



ELSEVIER

Thermochimica Acta 256 (1995) 399–411

thermochimica
acta

Étude des équilibres solide–liquide du système
quaternaire réciproque $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{HNO}_3)_2$, UO_4 .
Partie 1. Méthodes et techniques d'étude

J.J. Counieux *, S. Gentil, R. Tenu

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale II, Université Claude Bernard — Lyon I, URA CNRS N°116,
43 Bd. du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

Reçu le 3 février 1994; accepté le 11 juillet 1994

Résumé

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec le nitrate d'uranyle et forme des peroxydes d'uranium hydratés. La définition des conditions optimales de leur élaboration en milieu nitrique nécessite la connaissance préalable des équilibres solide–liquide du système quaternaire réciproque $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{HNO}_3)_2$, UO_4 . La décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène gazeux conduit à aborder l'étude par des sections isopléthiques isothermes basées sur le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$. Afin de guider l'expérimentation et de simplifier l'interprétation des résultats un calcul prévisionnel des courbes de liquidus a été effectué. Deux méthodes expérimentales synthétiques, l'analyse pHmétrique et l'analyse thermique isopléthique, ont été retenues et adaptées. Enfin une étude du milieu réactionnel a permis de définir un protocole opératoire qui conduit à des résultats reproductifs.

* Correspondant.

Solid–liquid equilibrium study of the reciprocal quaternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{HNO}_3)_2$, UO_4 .

Part 1. Methodological study

Abstract

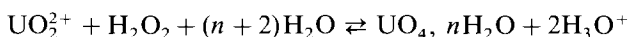
Hydrated uranium peroxide ($\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $n = 2, 4$ or $9/2$) can be obtained by the reaction between hydrogen peroxide and uranyl nitrate. The optimal conditions for obtaining these compounds in a nitric medium require knowledge of the solid–liquid equilibrium of the reciprocal quaternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{HNO}_3)_2$, UO_4 . The spontaneous decomposition of hydrogen peroxide into water and oxygen gas has led us to approach this problem through isoplethic isothermal sections including the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ binary system. To guide the experimental study and to simplify the interpretation of results, liquidus curves of uranium peroxide tetrahydrate have been calculated on the basis of the solubility product. Two synthetic experimental methods, using pH measurements and isoplethic thermal analysis, have been selected and adapted. Furthermore, some investigations in concentrated medium have allowed us to define operating conditions leading to reproducible results.

1. Introduction

Dans les centrales électronucléaires modernes, le combustible utilisé est de l'oxyde d'uranium(IV) enrichi. L'opération d'enrichissement, par des méthodes comme la diffusion ou l'ultra centrifugation gazeuses, s'effectue sur l'hexafluorure d'uranium qui est préparé à partir du dioxyde d'uranium thermiquement très stable.

Le principal procédé utilisé actuellement comporte une étape intermédiaire qui consiste à élaborer préalablement du trioxyde d'uranium par décomposition thermique directe du nitrate d'uranyle hexahydraté ou d'un composé du type $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_{6-x}$ qui précipite lorsque de l'ammoniaque est ajoutée à une solution aqueuse de nitrate d'uranyle.

Le dioxyde d'uranium peut être préparé par d'autres voies et les peroxydes semblent être des composés intermédiaires intéressants. Ils sont obtenus assez facilement par action du peroxyde d'hydrogène sur une solution aqueuse de nitrate d'uranyle selon la réaction



Le tétrahydrate [1–6] et le dihydrate [7–9] du peroxyde d'uranium ont été ainsi synthétisés et l'existence d'un hémionahydrate [10] a également été signalée.

