

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

# sciences et technologie nucléaires

**PRÉPARATION D'AMÉRICIUM MÉTALLIQUE  
DE GRANDE PURETÉ  
ET  
DÉTERMINATION DE LA CHALEUR  
DE FORMATION DE L'ION TRIVALENT  
HYDRATÉ D'AMÉRICIUM**

par

J.C. SPIRLET



## AVERTISSEMENT

Le présent document a été publié par la Commission des Communautés européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est en vente aux adresses indiquées à la 3<sup>e</sup> page de couverture.

Ce rapport contient des informations diffusées par la Commission des Communautés européennes, en application du Traité instituant la Communauté européenne de l'énergie atomique.

**Publié par  
la Commission des  
Communautés européennes  
Direction Générale  
« Information scientifique et technique  
et gestion de l'information »**

**29, rue Aldringen  
Luxembourg (Grand-Duché)**

## EUR 5412 f

### PREPARATION OF AMERICIUM METAL OF HIGH PURITY AND DETERMINATION OF THE HEAT OF FORMATION OF THE HYDRATED TRIVALENT AMERICIUM ION

by J.C. SPIRLET

Commission of the European Communities  
Joint Nuclear Research Centre  
Karlsruhe Establishment - Germany  
European Institute for Transuranium Elements  
Luxembourg, October 1975 - 127 Pages - 74 Figures - B.Fr. 250.—

In order to redetermine some physical and chemical properties of americium metal, several grams of  $^{241}\text{Am}$  have been prepared by two independent methods: lanthanum reduction of the oxide and thermal dissociation of the intermetallic compound  $\text{Pt}_5\text{Am}$ . After its separation from excess lanthanum or alloy constituent by evaporation, americium metal was further purified by sublimation at  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  and  $10^{-6}$  Torr. Irrespective of the method of preparation, the americium samples displayed the same d.h.c.p. crystal structure.

## EUR 5412 f

### PREPARATION OF AMERICIUM METAL OF HIGH PURITY AND DETERMINATION OF THE HEAT OF FORMATION OF THE HYDRATED TRIVALENT AMERICIUM ION

by J.C. SPIRLET

Commission of the European Communities  
Joint Nuclear Research Centre  
Karlsruhe Establishment - Germany  
European Institute for Transuranium Elements  
Luxembourg, October 1975 - 127 Pages - 74 Figures - B.Fr. 250.—

In order to redetermine some physical and chemical properties of americium metal, several grams of  $^{241}\text{Am}$  have been prepared by two independent methods: lanthanum reduction of the oxide and thermal dissociation of the intermetallic compound  $\text{Pt}_5\text{Am}$ . After its separation from excess lanthanum or alloy constituent by evaporation, americium metal was further purified by sublimation at  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  and  $10^{-6}$  Torr. Irrespective of the method of preparation, the americium samples displayed the same d.h.c.p. crystal structure.

## EUR 5412 f

### PREPARATION OF AMERICIUM METAL OF HIGH PURITY AND DETERMINATION OF THE HEAT OF FORMATION OF THE HYDRATED TRIVALENT AMERICIUM ION

by J.C. SPIRLET

Commission of the European Communities  
Joint Nuclear Research Centre  
Karlsruhe Establishment - Germany  
European Institute for Transuranium Elements  
Luxembourg, October 1975 - 127 Pages - 74 Figures - B.Fr. 250.—

In order to redetermine some physical and chemical properties of americium metal, several grams of  $^{241}\text{Am}$  have been prepared by two independent methods: lanthanum reduction of the oxide and thermal dissociation of the intermetallic compound  $\text{Pt}_5\text{Am}$ . After its separation from excess lanthanum or alloy constituent by evaporation, americium metal was further purified by sublimation at  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  and  $10^{-6}$  Torr. Irrespective of the method of preparation, the americium samples displayed the same d.h.c.p. crystal structure.

As determined by vacuum hot extraction, the oxygen, nitrogen and hydrogen contents are equal or smaller than 250, 50 and 20 ppm, respectively. The heats of solution of americium metal (d.h.c.p. structure) in aqueous hydrochloric acid solutions have been measured at  $298.15 \pm 0.05$  K. The standard enthalpy of formation of  $\text{Am}^{3+}$  (aq) is obtained as  $-616.7 \pm 1.2$  kJ mol<sup>-1</sup>.

As determined by vacuum hot extraction, the oxygen, nitrogen and hydrogen contents are equal or smaller than 250, 50 and 20 ppm, respectively. The heats of solution of americium metal (d.h.c.p. structure) in aqueous hydrochloric acid solutions have been measured at  $298.15 \pm 0.05$  K. The standard enthalpy of formation of  $\text{Am}^{3+}$  (aq) is obtained as  $-616.7 \pm 1.2$  kJ mol<sup>-1</sup>.

As determined by vacuum hot extraction, the oxygen, nitrogen and hydrogen contents are equal or smaller than 250, 50 and 20 ppm, respectively. The heats of solution of americium metal (d.h.c.p. structure) in aqueous hydrochloric acid solutions have been measured at  $298.15 \pm 0.05$  K. The standard enthalpy of formation of  $\text{Am}^{3+}$  (aq) is obtained as  $-616.7 \pm 1.2$  kJ mol<sup>-1</sup>.

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

# sciences et technologie nucléaires

**PRÉPARATION D'AMÉRICIUM MÉTALLIQUE  
DE GRANDE PURETÉ  
ET  
DÉTERMINATION DE LA CHALEUR  
DE FORMATION DE L'ION TRIVALENT  
HYDRATÉ D'AMÉRICIUM**

par

J.C. SPIRLET



**Centre Commun de Recherche Nucléaire  
Etablissement de Karlsruhe — Allemagne  
Institut Européen des Transuraniens**

1975

EUR 5412 f

## RÉSUMÉ

Plusieurs grammes d'américium 241 ont été préparés à l'état métallique par deux méthodes différentes : la réduction métallothermique de l'oxyde par le lanthane et la thermolyse du composé intermétallique AmPt<sub>5</sub>. Après séparation du métal et des produits de réduction par évaporation sous vide, l'américium est raffiné par sublimation à 1 100 °C et 10<sup>-6</sup> Torr. La structure cristalline de type d.h.c.p. est indépendante du mode de préparation. Les teneurs en oxygène, en azote et en hydrogène déterminées par fusions réductrices sont de 250, 50, 20, ppm. La chaleur de dissolution de l'américium à l'état métallique, de structure d.h.c.p. a été mesurée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 298,15 ± 0,05 K. L'enthalpie standard de formation de Am<sup>3+</sup> (aq) est de 616,7 ± 1,2 kJmole.

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	5
2. PREPARATION DES METAUX DE GRANDE PURETE	10
2.1. Notion de pureté idéale	10
2.2. Préparation des métaux ultrapurs	12
2.3. Préparation des métaux des lanthanides et des actinides	16
2.3.1. Réduction métallothermique des halogénures	21
2.3.2. Réduction métallothermique des oxydes	22
2.3.3. Réduction électrolytique dans les sels fondus	30
2.4. Raffinage des métaux des lanthanides et des actinides	35
2.4.1. Evaporation sous vide	35
2.4.2. Filtration sur creuset de tungstène	43
2.4.3. Fusion par zone	43
2.4.4. Dissociation thermique de composés volatils	43
2.4.5. Electromigration	45
2.4.6. Electroaffinage en sels fondus	47
2.5. Conclusions	49
3. PREPARATION DE L'AMERICIUM METALLIQUE	51
3.1. Choix d'un processus	51
3.1.1. Réduction métallothermique	51
3.1.2. Décomposition thermique des composés intermétalliques	55
3.2. Equipements	59
3.2.1. Généralités	59
3.2.2. Boîtes-à-gants	59
3.2.3. Creusets, colonnes de distillation, condenseurs	63
3.2.4. Protection contre le rayonnement	67
3.3. Conditionnement des réactifs	71
3.3.1. Introduction	71
3.3.2. Purification de l'oxyde d'américium par chromatographie sur échangeurs d'ions	71
3.3.3. Purification de l'américium par chromatographie extractive sur amine quaternaire	80
3.3.5. Raffinage du lanthane	86
3.4. Lanthanothermie de l'oxyde d'américium	88
3.5. Dissociation thermique de $\text{AmPt}_5$	92
3.6. Raffinage de l'américium métallique par volatisation	94
3.7. Caractéristiques de l'américium distillé	96

3.8. Purification de l'américium lors de la métallothermie	100
3.9. Préparation d'échantillons d'américium de formes adaptées à l'étude des propriétés physiques	102
3.9.1. Copeaux	
3.9.2. Dépôts de forme et d'épaisseur déterminée sur feuille de tantale ou de tungstène	102
3.9.3. Dépôts sur fils de tantale ou de tungstène	102
3.9.4. Préparation de feuilles d'américium	104
3.9.5. Lingotage par fusion sous argon dans un moule d'oxyde d'yttrium	104
3.9.6. Lingotage par condensation dans un moule d'oxyde d'yttrium	104
3.9.7. Condensation en barreaux de diamètres déterminés	106
3.9.8. Stockage et emballage pour le transport	106
4. NOUVELLE DETERMINATION DE LA CHALEUR DE DISSOLUTION DE L'AMERICIUM METALLIQUE	108
4.1. Le calorimètre	108
4.2. Les solutions	108
4.3. Les échantillons	110
4.4. Résultats	112
5. CONCLUSIONS	113

## 1. INTRODUCTION

Les propriétés de l'américium métallique sont encore peu connues. L'historique des recherches effectuées sur l'américium métallique est résumé dans le tableau 1.I.

Jusqu'à ces dernières années l'américium était disponible à l'échelle du milligramme. Les propriétés du métal ont été étudiées par des techniques microchimiques souvent peu précises et sur des échantillons de pureté mal définie (1) (2) (3) (4) (5) (10). La préparation de plusieurs grammes d'américium métallique (UCRL) a donné des échantillons analytiquement bien définis (6) (7) sur lesquels une détermination plus précise de la température de fusion, de la température de transformation de la phase hexagonale en la phase cubique, de la densité, de la période de décroissance de l'américium 241 a été effectuée (8) (9).

Certaines propriétés thermodynamiques fondamentales telles que la chaleur latente de vaporisation et l'enthalpie de formation de l'ion  $\text{Am}^{3+}$  (aq) n'ont pas encore été vérifiées. Les valeurs existantes sont mises en doute par de nombreux auteurs.

