentaux sont reportés dans les tableaux 1 et 2 pour le système $Y(NO_3)_3-HNO_3-H_2O-H(DEHP)/kérosène$ et dans le tableau 3 pour le système $Y(ClO_4)_3-HClO_4-H_2O-H(DEHP)/kérosène$.

Tableau 1. Système $Y^{3+}-H^+-NO_3^- - H(DEHP)/kérosène$

Acidité initiale HNO_3	Concentration initiale de $Y(NO_3)_3$ (mole/l)	Acidité à l'éq. d'extraction	Coefficient de partage D_Y	Acidité initiale HNO_3	Concentration initiale de $Y(NO_3)_3$ (mole/l)	Acidité à l'éq. d'extraction	Coefficient de partage D_Y
a) concentration de $H(DEHP) = 0,25 M$							
1,01	0,00237	1,07	14,6	1,01	0,0237	non dosé	3,9
1,01	0,00474	1,07	12,4	1,01	0,0474	non dosé	1,26
1,01	0,00711	1,07	11,4	1,01	0,0711	non dosé	0,69
1,01	0,00948	1,04	9,9	1,01	0,0948	non dosé	0,47
b) concentration de $H(DEHP) = 0,50 M$							
1,01	0,00474	1,04	40	2,98	0,100	3,22	0,51
1,01	0,00948	1,06	30	3,98	0,100	4,02	0,36
1,01	0,0237	1,10	15,5	4,97	0,100	5,20	0,25
1,01	0,0474	1,16	7,1	5,96	0,100	6,02	0,22
1,01	0,0711	1,19	3,2	7,46	0,100	7,72	0,22
1,01	0,0948	1,24	1,75	9,94	0,100	9,89	0,29
0,497	0,100	non dosé	2,47	0,398	10^{-3}	0,404	960
0,596	0,100	non dosé	2,23	0,497	10^{-3}	0,52	528
0,746	0,100	non dosé	2,01	0,596	10^{-3}	0,61	343
0,895	0,100	non dosé	1,84	0,746	10^{-3}	0,79	172
1,99	0,100	2,17	0,89	0,895	10^{-3}	0,96	90
c) concentration de $H(DEHP) = 1,00 M$							
1,01	0,00237	1,06	199	0,497	0,100	0,810	100
1,01	0,00474	1,08	182	0,596	0,100	non dosé	76
1,01	0,00711	1,07	177	0,746	0,100	1,06	45
1,01	0,00948	1,11	174	0,895	0,100	non dosé	30
1,01	0,0237	1,13	131	1,99	0,100	2,25	4,8
1,01	0,0474	1,24	76	2,98	0,100	3,18	2,14
1,01	0,0711	1,29	43	3,98	0,100	4,24	1,23
1,01	0,0948	1,31	25,4	4,97	0,100	5,27	0,85
0,099	0,100	0,381	719	5,96	0,100	6,08	0,74
0,199	0,100	non dosé	397	7,46	0,100	7,77	0,67
0,298	0,100	0,585	252	9,94	0,100	10,0	0,88
0,398	0,100	non dosé	156				

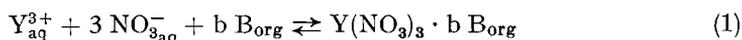
Tableau 2. Influence de la concentration de H(DEHP) sur l'extraction de $Y(NO_3)_3$ $2,5 \cdot 10^{-3}M$ en présence de HNO_3 1,00M

Concentration de l'extractant (mole/l)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
Acidité à l'équilibre d'extraction (mole/l)	1,00	1,05	1,01	1,07	1,02	1,06	1,06	1,04	1,09
Coefficient de partage D_Y	1,72	8,4	20,5	35	55	79	98	125	131