La détermination des conditions optimales de leur élaboration nécessite la connaissance précise des domaines de stabilité des différentes phases cristallisées dans un milieu complexe en fonction de la température et des concentrations des

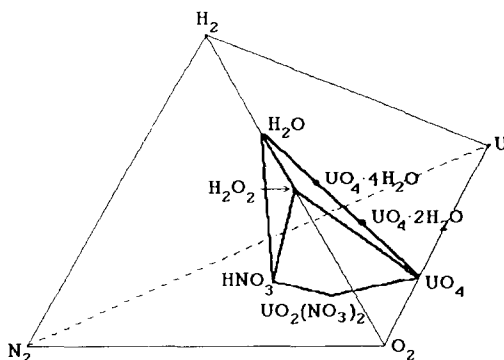


Fig. 1. Système quaternaire simple en fraction molaire: $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-O}_2\text{-U}$.

divers constituants: l'eau, l'acide nitrique, le nitrate d'uranyle et les peroxydes d'hydrogène et d'uranium.

Nous avons donc entrepris l'étude des équilibres solide-liquide du système quaternaire réciproque $\text{H}_2\text{O-UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/2\text{HNO}_3$, UO_4 qui n'avait pas fait l'objet de travaux antérieurs.

2. Choix d'un mode de représentation du système

D'une manière générale, la détermination des domaines de stabilité des différentes phases et l'exploitation des résultats expérimentaux sont grandement facilitées par des représentations analytiques et graphiques des phénomènes et ceci d'autant plus que les systèmes sont plus complexes et présentent des particularités.

La réaction de formation des hydrates du peroxyde d'uranium s'effectue dans une solution aqueuse d'acide nitrique, de nitrate d'uranyle et de peroxyde d'hydrogène. Le système ainsi formé peut toujours être décrit à partir des constituants élémentaires mis en jeu: l'uranium, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène.

Dans ces conditions [11,12], si le mélange se décompose, de façon réelle ou fictive, en s sous-systèmes j (constituants, composés, phases...) la conservation des nombres de moles des entités de référence i se traduit par la relation

$$n[x]_i = \sum_{j=1}^{j=s} n_j[x_j]_i \quad (1)$$

avec i , H_2 , N_2 , O_2 ou U ; n , nombre total de moles du système; n_j , nombre de moles du sous-système j ; $[x]_i$, matrice composition molaire globale du système; $[x_j]_i$, matrice composition molaire du sous-système j .

A température et pression constantes, les compositions relatives au système quaternaire simple $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-O}_2\text{-U}$ peuvent être représentées dans un repère tétraédrique comme le montre en coordonnées molaires la Fig. 1.

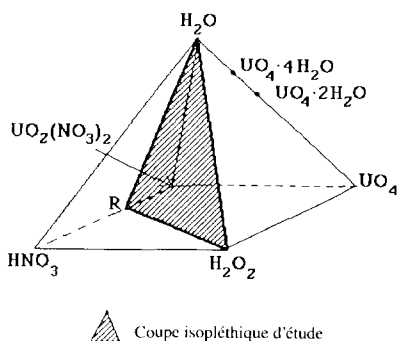


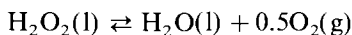
Fig. 2. Repère pyramidal en fraction molaire du système quaternaire réciproque $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/2\text{HNO}_3$, UO_4 .

Les différents composés chimiques qui interviennent ont été positionnés à l'aide de la relation

$$n\vec{X} = \sum_{j=1}^{j=s} v_j N_j \vec{X}_j \quad (2)$$

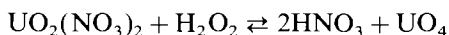
avec n , nombre total des moles de H_2 , N_2 , O_2 et U ; N_j , nombre de moles de composé stœchiométrique j ; v_j , nombre de moles de H_2 , N_2 , O_2 et U dans le composé j ; \vec{X} , vecteur composition molaire globale; \vec{X}_j , vecteur composition molaire du composé j .

Ce mode de représentation est cependant mal adapté à notre étude, car d'une part le domaine de composition utile ne constitue qu'une faible part du tétraèdre de référence, et surtout d'autre part aucun des composés chimiques intéressants ne fait partie des constituants indépendants ainsi choisis. L'analyse de la Fig. 1 montre que les phénomènes peuvent être décrits dans un repère restreint, à condition de ne pas tenir compte de l'oxygène formé lors de la dégradation du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction



Le dioxygène gazeux peut en effet être facilement éliminé des phases condensées et le nombre total de moles du système reste alors constant puisque la décomposition d'une molécule de peroxyde d'hydrogène conduit à la formation d'une molécule d'eau. Dans ces conditions les fractions molaires de tous les autres constituants ne sont pas modifiées.