Ryan a montré que la chaleur de dissolution de l'américium métallique déterminée antérieurement (1) (2) n'est pas compatible avec les mesures des constantes d'équilibre d'extraction de l'américium entre un alliage Am-Pu et un mélange de sels fondus NaCl, KCl,  $\text{PuCl}_3$ . Le  $\Delta H_f^{\circ} \text{Am}^{3+}$  (aq) calculé à partir des constantes d'équilibre est de  $-628 \text{ kJ mole}^{-1}$ , valeur qui est en accord avec les mesures réalisées par Morss (12) et les prévisions qui découlent des travaux de Nugent (13).

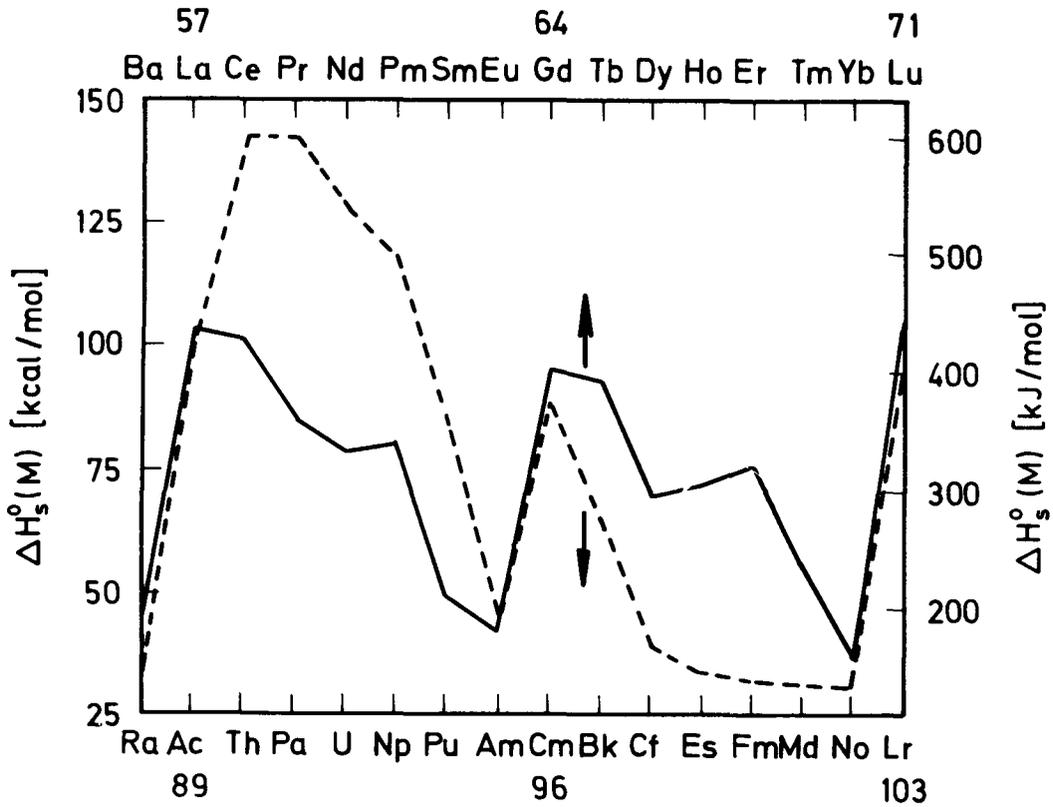
Les propriétés des actinides et des lanthanides varient de façon irrégulière en fonction du nombre atomique. Les chaleurs latentes de vaporisation et les enthalpies de formation des ions trivalents hydratés des lanthanides et des actinides sont représentées sur la figure 1.I.

Il est possible de définir certaines grandeurs thermodynamiques, fonctions linéaires du nombre atomique. Selon Brewer (13), l'énergie de cohésion dans un cristal de métal est correctement représentée par l'enthalpie de sublimation pour autant que les atomes aient la même configuration électronique à l'état gazeux et à l'état cristallin. Or l'énergie de cohésion des métaux de même structure électronique varie régulièrement en fonction du nombre atomique.

	1951-56 Graf Westrum	1961 Asprey Mc Whan	1967 Wade-Wolf Adair
	$\text{AmF}_3 + 3\text{Li} \rightarrow 3\text{LiF} + \text{Am}$	$3\text{AmO}_2 + 4\text{La} \rightarrow 2\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{Am}$	$\text{AmO}_2 + \text{Th} \rightarrow \text{ThO}_2 + \text{Am}$
	$2\text{AmF}_3 + 3\text{Ba} \rightarrow 3\text{BaF}_2 + 2\text{Am}$		
dhcp	$a = 3,642 \text{ \AA}$ $c = 11,76 \text{ \AA}$ (3)	$a = 3,4681 \text{ \AA}$ $c = 11,241 \text{ \AA}$ (4)	—————
d.g/cm <sup>3</sup>	11,7 ± 0,3	13,671 ± 0,005	13,59 - 13,67 (8)
P.vap.(mm)	$\log P = 7,563 - \frac{13,162}{T}$ (1)	—————	—————
ΔHdiss.	-162,3 ± 2,7 kcal/m (2)	—————	(150) (12)
erg/gauss <sup>2</sup> /m	$\chi_{300^\circ\text{K}} = (1000 \pm 250) 10^{-6}$ (3)	$\chi = (881 \pm 46) 10^{-6}$ (4)	—————
	<p>1200°C   liquide</p> <p>850°C  </p> <p>dhcp</p>	<p>liquide</p> <p>995°C  </p> <p>fcc</p> <p>700°C  </p> <p>600°C   dhcp</p>	<p>liquide</p> <p>1176°C   bcc</p> <p>1073°C  </p> <p>fcc (8)</p> <p>700°C  </p> <p>600°C   dhcp</p>

Tableau 1.I. Etat actuel des recherches sur les propriétés de l'américium à l'état métallique.

X : susceptibilité magnétique.



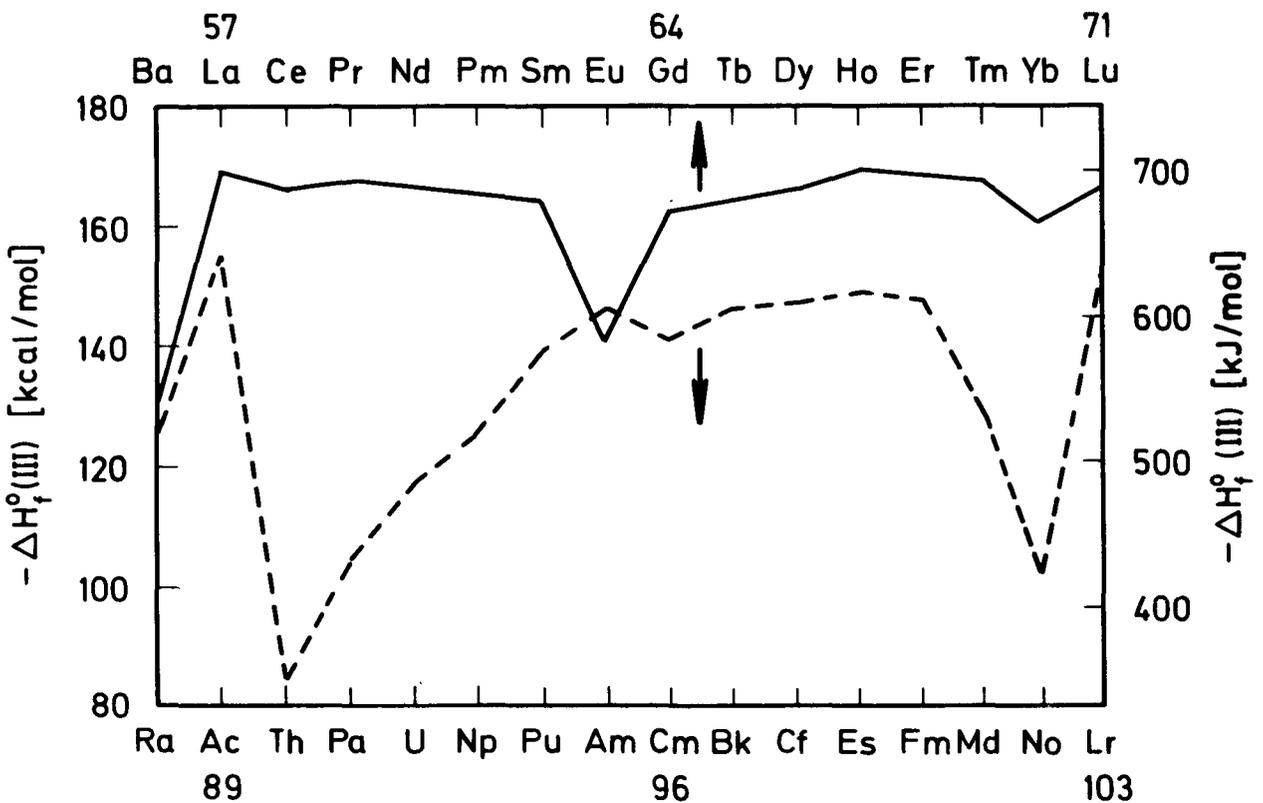
Enthalpie de sublimation  $\Delta H_s^0(M)$  à température ordinaire en fonction du nombre atomique.

— :lanthanides,----- :actinides.

Figure 1.I.

Enthalpie de formation des ions trivalents hydratés à l'état standard .

— :lanthanides,----- :actinides.



La fonction SM représente l'enthalpie de sublimation caractéristique de l'état trivalent. Pour le La, Gd, Lu et Ac, Cm, Lr,  $SM = \Delta H_S^O M$  car ces éléments sont trivalents à l'état métallique et les atomes ont une structure électronique de type  $f^n s^2 d^1$  à l'état gazeux.

Suivant l'hypothèse de Brewer, les enthalpies de sublimation propres à l'état trivalent des autres éléments des lanthanides et des actinides peuvent être déterminées par interpolation linéaire entre les valeurs des SM des éléments de référence.

Les enthalpies de sublimation  $\Delta H_S^O M$  sont calculées par soustraction de la différence d'énergie existant entre le niveau d'énergie le plus bas de configuration électronique trivalente  $f^n s^2 d^1$  et le niveau d'énergie le plus bas de configuration électronique divalente  $f^{n+1} s^2$  de l'atome neutre à l'état gazeux ( $\Delta EM$ ) et l'enthalpie de sublimation propre à l'état trivalent obtenue par interpolation linéaire SM (Figure 1.II) relations

① et ②.

$$\Delta H_S^O M = SM \quad \Delta M < 0$$

$$\Delta H_S^O M = SM - \Delta M \quad \Delta M > 0$$

- ① Différence d'énergie entre le niveau d'énergie le plus bas de configuration électronique trivalente  $f^n s^2 d^1$  et le niveau d'énergie le plus bas de configuration électronique divalente  $f^{n+1} s^2$  de l'atome neutre à l'état gazeux.
- ②

Pour les lanthanides trivalents à l'état métallique une grande concordance existe entre les  $\Delta H_S^O M$  calculés suivant l'hypothèse de Brewer et les  $\Delta H_S^O M$  déterminés expérimentalement à partir des tensions de vapeurs (tableau 1.II). L'étude similaire réalisée sur les actinides montre dans le cas de l'américium une grande discordance entre le  $\Delta H_S^O M$  de  $628 \text{ kJ mole}^{-1}$  calculé par interpolation linéaire, et  $\Delta H_S^O M$  de  $670 \pm 17 \text{ kJ mole}^{-1}$  obtenue expérimentalement (2).