 Tableau 3. Système $Y^{3+}-H^+-ClO_4^- - H(DEHP)/kérosène$

Concentration initiale de H(DEHP)	Acidité initiale $HClO_4$ (mole/l)	Concentration initiale de $Y(ClO_4)_3$	Acidité à l'éq. d'extraction	Coefficient de partage D_Y
0,25	1,00	0,00100	1,01	23,1
0,25	1,00	0,00299	1,01	20,8
0,25	1,00	0,00597	1,06	15,9
0,25	1,00	0,00995	1,01	13,0
0,25	1,00	0,0299	1,10	3,4
0,25	1,00	0,0597	1,12	0,92
0,25	1,00	0,0995	1,13	0,48
0,50	0,500	0,00100	0,51	642
0,50	0,600	0,00100	0,62	402
0,50	0,800	0,00100	0,83	183
0,50	1,000	0,00100	0,98	96
1,00	0,100	0,0995	0,40	820
1,00	0,200	0,0995	0,50	468
1,00	0,300	0,0995	0,59	318
1,00	0,400	0,0995	0,70	208
1,00	0,500	0,0995	0,79	144
1,00	0,600	0,0995	0,89	96
1,00	1,00	0,0995	1,28	32,8
0,10	1,00	0,00100	1,01	2,88
0,20	1,00	0,00100	1,02	15,2
0,30	1,00	0,00100	1,02	35
0,40	1,00	0,00100	1,05	59
0,60	1,00	0,00100	1,09	123
0,80	1,00	0,00100	1,02	202
1,00	1,00	0,00100	1,02	285

3. Discussion. – 3.1. *Influence de l'acidité.* La fig. 1 indique l'influence de l'acidité sur l'extraction de $Y(NO_3)_3$ (concentration initiale 0,1M) par H(DEHP). Aux faibles acidités, il y a diminution linéaire de $\log D_Y$ avec l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre d'extraction. La pente calculée vaut $-2,8 \pm 0,1$. Nous en concluons qu'il y a extraction par réaction d'échange d'ions Y^{3+} contre H^+ . Le changement de l'allure de la courbe à des acidités supérieures à 3M peut s'expliquer par la superposition d'un mécanisme d'extraction par solvatation à celui par échange d'ions et par l'existence de YNO_3^{2+} en solution aqueuse. L'extraction par solvatation est représentée par l'équation:



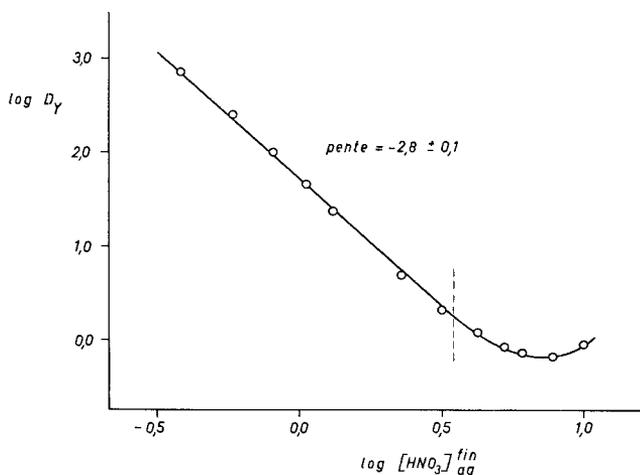


Fig. 1. Influence de l'acidité sur l'extraction de $Y(NO_3)_3$ 0,1 M par H(DEHP) 1,0 M/kérosène

où B représente une entité d'extractant. L'extraction passe par un minimum à une concentration de HNO_3 de 7 à 8 M. A partir de ce minimum, l'extraction par solvatation prédomine. Le minimum constaté se situe à une acidité plus élevée que pour des concentrations d'yttrium très faibles [6].

La comparaison de l'extraction de l'yttrium dans les systèmes perchlorique et nitrique (fig. 2) indique que celle-ci a lieu dans les deux cas par un mécanisme d'échange