Nous avons finalement adopté un repère pyramidal décrit dans la Fig. 2. Il correspond au système quaternaire réciproque $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/2\text{HNO}_3$, UO_4 qui met en jeu la réaction de double décomposition suivante



Les relations (1) et (2) s'appliquent alors en considérant les constituants de référence suivants: H_2O , H_2O_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $(\text{HNO}_3)_2$ et UO_4 . Le composé UO_4 , dont l'existence n'a pas été établie, n'intervient que pour des raisons de simple commodité.

3. Choix des coupes isopléthiques

L'étude d'un diagramme d'équilibre entre phases implique que les équilibres thermodynamiques du système puissent être atteints et observés. La première difficulté résulte donc de la décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène.

La méthode d'étude que nous avons élaborée repose sur trois remarques. (a) Dans le domaine de température et de composition étudié, la cinétique de dégradation du peroxyde d'hydrogène est suffisamment lente pour que le système soit dans des conditions proches de l'équilibre au moment de la mesure. (b) À l'échelle de temps d'une analyse expérimentale complète, il n'est pas possible de négliger la décomposition non maîtrisée du peroxyde d'hydrogène et il est donc nécessaire de faire appel à une représentation plane indépendante de la décomposition de façon à corrélérer les résultats des différentes mesures. (c) Le peroxyde d'hydrogène se décompose mole à mole en eau et donne naissance à du dioxygène gazeux qui est facilement extrait du milieu réactionnel. Si toutes les fractions massiques sont modifiées par le départ d'oxygène, en revanche seules les fractions molaires de l'eau et du peroxyde d'hydrogène sont affectées par cette décomposition. L'évolution d'un mélange quelconque pourra donc toujours être suivie dans un plan englobant les points représentatifs de H_2O et H_2O_2 .

En conséquence, l'étude du système quaternaire peut être effectuée par l'analyse d'une série de coupes isopléthiques en imposant des relations linéaires entre les fractions molaires des constituants de référence, à la condition exclusive que la méthode expérimentale mise en œuvre maintienne la composition globale du système dans un plan admettant pour binaire limite le système H_2O – H_2O_2 .

Ceci revient, pour définir le plan de coupe isopléthique représenté dans la Fig. 2, à fixer le rapport molaire entre l'acide nitrique et le nitrate d'uranyle introduits, ainsi nous avons posé

$$R = \frac{n_{2\text{HNO}_3}}{n_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}} = \frac{x_{2\text{HNO}_3}}{x_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}}$$

où n_i et x_i sont respectivement les nombres de moles et les fractions molaires de l'entité $i = 2\text{HNO}_3$ ou $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

4. Étude prévisionnelle

Le choix des méthodes et des techniques expérimentales dépend de la nature et de l'importance des phénomènes à observer. Dans cette optique nous avons effectué un

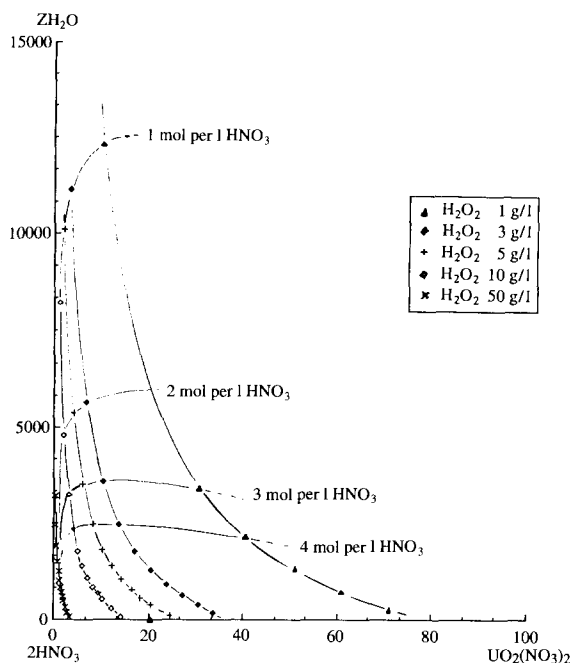


Fig. 3. Abaque de projection de la nappe de solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté, calculé à 25°C, sur le ternaire limite $\text{H}_2\text{O}-(\text{HNO}_3)_2-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