L'enthalpie de formation des ions hydratés peut être introduite dans une fonction thermodynamique qui se prête aux corrélations et offre un moyen de contrôle et de prévision des grandeurs expérimentales. PM est la différence d'énergie entre le niveau d'énergie le plus bas de configuration électronique  $f^n$  de l'ion trivalent hydraté et le niveau le plus bas de configuration électronique  $f^n s^2 d^1$  de l'atome gazeux (figure 1.II).

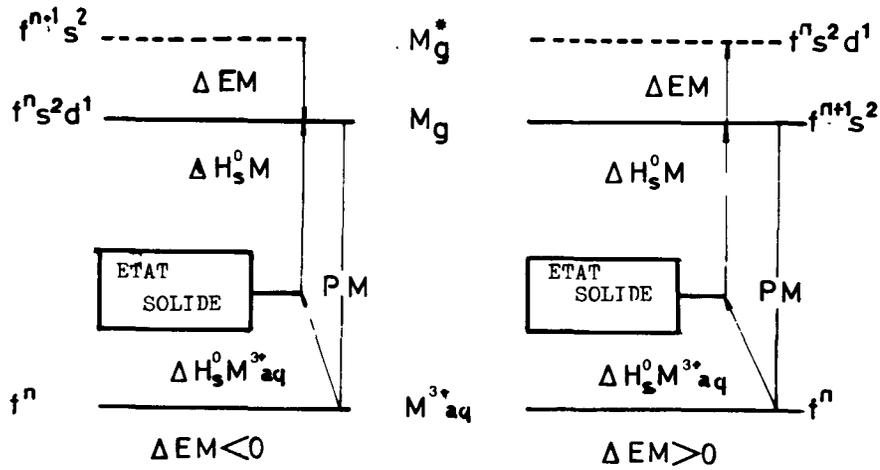


Figure 1.2.II. Relation entre l'enthalpie de formation des ions hydratés ,l'enthalpie de sublimation et PM des lanthanides et des actinides.

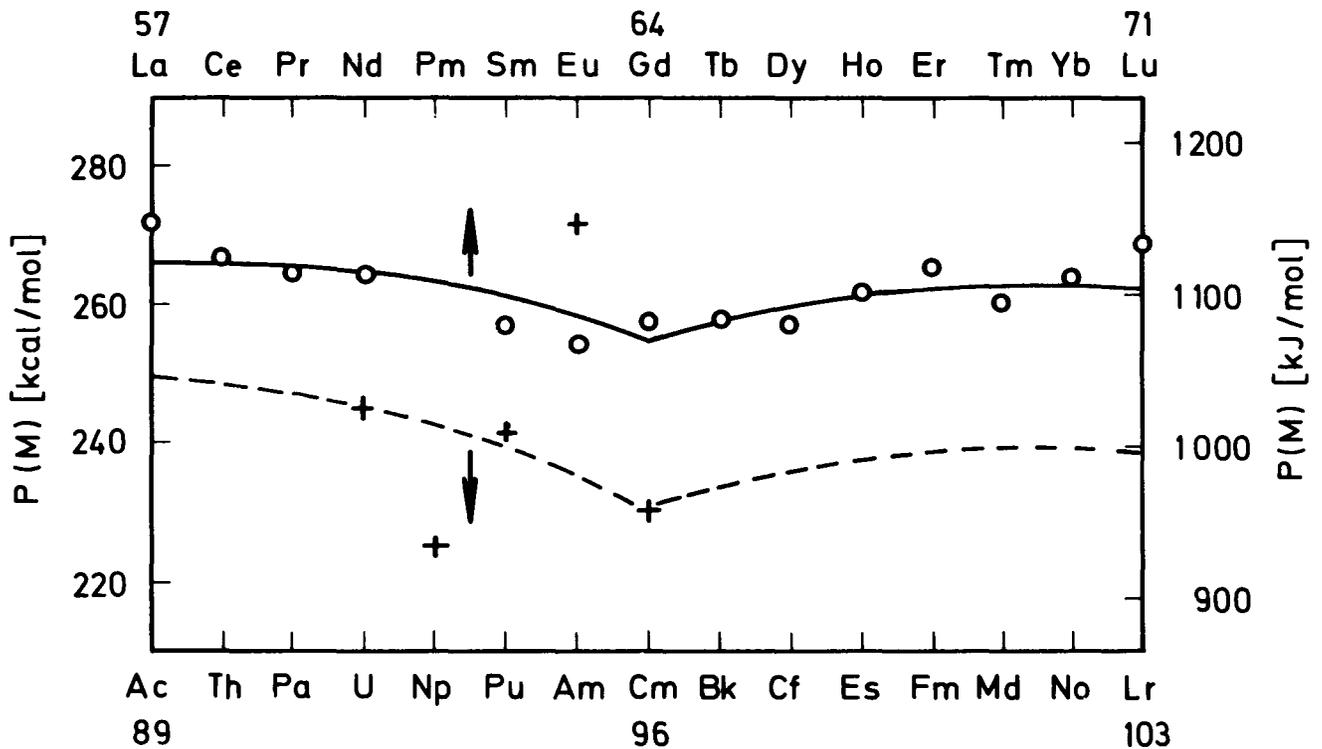


Figure 1.2.III. Variation de la grandeur thermodynamique PM en fonction du nombre atomique des lanthanides (en trait plein) et des actinides(en trait discontinu).

PM est la différence d'énergie entre deux états de configuration électronique caractérisée par un nombre identique d'électrons dans la couche f. PM est aussi la somme de l'énergie d'ionisation nécessaire pour enlever 3 électrons  $s^2d^1$  à l'atome gazeux et de l'énergie d'hydratation de l'ion trivalent. Ces grandeurs varient de façon continue avec le nombre atomique; leur somme PM varie de la même manière. La variation de la grandeur thermodynamique PM en fonction du nombre atomique est représentée sur la figure 1.III.

La valeur de PM(Am) est située nettement en dehors de la zone de linéarité. L'enthalpie de formation de  $Am^{3+}$  (aq) serait inexacte. Une nouvelle détermination de la chaleur de dissolution de l'américium métal est souhaitable.

Depuis quelques années, des quantités croissantes d'américium 241 et 243 sont disponibles en Europe; ceci nous a permis d'envisager une étude des propriétés physiques de cet élément. Dans ce rapport, nous décrivons deux techniques de préparation de l'américium métallique de grande pureté à l'échelle du gramme. Les résultats des mesures de la chaleur de dissolution de l'américium métallique dans l'acide chlorhydrique sont exposés.

## 2. PREPARATION DES METAUX DE GRANDE PURETE

### 2.1. Notion de pureté idéale

Le niveau de pureté est communément défini par une échelle numérique donnant le nombre de 9 dans l'expression du pourcentage atomique de la teneur en métal (14).

La pureté du métal n'est toutefois complètement définie que lorsque la nature et la concentration de toutes les impuretés sont précisées. En pratique, seules sont analysées les impuretés gênantes ou poisons pour une application bien déterminée (15). Un matériau atteint un niveau de pureté idéale pour une application bien définie lorsque une diminution de la teneur en impuretés n'entraîne plus de variation significative des résultats de mesures.

M	$\Delta H_s^{\circ} M$ (Kcal/mole)		$\Delta EM$ kcal/mole
	mesuré	calculé	
Ba	43	-	-
La	103.0	103	- 41 $\pm$ 6
Ce	101.0	101	- 13.618
Pr	85.0	88	+ 12 $\pm$ 6
Nd	78.3	80	+ 19.340
Pm	(79)	81	+ 17 $\pm$ 6
Sm	49.4	53	+ 44.3
Eu	42.4	24	+ 72.1
Gd	95.0	95	- 31.301
Tb	92.9	95	+ 0.818
Dy	69.4	75	+ 21.631
Ho	71.9	77	+ 21 $\pm$ 6
Er	75.8	78	+ 20.52
Tm	55.0	62	+ 37.514
Yb	36.4	35	+ 66.3
Lu	102.2	102	-
Ra	31	-	-
Ac	(100)	100	- 94 $\pm$ 6
Th	143.6	98	- 60 $\pm$ 6
Pa	(148)	97	- 32.724
U	128 $\pm$ 2	95	- 20.08
Np	99 (117)	94	- 10 $\pm$ 6
Pu	83.1	74	+ 18.052
Am	(41)(45)	48	+ 43.2
Cm	89 $\pm$ 4	89	- 3.471
Bk	(66)	69	+ 21
Cf	(39)	44	+ 48.350
Es	(33)	38	+ 55.378
Fm	(32)	37	+ 58 $\pm$ 6
Md	(31)	18	+ 79 $\pm$ 6
No	(31)	-9	+107 $\pm$ 9
Lr	(99)	99	-

Tableau 1.II. Enthalpie de sublimation à l'état standard et différence d'énergie entre le niveau d'énergie le plus bas de configuration  $f^n s^2 d^1$  et de configuration  $f^{n+1} s^2$  des actinides et des lanthanides à l'état gazeux.(13)

Un niveau de pureté 3 signifie qu'une distance moyenne de 10 sites cristallographiques sépare les atomes étrangers, centres de perturbations dans le réseau cristallin. Comme l'effet perturbateur d'un atome étranger est localisé aux sites les plus rapprochés, la majeure partie du réseau reste intacte. Les mesures des propriétés liées à la structure cristalline sont correctes. La structure et les dimensions du réseau cristallin, la température de fusion, les températures de transformation allotropiques, la densité, les propriétés thermodynamiques ne varient plus de manière significative pour un niveau de pureté 3.

Les propriétés liées à la structure électronique du cristal, propriétés électriques et électromagnétiques sont plus sensibles à la présence de certaines impuretés.

Des variations significatives de la résistance résiduelle des métaux sont enregistrées pour des teneurs en impuretés de l'ordre de  $10^{-8}$  atomes pour cent. Réciproquement, la mesure de la résistance résiduelle d'un métal à basse température est le critère de pureté le plus sensible. Des niveaux de pureté 10 ont été mesurés lors de la purification du germanium si on exclut la teneur en oxygène qui n'influence pas la valeur de la résistance résiduelle du germanium même à des teneurs mesurables par les techniques classiques d'analyse chimique (14). Ceci montre combien la notion de pureté peut être relative.

