

SULPHATE COMPLEXATION OF PROTACTINIUM(V) : Thermodynamics at tracer scale and structural characterization

Participation: M. V. Di Giandomenico, C. Le Naour, D. Trubert

Collaboration : CEA Valrho, ITU Karlsruhe, ESRF/ROBL Grenoble, Actinet Network

Complexation du protactinium(V) en milieu sulphate : approche thermodynamique et structurale

La complexation du protactinium(V) en milieu sulphate a été étudiée à l'échelle des traces ($^{233}\text{Pa} \sim 10^{-12}\text{ M}$) et à 25°C en fonction de la force ionique du milieu dans le système $\text{Pa(V)}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^+/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$ par la technique d'extraction par solvant avec l'agent chélatant thenoyltrifluoroacétone (TTA) dans le toluène. Les constantes de complexation ont été déterminées et une modélisation de type SIT permettra d'extrapoler ces valeurs thermodynamiques à force ionique nulle ainsi que les coefficients d'interaction spécifique afférents.

Pour la première fois, des déterminations structurales de complexes de Pa(V) ont été effectuées par spectroscopies SAX (XANES et EXAFS). Les résultats ont clairement indiqué la présence d'un motif mono-oxo, contrairement aux autres éléments actinides (U, Np, Pu, Am) qui présentent tous un motif trans-di-oxo.

Physicochemical properties of U(IV) chloro complexes in room temperature ionic liquids

Participation: C. Cannes, C. Le Naour, D. Trubert, S. Nikitenko

Collaboration : IPC Moscou, CEA Valrho et CEA Saclay, ESRF/ROBL Grenoble, Actinet Network

Propriétés physicochimiques de complexes chlorés d'U(IV) dans les liquides ioniques à température ambiante

Les spectres d'absorption de $[\text{BuMeIm}]_2[\text{UCl}_6]$ et $[\text{MeBu}_3\text{N}]_2[\text{UCl}_6]$ respectivement dans $[\text{BuMeIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{MeBu}_3\text{N}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sont similaires à ceux obtenus pour les solides par réflectance. Le complexe octaédrique UCl_6^{2-} serait donc la forme chimique prédominante dans les deux RTILs. Cette structure est confirmée par DRX et EXAFS et la distance de la liaison U-Cl est de 2.63 Å. L'analyse spectroscopique montre également la stabilité de ces complexes vis-à-vis de l'hydrolyse. Dans les deux liquides ioniques, les voltammogrammes de UCl_6^{2-} révèlent trois processus : $\text{U}^{\text{V}}\text{Cl}_6^-/\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$, $\text{U}^{\text{V}}\text{Cl}_6^{2-}/\text{U}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ et $\text{U}^{\text{V}}\text{Cl}_6^{2-}/\text{U}^{\text{III}}\text{Cl}_6(\text{Tf}_2\text{N})_x^{-(3+x)}$. Dans $[\text{MeBu}_3\text{N}][\text{Tf}_2\text{N}]$, un processus cathodique irréversible est aussi observé à -3.12 V/(Ag/Ag(I)) qui pourrait être attribué à la réduction de U(III) en U(0). De plus, la différence des potentiels rédox de U(V)/U(IV) et U(IV)/U(III) dans les deux liquides ioniques peut être expliquée par une solvation différente des complexes d'uranium : BuMeIm^+ interagirait par liaison hydrogène de manière plus forte avec les complexes d'U(IV) que MeBu_3N^+ .