calcul exploratoire de la solubilité du peroxyde d'uranium à partir de la constante d'équilibre ($K = 1,3 \times 10^{-3}$) de la réaction de synthèse déterminée à 25°C [11,12]. Cette constante n'est pas attribuée à un hydrate particulier par les auteurs, mais l'analyse bibliographique et nos propres résultats montrent que la phase solide en équilibre avec la solution ne peut être que $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions expérimentales de sa détermination.

En négligeant les coefficients d'activité, cette constante s'écrit, en fonction des molarités ou des nombres de moles

$$K = \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{n(\text{UO}_2^{2+}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}_2)}{(n[\text{H}_3\text{O}^+])^2}$$

Les nombres de moles de H_2O_2 et UO_2^{2+} sont des grandeurs directement liées aux variables de composition choisies, mais le nombre d'ions oxonium est fonction de l'acide nitrique introduit et de l'acidité du nitrate d'uranyle. Néanmoins, selon la concentration en acide nitrique de la solution, deux hypothèses limites peuvent être formulées de façon simple.

Hypothèse 1. En milieu fortement acidifié les ions oxonium proviennent essentiellement de l'acide nitrique introduit.

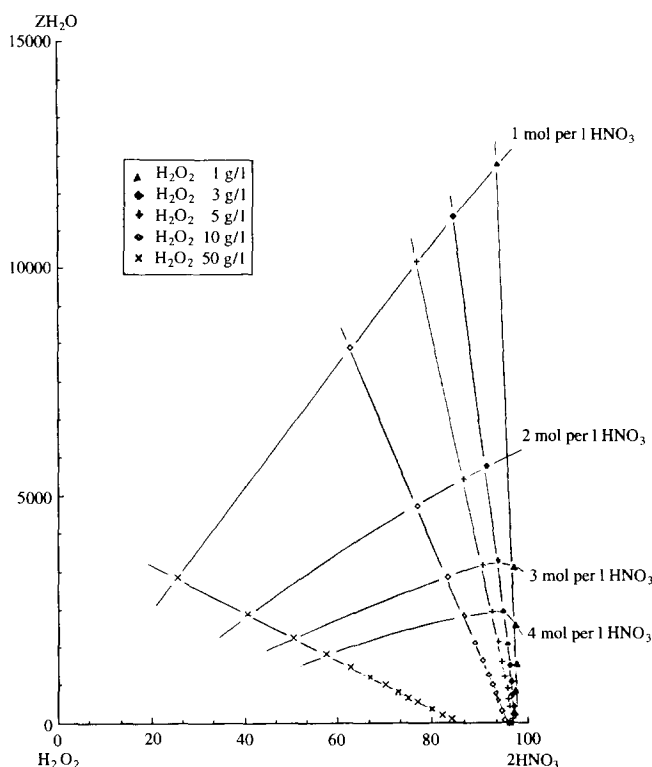


Fig. 4. Abaque de projection de la nappe de solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté, calculé à 25°C, sur le ternaire limite $\text{H}_2\text{O}-(\text{HNO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}_2$.

Tableau 1

Composition du liquidus du peroxyde d'uranium tétrahydraté, calculé à 25°C, en fonction du rapport $R = n(2\text{HNO}_3)/n(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$