Le tableau 2.I. donne un aperçu des performances accomplies en matière de purification des métaux (14):

Les propriétés de l'américium métallique que nous envisageons d'étudier se rangent dans la catégorie pour laquelle un matériau de pureté 3 est suffisant.

## 2.2. Préparation des métaux ultrapurs

Tous les métaux peuvent retenir en solution dans leur réseau cristallin d'importantes proportions d'atomes étrangers. La solubilité de deux métaux est faible lorsque les chaleurs de sublimation et les rayons ioniques diffèrent suffisamment. Des éléments de propriétés très différentes peuvent présenter un caractère de solubilité important si les atomes ont la possibilité de se caser dans les interstices du réseau sans le déformer. C'est le cas de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène dans les métaux des actinides et des lanthanides.



Il n'existe pas de méthode simple et universelle de préparation des métaux très purs mais un ensemble de techniques complexes et bien spécifiques à chaque catégorie de métaux.

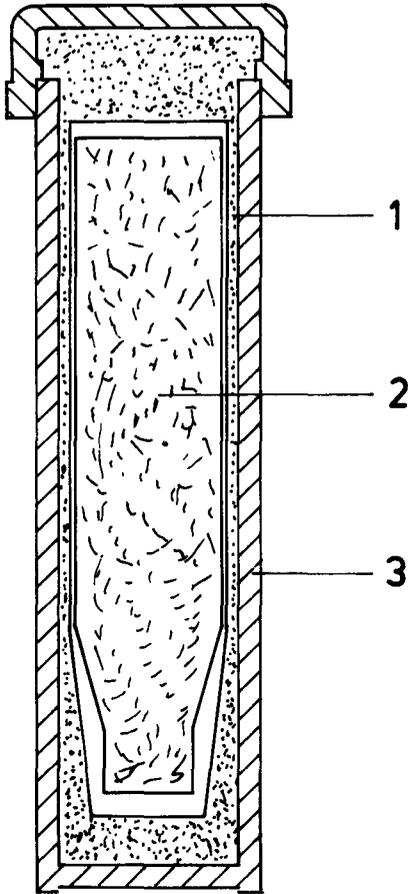
Les processus de préparation des métaux ultrapurs suivent quelques règles générales (16)

1. Les substances de départ sont utilisées dans un état de pureté maximum et bien défini. La purification d'un sel ou d'un oxyde est généralement plus simple que la purification du métal.
2. Le métal est le seul composé de la réduction qui apparaisse dans une phase.

La réduction des oxydes par l'hydrogène et l'électrolyse en phase aqueuse sont à ce point de vue idéales. Leur application est limitée aux métaux dont l'énergie libre de formation des oxydes est inférieure à 70 Kcal/at gr. A très haute température l'hydrogène peut encore réduire les oxydes dont l'énergie libre de formation est comprise entre 70 Kcal/at gr. et 90 Kcal/at gr. Les métaux les plus réducteurs sont préparés

- par électrolyse d'un sel fondu lorsque le point de fusion du métal est assez bas,
  - par métallothermie des halogénures suivie d'une fusion sous vide pour les métaux de faible tension de vapeur,
  - par métallothermie suivie de l'évaporation sous vide du métal lorsque sa tension de vapeur est suffisamment élevée.
3. Il est primordial d'éliminer toute possibilité de contamination du métal par son environnement lors de la préparation ou des manipulations.

Figure 2.3.I. Bombe pour la réduction des chlorures de terres rares.



1. Magnésie.
2. Charge de chlorure anhydre de terre rare et de calcium métallique
3. Bombe en acier.

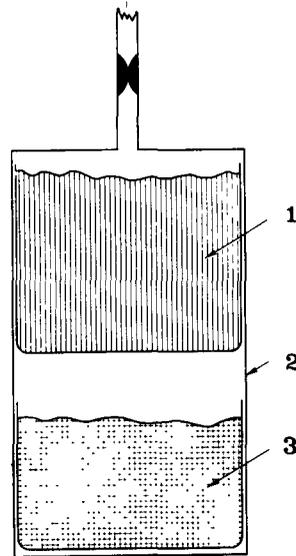


Figure 2.3.III. Réacteur pour la réduction des halogénures par la vapeur de calcium.

1. Halogénure.
2. Creuset en tantale.
- 3..Calcium .

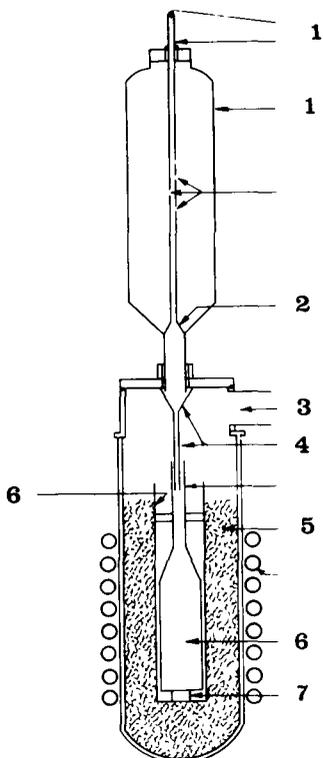


Figure 2.3.II. Appareillage pour la réduction des fluorures par le calcium.

1. Alimentation du creuset en fluorures.
2. Valve d'alimentation.
3. Arrivée du vide.
4. Entonnoire en tantale.
5. Isolent en graphite.
6. Creuset en tantale.
7. Support de creuset.

2.3. Préparation des métaux des lanthanides et des actinides  
 Les résultats des travaux antérieurs sont résumés sous forme de tableaux  
 2.3.1. Préparation des métaux des lanthanides et des actinides par  
 réduction métallothermique des halogénures

Processus	Conditions expérimentales	Rendement %	Pureté (ppm)	Remarques	Réf.
<u>Réduction des chlorures par les métaux alcalins et alcalino-terreux</u>	M = Ce en présence de 0,5 moles de I <sub>2</sub> par mole de CeCl <sub>3</sub>	95	Concentration importante en O, N, C Ca : 10.000 - 30.000 Ca : 10.000 - 30.000	Le métal est raffiné par fusion sous vide	(17) (25)
2MCl <sub>3</sub> + 3Ca → 2M + 3CaCl <sub>2</sub>	M = La = Pr = Nd M = La dans une bombe en céramique Fig. 2.3.I. à Le chlorure est mélangé à 10% d'excès de calcium et chauffé sous argon à 1000°C dans un creuset de Ta	99		Les chlorures anhydres sont très difficiles à préparer La réduction de SmCl <sub>3</sub> , EuCl <sub>3</sub> , YbCl <sub>3</sub> s'arrête au stade du dichlorure	(18) (29) (19) (25)
YCl <sub>3</sub> + 3Li → Y + 3LiCl	Le mélange de chlorure et de Lithium est chauffé sous atmosphère inerte pendant 4 à 5 heures dans un creuset de tantale. L'excès de lithium et des chlorures est éliminé par distillation sous vide à 950°C	95	0 : 900		(21) (22)
<u>Réduction des fluorures par les métaux alcalins et alcalino-terreux</u>	M = La Le mélange est chauffé sous atmosphère d'argon pendant 15mn à une température de 50°C supérieure au point de fusion de M. Fig. 2.3.II	97-99	Ca:1000-2000 Ta:2000-5000 0:5000	Le métal est raffiné par fusion sous vide	(20) (21)
Ca + 2MF <sub>3</sub> → 3CaF <sub>2</sub> + 2M	M = Y idem	97-99	0:700	La pureté du Ca utilisé est importante. Avec du Ca en granulé ou en copeaux M contient de 2500 à 4000 ppm d'oxygène	(21) (26)

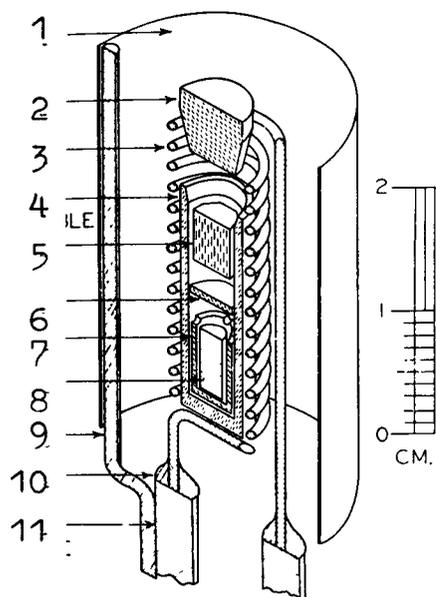
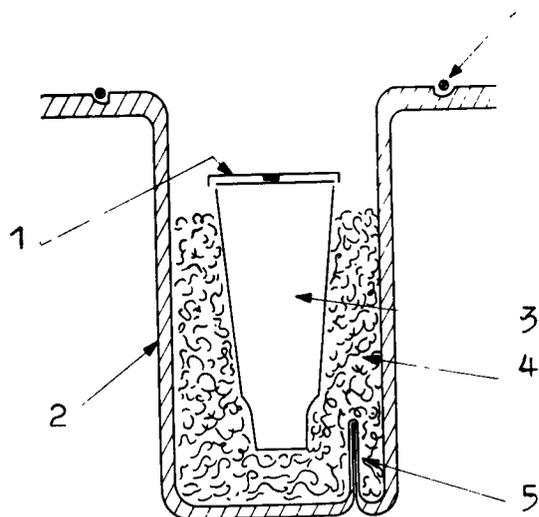


Figure 2.3.IV. Réduction du fluorure de plutonium par le barium a l'échelle du  $\mu$ g.

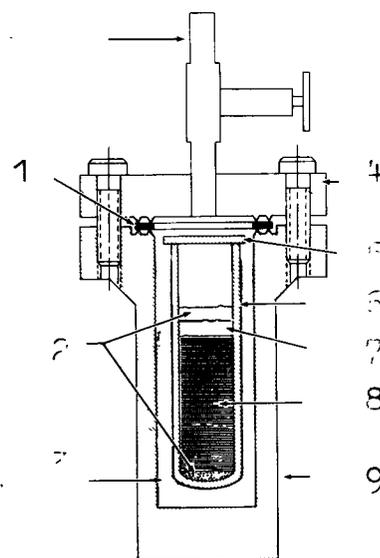
1. Ecran thermique
2. Couvercle d'oxyde de béryllium
3. Résistance.
4. Creuset en oxyde de béryllium.
5. Métal reducteur.
6. Couvercle en céramique.
7. Creuset en céramique.
8. Pastille de fluorure de plutonium
9. Fil de nickel
10. Soudure
11. Electrde de tungstène.