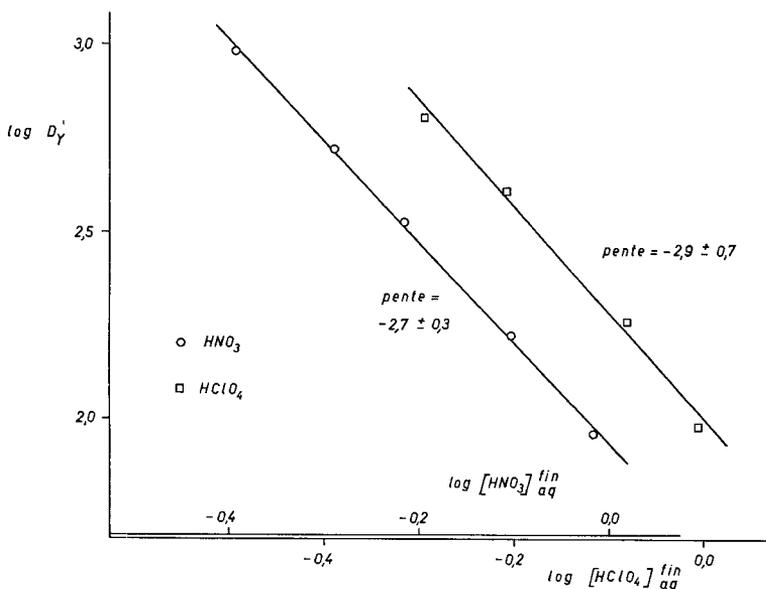


Fig. 2. Influence de l'acidité sur l'extraction de $Y(NO_3)_3$ et $Y(ClO_4)_3$ 10^{-3} M par H(DEHP) 0,50 M/kérosène

d'ions pour une acidité inférieure à 1 M ($[Y^{3+}] = 10^{-3}M$). Les pentes calculées des droites valent respectivement $-2,9 \pm 0,7$ et $-2,7 \pm 0,3$. D'autre part, le coefficient de partage est moins élevé dans le système nitrique que dans le système perchlorique à cause de la présence du mononitratocomplexe d'yttrium YNO_3^{2+} .

La variation de $\log D_Y$ en fonction du logarithme de l'activité de l'acide dans les phases aqueuses à l'équilibre d'extraction est également linéaire dans les deux systèmes de pentes proches de -3 (fig. 3). Les activités de HNO_3 et de $HClO_4$ sont calculées d'après les données de la littérature [12], en négligeant toutefois la présence du sel (dont la concentration est au moins 10^4 fois plus faible que celle de l'acide).

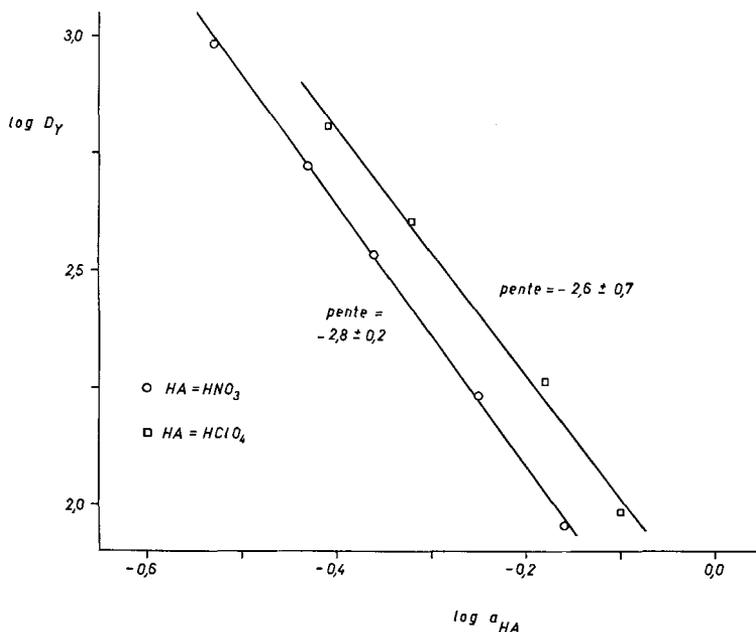


Fig. 3. Variation du coefficient d'extraction de l'yttrium en fonction de l'activité de HNO_3 ou $HClO_4$

$$[H(\text{DEHP})] = 0,50 \text{ M/kérosène}; [Y]_{\text{aq}}^{\text{init}} = 10^{-3} \text{ M}; \\ [HClO_4] = 0,5-1,0 \text{ M}; [HNO_3] = 0,4-0,9 \text{ M}$$