R		$\text{HNO}_3/\text{mol l}^{-1}$					
		1	2	3	4	5	6
5	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol}\%$	0,05	0,12	0,23	0,42	0,81	2,18
	$\text{H}_2\text{O}/\text{mol}\%$	97,9	95,0	90,5	82,8	66,8	10,1
10	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol}\%$	0,1	0,23	0,40	0,65	1,04	1,74
	$\text{H}_2\text{O}/\text{mol}\%$	98,1	95,6	92,3	87,4	79,8	66,2
20	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol}\%$	0,19	0,43	0,75	1,17	1,78	2,70
	$\text{H}_2\text{O}/\text{mol}\%$	98,1	95,8	92,7	88,6	82,6	73,6
30	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol}\%$	0,29	0,64	1,10	1,71	2,55	3,80
	$\text{H}_2\text{O}/\text{mol}\%$	98,1	95,6	92,6	88,5	82,8	74,3
40	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol}\%$	0,38	0,85	1,46	2,25	3,34	4,94
	$\text{H}_2\text{O}/\text{mol}\%$	98,0	95,5	92,3	88,1	82,3	73,9

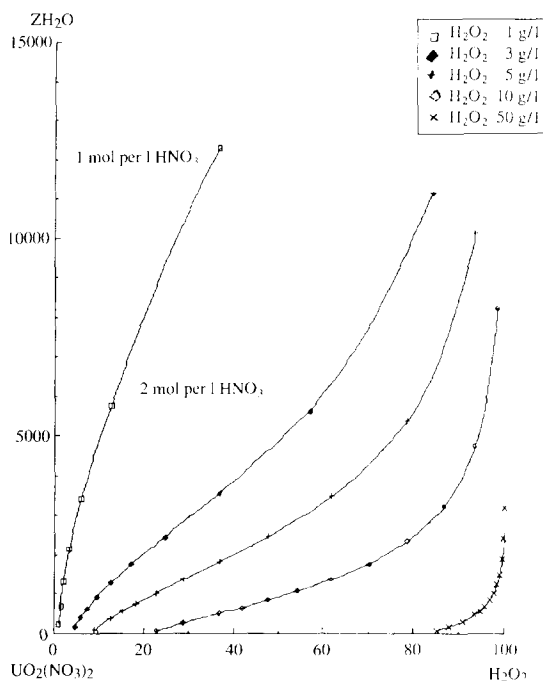


Fig. 5. Abaque de projection de la nappe de solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté, calculé à 25°C, sur le plan $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}_2$.

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = 2n_{(2\text{HNO}_3)}$$

Hypothèse 2. En milieu peu acide il est tenu compte de l'acidité du nitrate d'uranyle.

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = 2(n_{(2\text{HNO}_3)} + n_{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)})$$

Les calculs ont été effectués selon les deux hypothèses en faisant varier la masse volumique de 1 à $1,4 \text{ g l}^{-1}$ en fonction de la concentration de la solution. Bien qu'en milieu très dilué les courbes de solubilité obtenues soient légèrement différentes, les résultats montrent que l'acidité induite par le nitrate d'uranyle peut être négligée dans la quasi totalité du domaine de composition étudié.

L'évolution de la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté (ainsi calculée à 25°C) est représentée, sous forme d'abaques, en projection sur les plans des systèmes $\text{H}_2\text{O}-(\text{HNO}_3)_2-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-(\text{HNO}_3)_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}_2$ dans les Figs. 3 à 5.

Les courbes de solubilité des sections isopléthiques précédemment définies ont également été calculées pour quelques valeurs du rapport R et les résultats numériques obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