Figure 2.3. V. Réacteur pour la réduction de 25 a 50 g de fluorure de U, Pu, Np, par le calcium.



1. Couvercle (tantale)
2. Réacteur (acier)
3. Creuset (tantale)
4. Is lant
5. Thermocouple.

Figure 2.3.VI.



1. Joint métallique .
2. Mélange de calcium et d'iode .
3. Silice .
4. Couvercle de la bombe .
5. Couvercle du creuset (MgO).
6. Creuset (MgO).
7. Couche de  $\text{CaCl}_2$ .
8. Charge de  $\text{PuF}_4$  et de Ca .
9. Bombe.

Processus	Conditions expérimentales	Rendement %	Pureté (ppm)	Remarques	Réf.
$MF_4 + 2R \rightarrow M + 2RF_2$	<p>M = Y Le fluoreur est réduit par la vapeur de Ca sous vide</p>	97-99	0: 700	<p>La teneur en oxygène de 750 ppm</p>	(23)
	<p>M=Pu Des échantillons de 1 à 50 mg de <math>PuF_4</math> comprimés en pastilles de 0,5 à 1,5 mm de diamètre sont disposés dans un creuset d'oxyde de béryllium et chauffé sous vide en présence de barium pendant 1 minute à 1150°C</p> <p style="text-align: center;">Fig.2.3.IV</p>	-	<p>Be 4 Ca 1000 Mg 250 Pb 250</p>		(30)
	<p>M=U Les échantillons de 50 gr de fluorures sont mélangés à un excès de 30% de calcium et chauffés sous atmosphère d'argon jusqu'à 700°C</p> <p style="text-align: center;">Fig.2.3.V</p>	95-98			(31)
	<p>M=Pu Le mélange de <math>MF_4</math> de 30% R=Ca d'excès de Ca et de 1 mole d'iode par atome gramme de plutonium est placé dans un double creuset d'oxyde de magnésium contenant un mélange de Ca et de 25 gr d'iode. Les réactifs sont chauffés dans une bombe sous atmosphère d'argon à 950°C pendant 20 minutes.</p> <p style="text-align: center;">Fig.2.3.VI</p>	80-90	<p>Al 64 Ba 202 Ca 50 Cu 20 Fe 80 Mg 100 U 150</p>		(33)
					(34)

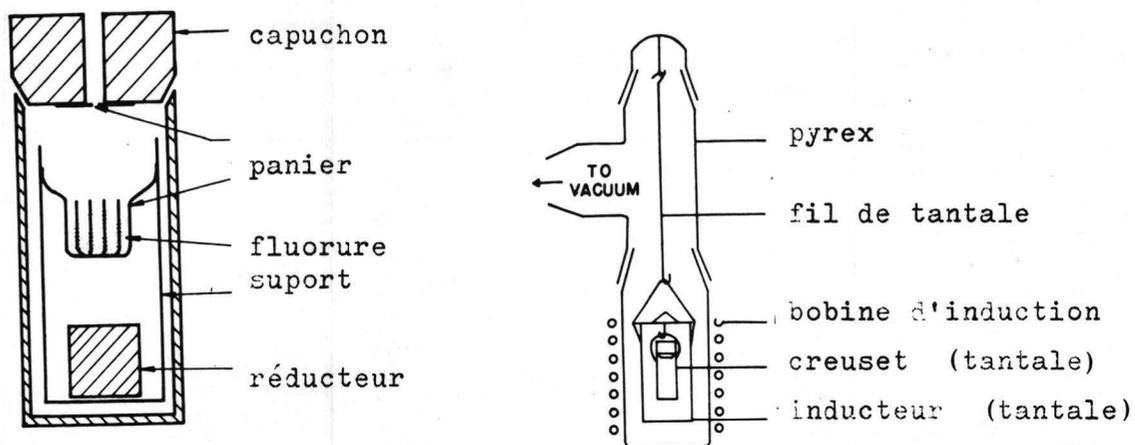


Figure 2.3.VII. Appareillage en tantale pour la réduction du fluorure d'américium par la vapeur de barium ou de lithium.

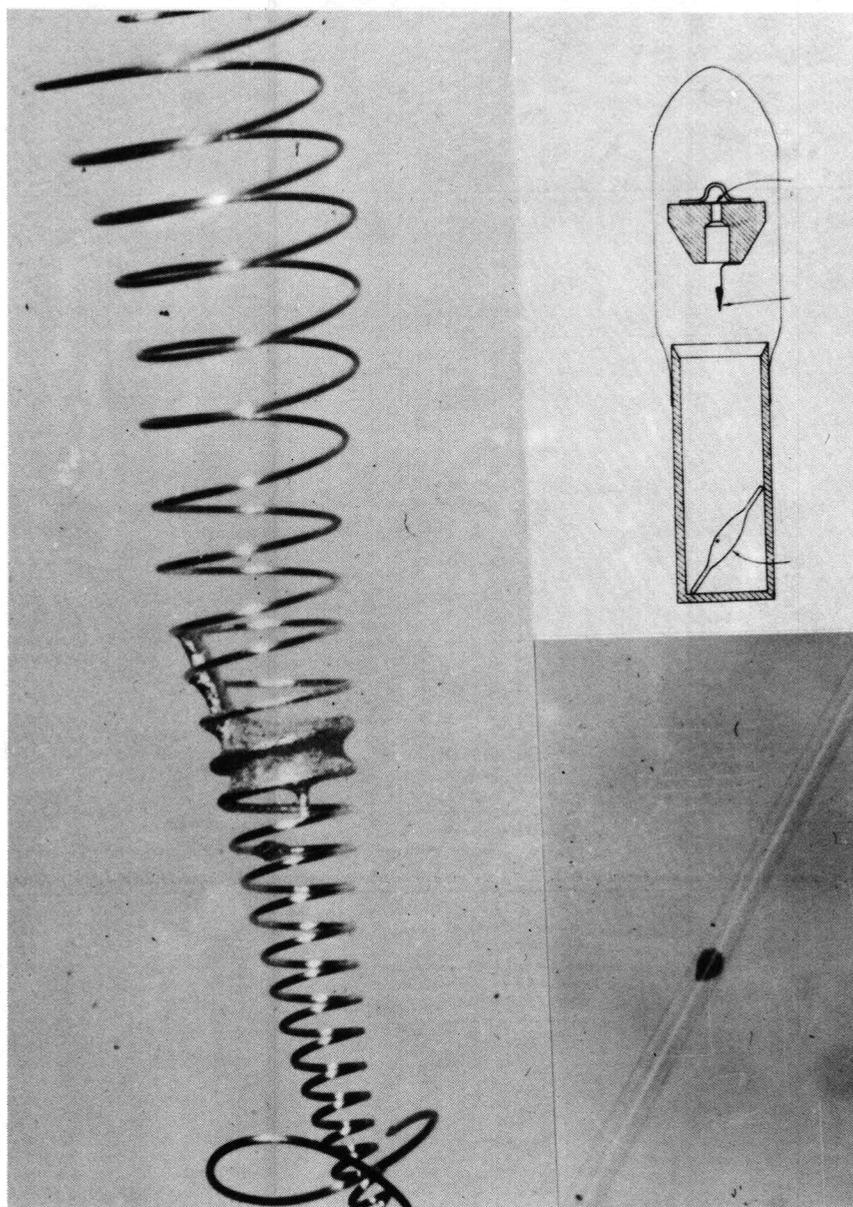


Figure 2.3.VIII! Réduction des fluorures de Cm, Bk, Cf, Es à l'échelle du ug. par la vapeur de lithium.

Processus	Conditions expérimentales	Rendement %	Pureté (ppm)	Remarques	Ref.
$3Ba + 2MF_3 \rightarrow 3 BaF_2 + 2M$	M=Pr Le fluorure est réduit dans la vapeur de barium M=Am Le fluorure est réduit par la vapeur de barium dans un creuset de tantale. Fig.2.3.VII idem dans un creuset d'oxyde de beryllium	-	- Al = 4.500 Ba = 14.000 Ca = 1.000		(24)
	M=Cm 100 à 500 mg de Curium sont réduits par la vapeur de barium sur un fil de tungstène Fig.2.3.VIII	-	Ba = 16.000 Ca = 1.000 Mg = 1.000 Al = 2.000		(37) (38)
	M=Bk 5 mg de fluorure de berkelium sont réduits par la vapeur de lithium à 1000°C sur un fil de tungstène =Cf 500 µg Fig.2.3.VIII	-	0 = 4.000		(39) (40)
	M=Y Chauffage du mélange à 1000°C dans un creuset de zirconium	100	0 5.000 Ca 200 Mg 200 Zr 7.000	Le flux à base de $CaCl_2$ diminue la température de fusion et la densité de $MF_3$	(41) (42) (5)
Réduction avec formation d'alliage intermédiaire $MF_3 + Ca \xrightarrow{Mg} CaCl_2$	idem dans un creuset de titane. Le magnésium et le calcium sont distillés avant l'emploi	100	0 2.000 Ti 1.500	L'alliage est traité sous vide à 1200°C le calcium et le magnésium, subliment.	(35)
$CaF_2 (CaCl_2) + M(ME)$	idem dans un creuset de tantale = Sc	100	Ta 200	Le produit spongieux qui en résulte est fondu sous vide	(36) (23)

### 2.3.1. Réduction métallothermique des halogénures-

La réduction métallothermique des halogénures d'actinides et de lanthanides par le barium, le calcium, le lithium ou le potassium est thermodynamiquement favorable. Le rendement moyen des réductions dépasse 95%.

Les métaux préparés ont un taux de pureté médiocre. Les impuretés introduites à chaque étape de la fabrication se concentrent dans le produit final.

Les halogénures sont synthétisés à partir d'acide fluorhydrique et chlorhydrique gazeux, substances très corrosives qui rendent l'opération techniquement difficile. La probabilité de contamination des halogénures en produits de corrosion est grande. Les halogénures forment en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène des oxyhalogénures stables, les métaux réducteurs vendus dans le commerce contiennent plusieurs milliers de ppm d'oxygène. Raffinés au laboratoire, par évaporation en sous vide la teneur en oxygène atteint encore quelques centaines de ppm.

La séparation imparfaite des produits de la réaction explique les fortes teneurs en halogénures et en métal réducteur. Le mélange réactionnel attaque légèrement les creusets en métaux réfractaires et les teneurs en tantale et tungstène peuvent atteindre quelques milliers de ppm.