Le mécanisme d'échange d'ions aux faibles acidités est confirmé par les résultats d'analyse. En effet, en admettant l'échange de 3 H^+ contre Y^{3+} , l'acidité des phases aqueuses à l'équilibre est donnée par la relation:

$$[HA]_{\text{aq}}^{\text{calc}} = [HA]_{\text{aq}}^{\text{init}} + 3 [Y]_{\text{org}}^{\text{fin}} \quad (2)$$

($[HA]_{\text{aq}}^{\text{init}}$ = acidité initiale de la phase aqueuse; $[Y]_{\text{org}}^{\text{fin}}$ = concentration de l'yttrium dans la phase organique à l'équilibre, déterminée par comptage; $A^- = NO_3^-$ ou ClO_4^-)

La concordance entre les acidités de HA_{aq} calculée selon (1) et déterminées expérimentalement est excellente, comme le montre l'exemple du tableau 4.

Tableau 4. Comparaison de $[HClO_4]_{aq}^{fin}$ et $[HClO_4]_{aq}^{calc}$ pour l'extraction de $Y(ClO_4)_3$ 0,0995M par $H(DEHP)$ 1,00M/kérovène

$[HClO_4]_{aq}^{init}$ (mole/l)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	1,00
$[HClO_4]_{aq}^{fin}$ (mole/l)	0,40	0,50	0,59	0,70	0,79	0,89	1,28
$[HClO_4]_{aq}^{calc}$ (mole/l)	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,29

3.2. Influence de la concentration de l'yttrium. Nous avons observé que la phase organique est saturée en terre rare pour un rapport mole extractant/at.-g Y de $7,0 \pm 0,2$; au dessous de cette limite, il y a précipitation sous forme d'un gel blanc ($[Y(DEHP)_3]_n$?[13]). Cette limite de solubilité est reportée dans la fig. 4, pour des

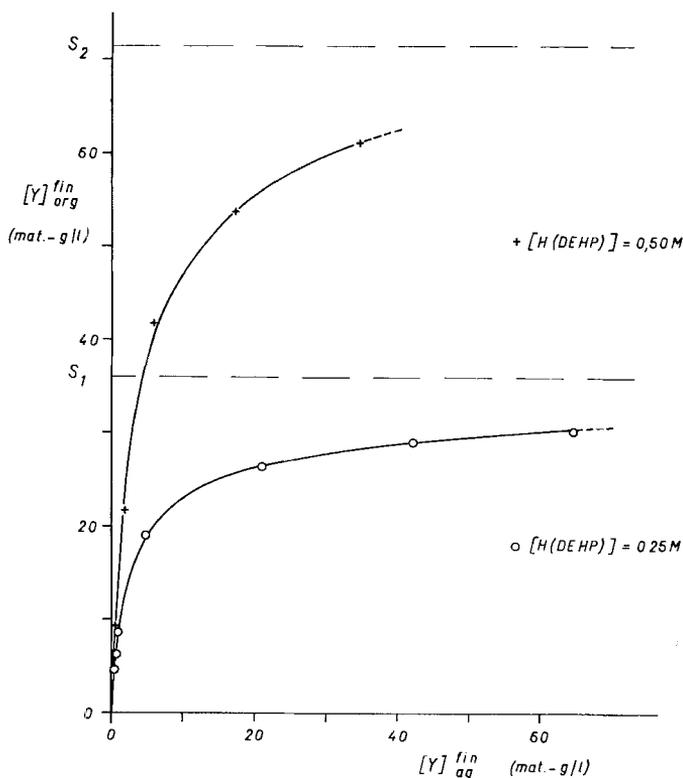


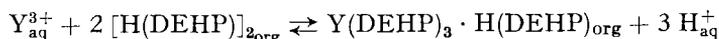
Fig. 4. Courbes de partage de l'yttrium dans le système $Y^{3+}-H^+-NO_3^- - H(DEHP)/k\acute{e}rov\grave{e}ne$. $[HNO_3]^{init} = 1,0 M$

concentrations de $H(DEHP)$ de 0,25 M (S_1) et 0,50 M (S_2) respectivement. La concentration de l'yttrium dans la phase organique croît très rapidement, puis se rapproche asymptotiquement de la limite de solubilité S . Au fur et à mesure que l'yttrium est extrait, l'acidité de la phase aqueuse augmente, défavorisant l'extraction du métal. Dans les conditions de la fig. 4, le mécanisme d'extraction est du type échange d'ions.