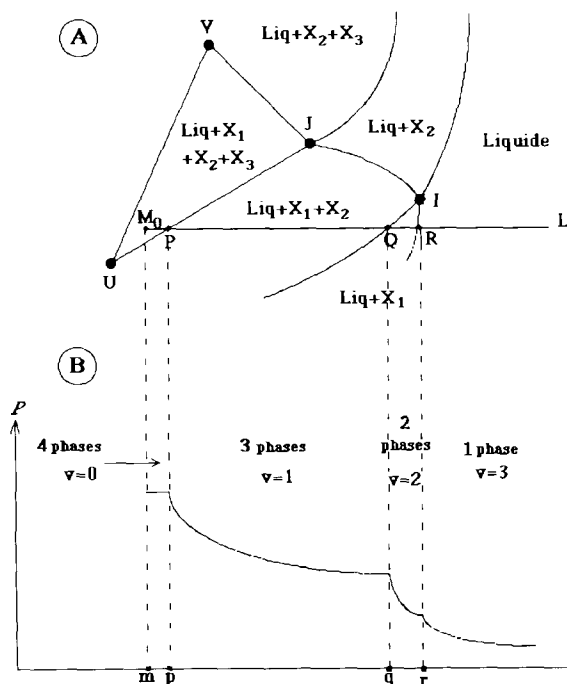


Fig. 6. Analyse d'une coupe isopléthique, isotherme isobare, d'un système quaternaire **A** par le suivi **B** d'une propriété P du système ou de la solution. X_1 , X_2 et X_3 : Phases cristallisées observées. UVJ: Section du tétraèdre d'équilibre à quatre phases (X_1 , X_2 , X_3 et liquide invariant) par le plan de coupe isopléthique. v : Variance isotherme isobare.

5. Techniques expérimentales

A l'aide des méthodes analytiques traditionnelles, la détermination des équilibres solide-liquide dans un système complexe est laborieuse, car elle nécessite de nombreuses opérations: réalisation du mélange, mise en équilibre du système, prélèvement de solution saturée et de cristaux, analyses chimiques d'échantillons multiconstitués. C'est la raison pour laquelle nous avons adopté une méthode synthétique [13–15] plus performante.

Son principe est décrit, pour une coupe isopléthique d'un système quaternaire, dans la Fig. 6. Si à pression et température constante une solution L , appartenant à la coupe choisie, est ajoutée progressivement, dans des conditions voisines de l'équilibre, à un mélange polyphasé M_0 , la composition globale du système varie linéairement. Plusieurs domaines d'équilibre sont ainsi traversés et leurs limites de stabilité sont définies par l'apparition ou la disparition d'une phase. Si une propriété P du système ou de la solution est suivie en fonction de la composition, à chaque domaine correspond une loi propre de variation et les changements de phases se traduisent par des points anguleux. De plus, pour les techniques sélectionnées, les

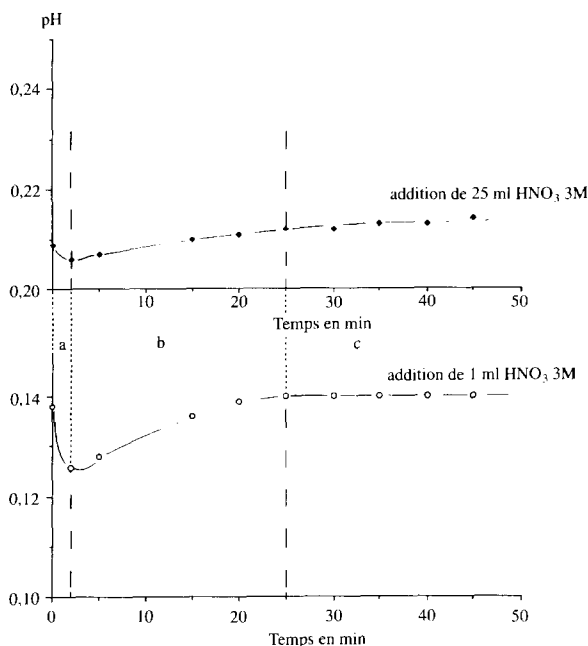


Fig. 7. Evolution, à 25°C, du pH de 40 cm³ de solution 0,04 M en uranium et 3 M en peroxyde d'hydrogène pour des additions de 1 (◆) et 25 (○) cm³ de HNO₃ 3 M.

domaines d'équilibre invariants isotherme isobare sont caractérisés par des paliers. L'analyse d'une série de mélanges M_0 permet en principe la détermination complète de la section isopléthique.

D'une façon générale, le choix de la grandeur physique à mesurer doit tenir compte: (i) de la sensibilité de sa variation en fonction de la composition; (ii) de la facilité de sa mise en œuvre; (iii) de la nature des constituants.