### 2.3.2. Réduction métallothermique des oxydes

La réduction sous vide des oxydes est le processus de préparation des lanthanides et des actinides à l'état métallique qui se rapproche le plus des conditions de préparations idéales des métaux de haute pureté énoncées au chapitre

L'euporium, le samarium, le gadolinium, l'américium et le curium ont été préparés dans un état de pureté très satisfaisant.

### 2.3.3. Réduction électrolytique dans les sels fondus

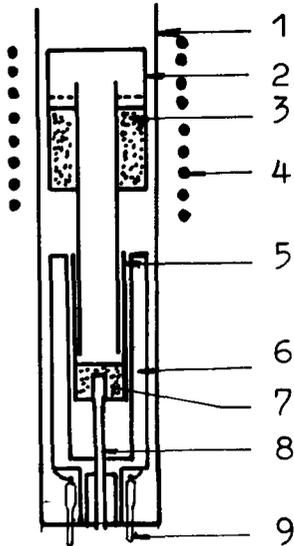
Les métaux de faible tension de vapeur La, Ce, Gd, Pr, Y sont obtenus par réduction électrolytique ou sels fondus.

Des unités de productions semi-industrielles ont été mises au point. Les métaux préparés sont contaminés par les produits de corrosion des électrodes et des matériaux de cellules d'électrolyses ou sont obtenus sous forme d'alliage de faible point de fusion. Ils doivent subir une ultime purification par distillation.

Il existe peu de travaux relatifs à la réduction électrolytique des actinides en sels fondus.

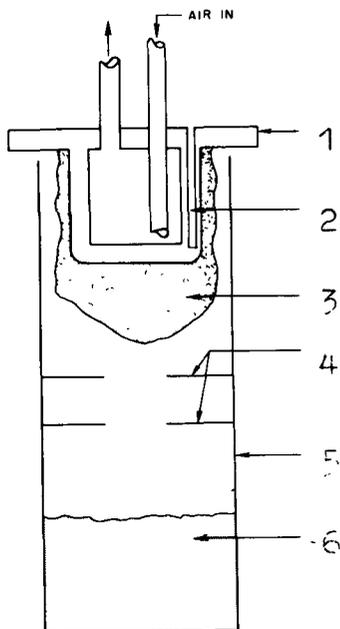
2.3.2. Préparation des métaux des lanthanides et des actinides par réduction métallothermique des oxydes

Processus	Conditions expérimentales	Rendement %	Pureté (ppm)	Remarques	Réf.
Réduction par les métaux alcalinoterreux et formation d'un alliage intermédiaire $MO_2 (MgCl_2, MgF_2) +$ $Mg(Zn)$ $MgO (MgCl_2, MgF_2) +$ $M(Mg, Zn) \rightleftharpoons$	M=Pu Le Zn, l'oxyde et le flux sont chauffés à 800°C dans un creuset creuset de tantales sous argon Le magnésium est ajouté au mélange sous agitation mécanique	99	-	0,5% de la quantité totale de plutonium est dissoute dans le flux	(43) (44)
$PuO_2 (CaCl_2) + 2Ca$ $\uparrow \downarrow$ $2CaO (CaCl_2) + Pu$	M=Cm 800°C dans un creuset de tungstène  Le mélange de calcium et d'oxyde de plutonium est chauffé sous argon à 900°C. Le $CaCl_2$ est ajouté au mélange sous agitation mécanique	75 à 90  95-100	Mg:50-100  -	Le Zn et le Mg sont séparés du curium par évaporation sous vide à 750°C.	(48) (45) (46)
$PuO_2 (CaO, CaF_2) + 2Ca \rightleftharpoons Pu + 2CaO (CaO), CaF_2$	L'oxyde de plutonium est ajouté au flux chauffé à 800°C dans un creuset de tungstène sous atmosphère d'argon Le calcium en excès est ajouté lentement au mélange.	99	-	La densité de calcium est inférieure à celle du plutonium ce qui permet la démixion du système en 3 phases	(47)



1. Tube de quartz refroidi a l'eau
2. Chambre de réduction en tantale.
3. Réactifs
4. Chauffage par induction .
5. Creuset de condensation.
6. Four a résistance.
7. Métal préparé
8. Thermocouple pour l'analyse thermique
9. Electrodes.

Figure 2.3.IX. Appareillage pour la réduction des oxydes de samarium, europium, ytterbium par le lanthane



1. Condenseur en cuivre
2. Thermocouple
3. Métal condensé
4. Plateaux collimateurs.
5. Creuset en tantale.
6. Mélange d'oxyde et de lanthane.

Figure 2.3.X.

Processus	Conditions expérimentales	Rendement	Pureté (ppm)	Remarques	Réf
<p>Réduction par un métal peu volatil et distillation</p> <p>R: métal très électro positif peu volatil</p> <p><math>M_2O_3(s) + R(l) \rightleftharpoons R_2O_3(s) + M(g)</math></p> <p><math>M_2O_3(s) + R(l) \rightleftharpoons R_2O_3(s) + M(g)</math></p>	<p>M=Eu =Sm =Yb</p> <p>Un mélange d'oxyde et de tournures de Lanthane ou de Cérium en excès est chauffé à 1450°C dans l'appareil en tantale représenté sur les figures 2.3.IX et 2.3.X</p>	80-90	-	<p>Le métal condensé à 400°C est pulvérulent</p> <p>La sublimation du métal obtenu permet une séparation oxygène-métal. Le monoxyde formé est moins volatil que le métal</p>	(49) (50)  (29) (59) (57) (21)
<p>M=Eu Sm R=La =Ce =Zr</p> <p>Les pastilles préparées par compactage du mélange d'oxyde de terre rare et de copeaux de métal réducteur fraîchement préparés sont chauffées sous vide à 1.000°C dans le cas du lanthane, 1.200°C dans le cas du Ce et 1.400°C dans le cas du zirconium</p>	<p>Fig. 2.3.XI La/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,75 Pression de compactage : 5T/cm<sup>2</sup> Température de réduction: 1000°C; durée de la réduction: 30 mm.</p>	90-99 65-75	Al 100 Ca 1000 Fe 100 Mg 1000 Mn 10 Si 10		(52) (54)
<p>M=Eu R=La, Ce</p> <p>La/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,75 Pression de compactage : 5T/cm<sup>2</sup> Température de réduction: 1000°C; durée de la réduction: 30 mm.</p>	<p>Fig. 2.3.XI La/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,75 Pression de compactage : 5T/cm<sup>2</sup> Température de réduction: 1000°C; durée de la réduction: 30 mm.</p>	80-85	La 1000	<p>Etude systématique du rendement de la transformation en fonction de la granulométrie des réactifs de la température de réduction et de la pression de compactage du mélange des réactifs.</p>	(57)  (52)
<p>M=Tu R=La,</p> <p>La/Tu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,5 Pression de compactage: 5T/cm<sup>2</sup>;</p>	<p>La/Tu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,5 Pression de compactage: 5T/cm<sup>2</sup>;</p>			<p>Etude expérimentale de la thermodynamique de la réaction</p>	(59)

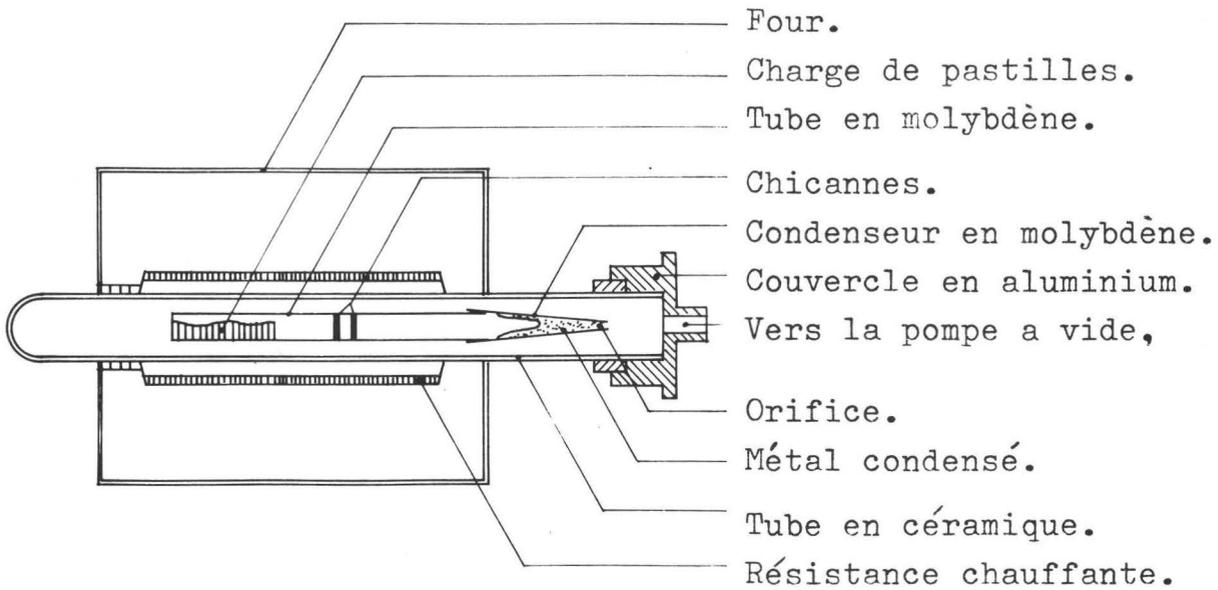


Figure 2.3.XI. Réduction des oxydes de samarium et d'europium par le lanthane.

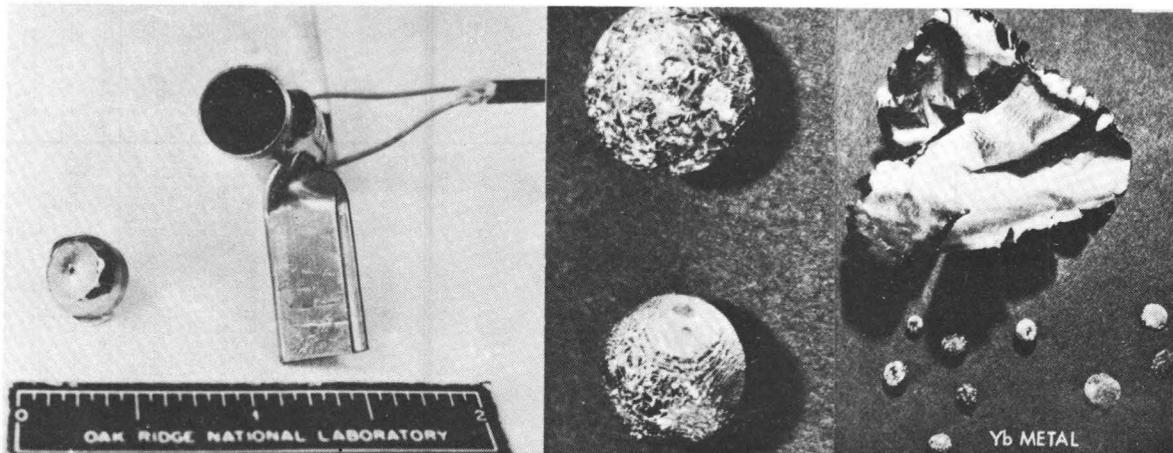
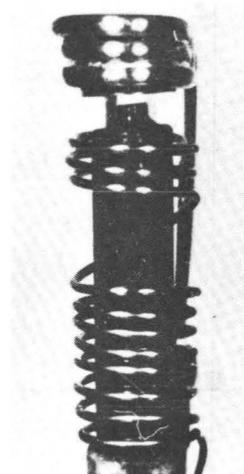


Figure 2.3.XII. Réduction distillation des oxydes des terres rares à l'échelle du mg. dans un creuset en tantale -résistance chauffante.