3.3. *Influence de la concentration de l'extractant.* La variation de $\log D_Y$ en fonction de $\log [H(DEHP)]$ est linéaire dans les systèmes nitrique et perchlorique, avec une pente calculée de $2,0 \pm 0,1$ (fig. 5). Par conséquent, deux dimères $[H(DEHP)]_2$ participent à l'extraction de l'yttrium. Ce graphique indique en outre que l'extraction est meilleure dans le système perchlorique.

3.4. *Conclusions.* L'extraction de l'yttrium dans des solutions de HNO_3 ou de $HClO_4$ par $H(DEHP)$ suit deux mécanismes selon l'acidité de la solution :

a) échange d'ions aux faibles acidités ($< 3M$):



La composition du complexe extrait est obtenue par bilan de masse; son existence n'a cependant pas été prouvée par des méthodes directes.

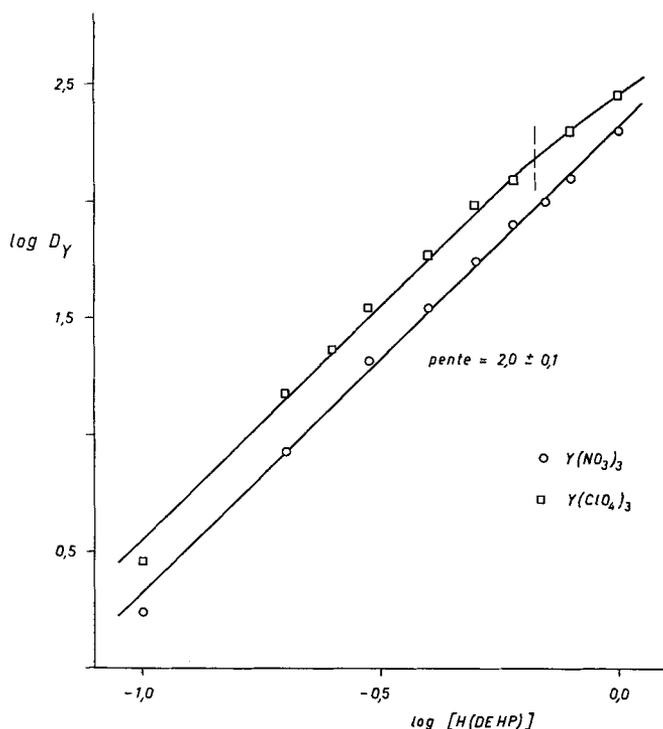


Fig. 5. Influence de la concentration de $H(DEHP)$ sur l'extraction de $Y(NO_3)_3$ $2,5 \cdot 10^{-3}M$ et $Y(ClO_4)_3$ $10^{-3}M$ (phases aqueuses $1,0N$ en acide)

b) solvation aux fortes acidités (équation 1).

Cette équation est analogue à celle décrivant l'extraction d'une terre rare par le tri-*n*-butylphosphate (ester neutre).

En milieu nitrique, l'yttrium se trouve partiellement sous forme de YNO_3^+ [14]; par conséquent, le coefficient de partage de la terre rare est plus grand dans le système perchlorique que dans le système nitrique. Par comparaison avec l'extraction

de YCl_3 [9], nous pouvons établir la séquence $Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$ de l'influence de l'anion A^- .

La précipitation de $[Y(DEHP)_3]_n$ intervient lorsque le rapport mole extractant/at.-g Y est inférieur à $7,0 \pm 0,2$. La formation du complexe de formule calculée selon le bilan de masse exige un rapport de 4. Nous concluons de ces deux valeurs que le complexe n'est pas soluble dans le kérosène; pour le maintenir en phase organique, un excès d'extractant libre est donc nécessaire (3 moles $H(DEHP)$ par mole $Y(DEHP)_3 \cdot H(DEHP)$). Le rapport minimum mole $H(DEHP)/at.-g Ln$ vaut 6,9 pour YCl_3 [9] et 7,7 pour $SmCl_3$ [15].