Deux techniques ont été mises en œuvre. (i) L'analyse pHmétrique: elle consiste à suivre l'évolution de l'activité des ions oxonium dans la solution. Elle permet de connaître la molarité de ces ions en milieu dilué. (ii) L'analyse thermique isopléthique [15]. Cette technique a un caractère universel dans la mesure où elle s'adresse aux effets thermiques qui se produisent dans le système lorsque sa composition est modifiée. Le mélange est maintenu dans des conditions pratiquement isothermes et les écarts de température, de l'ordre de quelques centièmes de degrés, sont représentés en fonction de la composition globale de système.

6. Mise au point du protocole opératoire

Avant d'entreprendre une étude systématique des coupes isopléthiques précédemment définies, il était nécessaire d'effectuer des analyses préliminaires de

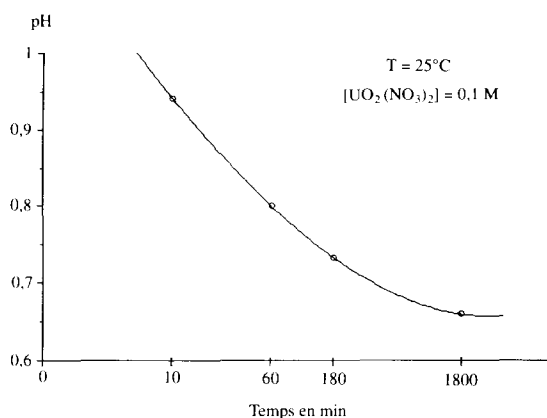


Fig. 8. Evolution du pH d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle en fonction du temps.

cinétique et de reproductibilité des résultats en raison de la spécificité et de la complexité du milieu réactionnel. L'expérimentation a été conduite de façon à étudier la possibilité d'observer des équilibres thermodynamiques selon la composition du système et du mode d'introduction des réactifs. Les analyses ont été effectuées essentiellement par pHmétrie et deux protocoles opératoires ont été testés. Ils consistent à suivre les transformations de phases à la dissolution et à la précipitation.

6.1. Analyses par dissolution

Afin d'étudier la stabilité d'un mélange solution–peroxyde d'uranium nous avons procédé de la façon suivante: le mélange diphasé est d'abord préparé par addition de peroxyde d'hydrogène à une solution de nitrate d'uranyle, puis agité pendant une heure à température constante: après introduction d'une quantité connue d'acide nitrique, l'évolution du système est suivie par des mesures régulières du pH en fonction du temps.

Le comportement de ces mélanges est illustré par la Fig. 7. A 25°C, 1 cm³ et 25 cm³ d'acide nitrique 3 M ont été ajoutés à 40 cm³ d'une solution 0,04 M en uranium et 3 M en peroxyde d'hydrogène. Dans les deux cas, trois étapes peuvent être distinguées. Partie **a**, diminution rapide du pH consécutive à l'introduction de l'acide nitrique. Partie **b**, la dissolution progressive du peroxyde d'uranium. Partie **c**, si l'addition d'acide nitrique est limitée (1 cm³) un palier de pH correspondant à l'équilibre est obtenu. Lorsqu'une quantité importante d'acide est introduite (25 cm³) une évolution pratiquement linéaire du pH est enregistrée. En effet en milieu très acide le peroxyde d'hydrogène se décompose lentement et entraîne un déplacement de l'équilibre solide–liquide. Des ions oxonium sont alors consommés dans la réaction de dissolution du peroxyde d'uranium. Ce phénomène est confirmé par un dosage systématique du peroxyde d'hydrogène dans le milieu.

Tableau 2

Evolution du pH en fonction du temps, d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle après addition d'eau oxygénée; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ M}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-2}$

t/min	0	2	5	10	15	20
pH	0,94	0,93	0,92	0,92	0,91	0,91

La nécessité d'obtenir des mesures reproductibles limite l'utilisation de cette méthode aux mélanges modérément acidifiés.

6.2. Analyse par précipitation

La solution aqueuse de nitrate d'uranyle est constituée de nombreuses entités chimiques [16] et, après dissolution, l'équilibre thermodynamique ne s'établit que très lentement comme le montre la Fig. 8.

Nous avons repris cette analyse en présence de peroxyde d'hydrogène, avec ou sans addition d'acide nitrique, en solution diluée ou saturée.