Figure 2.3.XIII.

Réduction -distillation des oxydes des terres rares à l'échelle du g dans une colonne de distillation en tantale



Processus	Conditions Expérimentales	Rendement	Pureté (ppm)	Remarques	Réf																								
$M_2O_3(s) + R(l) \rightarrow R_2O_3(s) + M(g)$	<p>Température de réduction: 1300°C; durée de la réduction 1 h.</p> <p>M=Eu, R=Al Température de réduction: 1.000°C =Yb</p> <p>M=Gd, R=Zr Température de réduction: 1.500°C =Er</p> <p>M=Ho R=La Température de réduction: 2.000°C</p> <p style="text-align: center;">Fig. 2.3.XII</p>	85		de réduction distillation des oxydes de terres rares par le lanthane et le cérium	(58) (38) (39) (60)																								
	<p>M=Eu Température de réduction: 1200°C =Sm R=La =Yb</p> <p>M=Pr R=Th Température de réduction: 1800°C =Nd =Gd =Er</p> <p style="text-align: center;">Fig. 2.3.XIII</p> <p>Le compactage du mélange de réactifs est réalisé à 1500 psi. Pour préparer des échantillons de poids inférieur à 200 mg, un creuset et un condenseur de tantale sont utilisés. Un creuset et une colonne de fractionnement en tantale surmontés d'un condenseur de quartz sont utilisés pour préparer des échantillons de poids supérieur à 200mg. La pression de distillation est de 10<sup>-6</sup>Torr</p>	90	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>Sm</td><td>Er</td></tr> <tr><td>Ca 80</td><td>200</td></tr> <tr><td>Cu 6</td><td>20</td></tr> <tr><td>Fc 10</td><td>20</td></tr> <tr><td>Mg 0,5</td><td>5</td></tr> <tr><td>Pb 30</td><td>7</td></tr> <tr><td>Si 40</td><td>100</td></tr> <tr><td>Ta 4</td><td>10</td></tr> <tr><td>Th 3</td><td>3</td></tr> <tr><td>La 1</td><td>100</td></tr> <tr><td>O 2</td><td>200</td></tr> <tr><td>N 2</td><td>200</td></tr> </table>	Sm	Er	Ca 80	200	Cu 6	20	Fc 10	20	Mg 0,5	5	Pb 30	7	Si 40	100	Ta 4	10	Th 3	3	La 1	100	O 2	200	N 2	200	<p>La colonne de fractionnement permet de prolonger la durée et d'augmenter la température de la réduction pour obtenir un meilleur rendement sans risque de contaminer le produit final. Le gradient de température qui s'établit dans la colonne de distillation produit une condensation sélective.</p>	(61)
Sm	Er																												
Ca 80	200																												
Cu 6	20																												
Fc 10	20																												
Mg 0,5	5																												
Pb 30	7																												
Si 40	100																												
Ta 4	10																												
Th 3	3																												
La 1	100																												
O 2	200																												
N 2	200																												
	<p>M=Dy Compactage d'un mélange d'oxyde de R=Th Dysprosium et de 50% d'excès de poudre de Thorium.</p> <p>La réduction est réalisée dans une colonne de tantale chauffée pendant 1h à 1750°C sous un vide de 10<sup>-5</sup> Torr.</p>	95	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>Th 50</td></tr> <tr><td>O 550</td></tr> </table>	Th 50	O 550	<p>Le raffinage du métal par évaporation en présence de 10% de poudre de Thorium produit une diminution de la teneur en oxygène O = 120 ppm.</p>	(62) (63)																						
Th 50																													
O 550																													

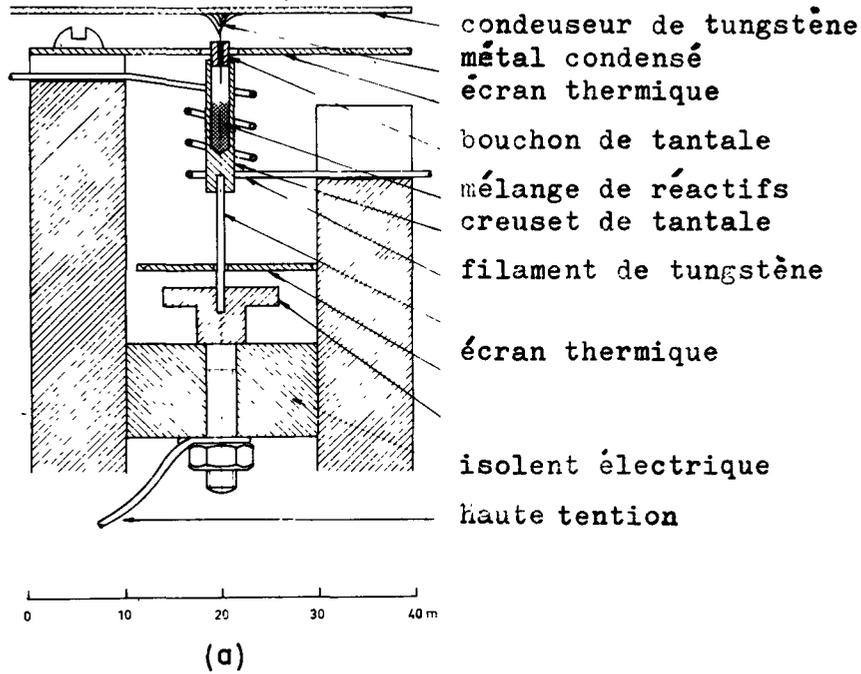


Figure 2.3.XIV. Réduction -distillation des oxydes desterres rares dans un appareil de tantale chauffé par bombardement électronique.

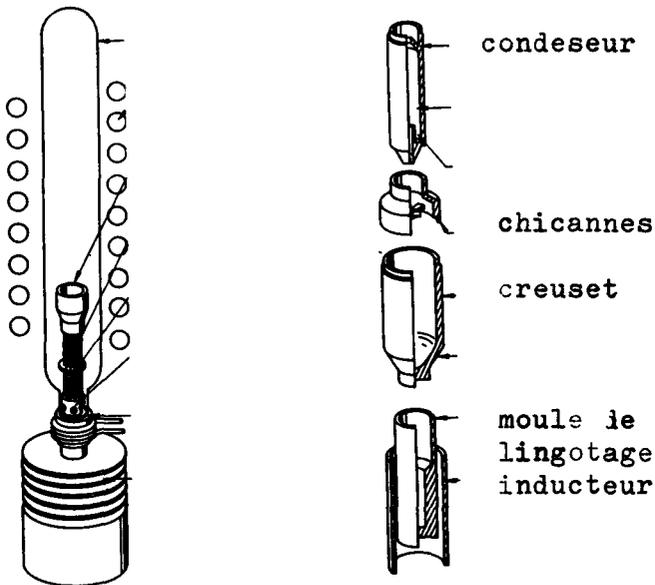


Figure 2.3.XV.

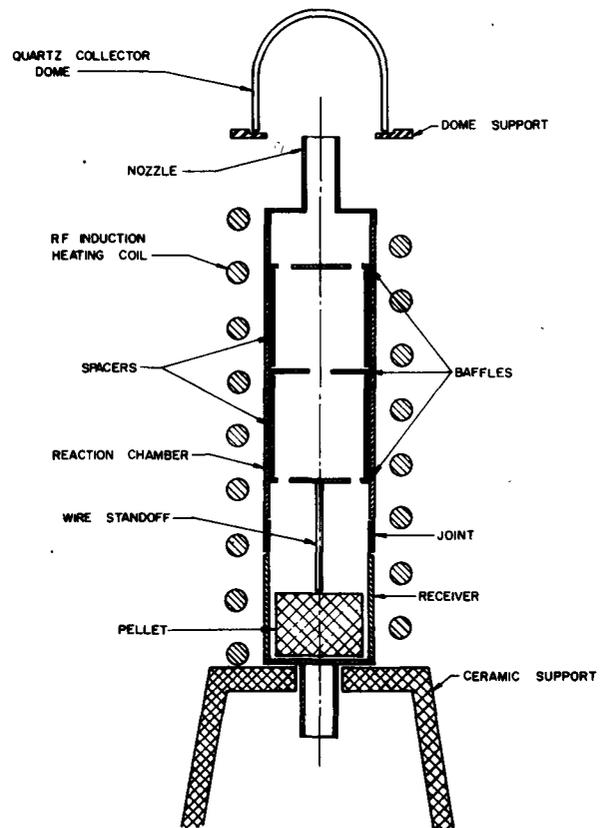


Figure 2.3.XVI.