4. Estimation de la constante de stabilité YNO_3^{2+} . – Nous attribuons le fait que les coefficients de partage sont plus petits dans le système nitrique que dans le système perchlorique à l'existence de l'espèce YNO_3^{2+} (voir 3.4). La constante de stabilité de YNO_3^{2+} peut être calculée à partir des coefficients de partage du métal dans les deux systèmes, pour des conditions d'extraction identiques:

$$D_Y^{ClO_4} = [YG_3 \cdot HG]_{org} \cdot [Y^{3+}]_{aq}^{-1}$$

$$D_Y^{NO_3} = [YG_3 \cdot HG]_{org} \cdot ([Y^{3+}]_{aq} + [YNO_3^{2+}]_{aq})^{-1}$$

en posant $d = D_Y^{ClO_4}/D_Y^{NO_3}$, on obtient:

$$K_1 = (d - 1) \cdot [NO_3^-]^{-1}$$

Lorsque la concentration d'yttrium est au moins 100 fois plus faible que $[NO_3^-]_{aq}$, on peut admettre comme égales les concentrations initiale et à l'équilibre de l'anion nitrate. Quelques valeurs de K_1 pour des conditions d'extraction différentes sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5. Valeurs de $K_1 = [YNO_3^{2+}] \cdot [Y^{3+}]^{-1} \cdot [NO_3^-]^{-1}$ pour une force ionique 1,00 (HNO_3) et à 22°

$[Y]_{aq}^{init} \cdot 10^3$ (mole/l)	2,5	2,4	6,0	2,5	2,5	2,5	100
$[H(DEHP)]$ (mole/l)	0,10	0,25	0,25	0,30	0,80	1,00	1,00
K_1	0,54	0,48	0,30	0,54	0,55	0,37	0,37

La constante de stabilité de YNO_3^{2+} vaut en moyenne $K_1 = 0,45 \pm 0,10$. Cette valeur est en accord avec les constantes de stabilité des complexes d'autres terres rares, obtenues par des méthodes différentes. Par exemple, K_1 vaut 0,60 pour $HoNO_3^{2+}$ [16], 0,47 pour $ErNO_3^{2+}$ [16] et 0,6 pour $TmNO_3^{2+}$ [14]. *Choppin & Unrein* ont trouvé pour YCl_3^{2+} une valeur de 0,93 [17]. L'ordre des stabilités des complexes $YCl_3^{2+} > YNO_3^{2+} > YClO_4^{2+}$ est bien parallèle à la séquence donnant l'influence de l'anion sur l'extraction (voir 3.4).

5. Partie expérimentale

5.1. *Produits.* L'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique a été gracieusement fourni par *Union Carbide*, avec une teneur de 96% du monoacide par rapport au diacide $H_2(MEHP)$. La purification de $H(DEHP)$ a été effectuée selon *Kosinski & Bostian* [18]. Le produit purifié a été dosé potentiométriquement par $NaOH$ 0,1N dans l'éthanol à 80%; il ne contenait pas de diacide. La concentration de $H(DEHP)$ est donnée pour la forme monomère de l'acide. Le kérosène (*Fluka, purum*) a été utilisé sans purification. Les acides nitrique et perchlorique sont de qualité «pour analyse» (*Merck*). Le nitrate et le perchlorate d'yttrium ont été préparés à partir de Y_2O_3 (>99,9%, *B. Ring*).