En présence d'une très faible quantité de H_2O_2 , le pH d'une solution de nitrate d'uranyle, fraîchement préparée, se stabilise assez rapidement (Tableau 2). Par contre dans des solutions préparées à l'avance, l'addition de peroxyde d'hydrogène en proportion variables ne modifie pas l'acidité du milieu.

En milieu acidifié, jusqu'à 3 M en acide nitrique, un état stationnaire est toujours atteint après 30 min d'agitation, quelle que soit la concentration en nitrate d'uranyle. Avec des molarités supérieures à 3 M, une décomposition lente du peroxyde d'hydrogène est observée et son dosage est nécessaire pour définir la composition du système au moment de la mesure.

Quelles que soient les concentrations examinées, la précipitation du peroxyde d'uranium est pratiquement instantanée dans les solutions saturées ce qui autorise cette méthode, finalement retenue pour la majeure partie des mesures.

7. Conclusion

La précipitation des peroxydes d'uranium hydratés, par action du peroxyde d'hydrogène sur le nitrate d'uranyle en solution nitrique, s'effectue dans un milieu réactionnel dont la complexité est aggravée par la décomposition spontanée de l'un des constituants.

Préalablement à une étude expérimentale systématique des domaines de stabilité et de la solubilité des différents composés cristallisés, il était nécessaire de mettre au point des méthodes et des techniques qui tiennent compte des particularités de ce système.

Les différentes difficultés ont été résolues par étapes de la façon suivante:

Détermination d'un mode de représentation graphique des phénomènes à observer afin de faciliter l'étude et l'exploitation des résultats.

Définition d'une méthodologie d'étude prenant en compte la dégradation du peroxyde d'hydrogène: l'analyse de sections isopléthiques basées sur le binaire $H_2O-H_2O_2$.

Calcul prévisionnel des courbes d'équilibre solide–liquide dans le domaine de composition utile de façon à guider l'expérimentation et à simplifier l'interprétation des résultats.

Sélection et adaptation de techniques expérimentales performantes: l'analyse pHmétrique et l'analyse thermique isopléthique.

Mise au point, enfin d'un protocole opératoire qui précise les conditions d'obtention de résultats reproductibles et significatifs.

References

- [1] B.L. Kelchner, LA, (1957) 1089, 1–62, 5–37; NSA, 12 (1958) Nr. 1910.
- [2] I. Kobayashi, Rikagaku Kenkyusho Hokoku, 37 (1961) 349–353.
- [3] E. Ya Rode, Z.S. Golovleva, V.G. Kuznetsov et P.A. Koz'min, Zh. Neorg. Khim., 6 (1961) 1331–1337.
- [4] T. Sato, J. Appl. Chem., 13 (1963) 361–365.
- [5] J. Alonso, E. Aparicio, J. Arroyo, L. Gerboles, F. Lora et R. Solano, Jen. (1963) 126, 1–33, 1–4, 19; NSA 18 (1964) Nr. 31423.
- [6] J.F. Gregory et R.P. Levrey, US Atomic Energy Commission, US Patent 3,037,840, 5 June 1962; Appl. 9 Jan. 1962; NSA, (1962) Nr. 18981.
- [7] J. Fairley, J. Chem. Soc., 31 (1877) 127, 134.
- [8] Alibegoff, Ann. Chem., (1886) 117, 233.
- [9] Pissarjewok, Z. Anorg. Chem., (1900) 121, 198.
- [10] Muttig et von Schroder, Z. Anorg. Chem., (1922) 121, 243.
- [11] Gfieger, Cristopherson et Gates, CEW-TEC, (1945) Rep. CD-4021.
- [12] Brady, Susano et Larion, A.E.C.D., (1948) 2366.
- [13] R. Tenu et J.J. Counioux, Bull. Soc. Chim. Fr., 5–6 (1979) 155.
- [14] J. Berthet, J. Said et J.J. Counioux, 17^{ème} J.E.E.P., 1991.
- [15] J. Berthet et J.J. Counioux, Brevet F 93 13402.
- [16] S. Gentil, Thèse, Lyon, 1993, N° 5393.