5.2. *Méthode d'analyse.* L'yttrium a été dosé par une méthode radiométrique. L'isotope ^{91}Y (émetteur β^- , période 58 jours) provient du *Radiochemical Center*, Amersham (livré sous forme de chlorure dans HCl 1N). Le radioisotope est dilué environ 1000 fois par HNO_3 ou HClO_4 . Comptage. Appareillage: compteur automatique à scintillation liquide Tricarb 3380 (*Packard Instruments Comp.*). Les échantillons pour le comptage contiennent 1 ml de la phase à analyser (aqueuse ou organique) + 6 ml H_2O désionisée + 8 ml de liquide scintillant. Celui-ci a la composition suivante: 700 ml de toluène (p. scint. *Merck*) + 300 ml Triton X-100 (*Packard*) + 7,0 g PPO (p. scint. *Packard*) + 0,35 g POPOP (p. scint. *Packard*). Chaque échantillon (sous forme d'émulsion), thermostaté à 4°, est analysé deux fois à statistique constante (10^5 coups). Le rendement de comptage n'est pas influencé par la nature de la phase analysée. L'acidité jusqu'à 6M et la concentration d'yttrium jusqu'à 1,5M n'influencent pas le comptage.

5.3 *Technique de travail.* Nous avons effectué des séries d'extractions à un seul paramètre variable. Dans les séries à composition constante de la phase organique, la solution stock du solvant organique est prééquilibrée avec une solution aqueuse contenant ^{91}Y (env. 0,1 $\mu\text{Ci/ml}$); la quasi-totalité du traceur passe en phase organique. L'acidité correspond à celle utilisée dans les extractions. Dans les séries où la composition de la phase organique est variable, chacune de celles-ci est prééquilibrée séparément.

Extractions. Des volumes égaux (5 à 11 ml) des phases aqueuse (contenant $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ et HNO_3 en concentrations voulues) et organique (contenant le radioisotope) sont agitées mécaniquement dans des ampoules à décanter pendant une heure. On laisse décanter une nuit au moins. Les phases sont alors bien séparées et limpides. Toutes les extractions sont effectuées à température ambiante ($22 \pm 3^\circ$).

Coefficients de partage. Le coefficient de partage D de chaque extraction est le rapport des moyennes des cpm_{org} et de cpm_{aq} de deux échantillons par phase. L'erreur relative de D est estimée à 4% dans la majorité des cas.

Nous remercions l'Institut de Radiophysique Appliquée (Dir.: Prof. *P. Lerch*) de la mise à disposition de son compteur TRICARB et le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* pour l'appui accordé à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *W. Hirsbrunner*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1972.
- [2] *D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier & W. J. Driscoll*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 4, 334 (1957).
- [3] *D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll & R. J. Sironen*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 7, 276 (1958).
- [4] *Z. Kolarik & H. Pankova*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 28, 2325 (1966).
- [5] *Z. Kolarik* dans «*Solvent extraction Chemistry*», Ed. D. Dyrssen, J. O. Liljenzin & J. Rydberg, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1967, p. 250.
- [6] *A. I. Mikhailichenko & R. M. Pimenova*, *Radiokhimiya* 11, 8 (1969) (*Chem. Abstr.* 71, 7017k (1969)).
- [7] *G. W. Mason, N. L. Schoffer & D. F. Peppard*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 32, 3899 (1970).
- [8] *G. W. Mason, N. L. Schoffer & D. F. Peppard*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 32, 3911 (1970).
- [9] *T. Harada & M. Smutz*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 32, 649 (1970).
- [10] *T. Goto*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 30, 3305 (1968).
- [11] *O. Michelsen & M. Smutz*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 33, 265 (1971).
- [12] *R. A. Robinson & R. H. Stokes*, «*Electrolyte Solutions*», Butterworths Scientific Publ., London, 1959, p. 491; *O. Redlich, W. E. Gargrave & W. D. Krostek*, Univ. of California, UCRL-17694 (1967).
- [13] *T. Harada, M. Smutz & R. G. Bautista* dans «*Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 71*», Soc. of Chemical Industry, London 1971, p. 950.
- [14] *G. R. Choppin & W. F. Strazik*, *Inorg. Chemistry* 4, 1250 (1968).
- [15] *T. Lenz & M. Smutz*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 30, 621 (1968).
- [16] *Z. Kolarik*, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 435 (1967).
- [17] *G. R. Choppin & P. J. Unrein*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 25, 387 (1963).
- [18] *F. E. Kosinski & M. Bostian*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 31, 3623 (1969).