Processus	Conditions Expérimentales	Rendement	Pureté (ppm)	Remarques	Réf.
	<p>M=Eu 1.200°C                      Yb R=La 1.350°C                      Sm 1.350°C</p> <p>Creuset de tantale; la condensation est réalisée sur une feuille de tantale ou de tungstène</p> <p>M=Dy 1.700°C                      Er R=Th 1.800°C                      Gd 2.100°C                      Lu 2.350°C</p> <p>M=Am R=La</p> <p>Un mélange d'oxyde d'américium et de copeaux de lanthane est fonu à 1500°C sous argon pendant 8 mn.</p> <p>L'américium est alors distillé à 1600°C pendant 60 mn. Le métal se condense à 850°C sur la partie supérieure de la colonne de fractionnement et est récupéré par fusion sous argon et lingotage dans un creuset d'oxyde d'yttrium</p> <p>M=Am R=Th</p> <p>Fig. 2.3.XV</p> <p>Le mélange d'oxyde d'américium et de poudre de thorium en excès de 50 % est compacté et chauffé sous vide à 1500°C.</p> <p>Le creuset est en tantale. L'américium métallique se condense sur un dôme de quartz qui coiffe le creuset</p> <p>Fig. 2.3.XVI</p> <p>M=C m R=Th idem sur 3,5g d'oxyde de curium. La température de réduction est de 2.000°C et la durée de 2 heures</p> <p>M=Cf La réduction de l'oxyde de Cf (1à15 ug)                      R=La est réalisée à 1150°C.</p> <p>Fig. 2.3.XVII</p>	<p>50,60</p> <p>25</p> <p>75</p> <p>74</p>	<p>Th 0,5%                      Th 0,5%                      Th 4 %                      Th 12 %</p> <p>0 4000 impuretés métalliques                      1000</p> <p>Al 30                      Ba 5                      Ca 40                      Cu 90                      Fe 60                      Th 20                      Pu 800                      Am 400</p>	<p>Le condensat est détaché par martelage de la feuille de tungstène</p>	<p>(3)</p> <p>(8)</p> <p>(65)</p> <p>(66)</p>

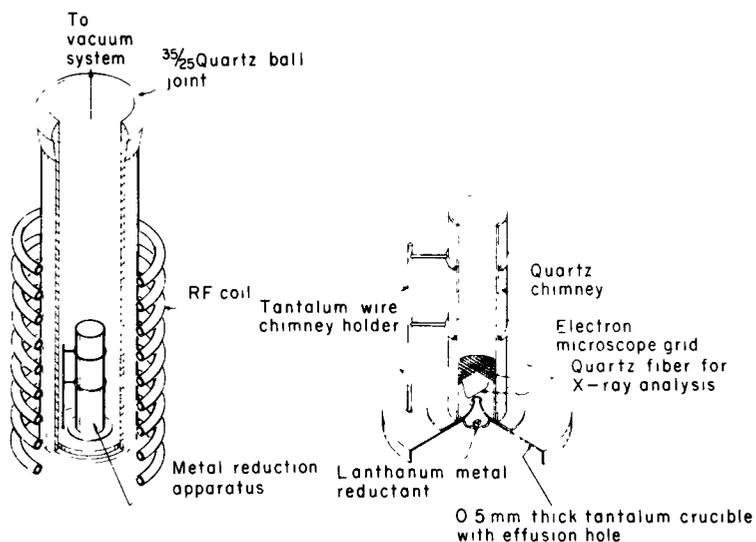
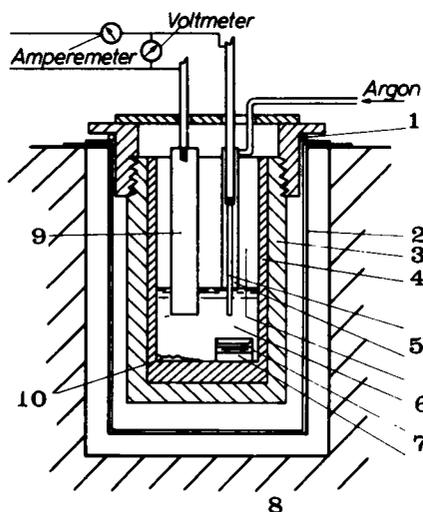


Figure 2.3.XVII. Appareillage utilisé lors de la distillation du californium.



1. Refroidissement.
2. Nickel.
3. Graphite.
4. Molybdène.
5. Cuivre.
6. Bain de fluoore
7. Creuset en molybdène.
8. Four.
9. Anode en graphite.
10. Oxyde de cérium.

Figure 2.3.XVIII. Cellule d'électrolyse en sels fondus

2.3.3. Préparation des métaux des lanthanides et des actinides par réduction électrolytique dans les sels fondus

Processus	Conditions expérimentales	Rendement %	Impureté (ppm)	Remarques	Réf.
Dépôt du métal à l'état liquide	<p>Ce La</p> <p>Electrolyte LiCl, KCl+CeCl<sub>3</sub> Le creuset est en oxyde de beryllium la cathode en tungstène. L'électrolyse est réalisée sous argon à 850°C Figure 2.3.XVIII.</p> <p>La,Ce Nd,Pr, Gd,Dy</p> <p>L'électrolyte est un mélange de LiF et de MF<sub>3</sub> à 50 % auquel est ajouté l'oxyde de terre rare. L'anode est en graphite, la cathode en tungstène. La température est maintenue supérieure au point de fusion du métal produit (1000°C à 1700°C) L'électrolyte de NaCl, KCl est chauffé à 700°C La cathode est en tungstène</p>	97 %		<p>La solubilité des oxydes de terres rares dans l'électrolyte est de 2 à 5%. Le métal formé se dépose sur une couche d'électrolyte maintenue à l'état solide dans le fond de la cellule pour empêcher une contamination par le carbone. Lavage du dépôt pour enlever l'électrolyte puis fusion sous vide.</p>	(67) (68) (69) (70) (71)
Dépôt du métal à l'état solide	<p>La Ce Pr</p> <p>L'électrolyte est un mélange de LiCl-KCl chauffé à 750°C La cathode liquide est un alliage Mg-Cd.</p>	35 %	total 1000	Le métal pur est obtenu par distillation sous vide de l'alliage	(72)
Dépôt sous forme d'alliages fondus	<p>Sm Dy Gd Y</p> <p>L'électrolyte est un mélange de LiF et MF<sub>3</sub> La cathode solide (Cr, Fe, Mn) forme un alliage à bas point de fusion avec les métaux de terres rares</p>				(69) (73)

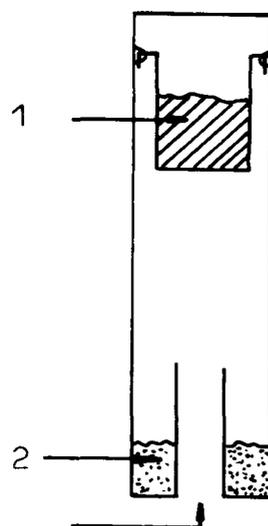
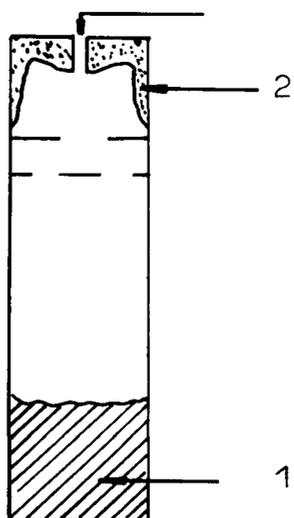


Figure 2.4.I

Colonne en tantale

Figure 2.4.II

1.métal impur  
2.métal raffiné

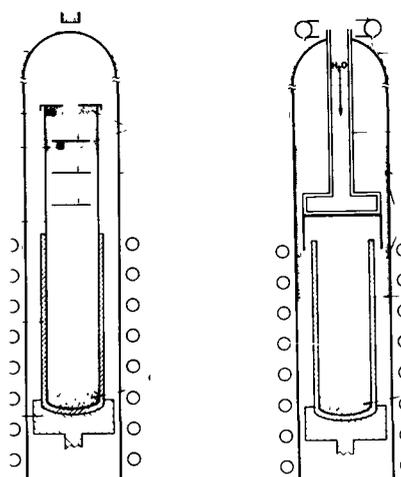


Figure 2.4.III. Colonne en tantale  
pour le raffinage de l'euporium par  
évaporation dans l'ultravide.



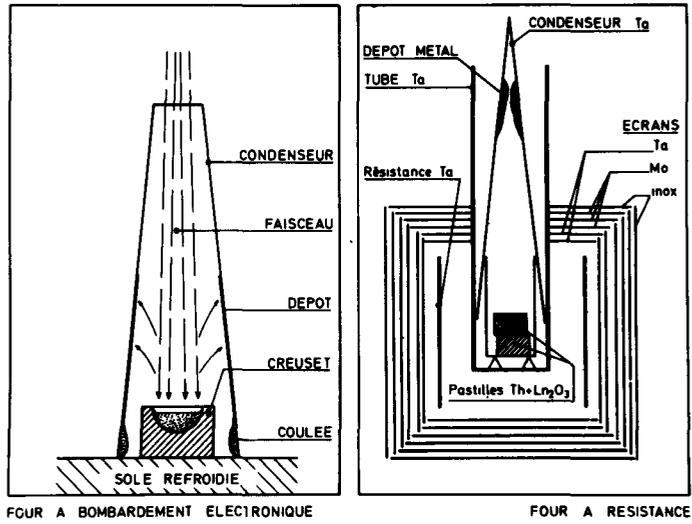


Figure 2.4. IV.

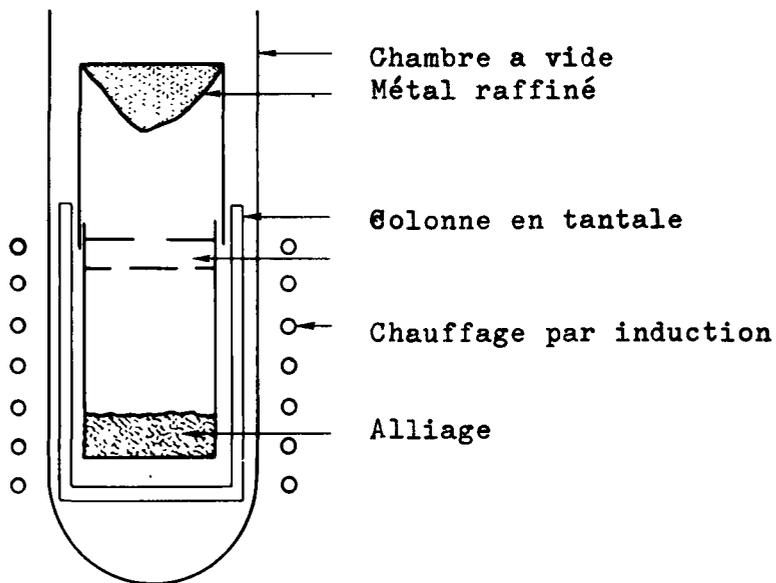


Figure 2.4.V.

Eléments	Température de		Vitesse d'évaporation g/cm <sup>2</sup> .h.	Appareillage	Pureté (ppm)		Remarque	Réf.
	distillation °C	condensation °C			Fe SmFe	Sm Dy		
Sm Fe 13%	1.000	-	-	chauffage par induction colonne en tantale Fig. 2.4.V.	Fe O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F	Sm 500 150 100	La séparation Fe, Dy nécessite une double évaporation	(13)
Y, Gd, Tb	1700-1800	-	-	Travail sous atmosphère d'argon purifié	meilleures moyennes			
Sc, Dy, Ho	1400-1500	-	-	Les creusets et colonnes de distillation sont en tantale.	O H	20-50 15-20		
Er, Lu	800-1000	-	-	Les distillations sont réalisées sous un vide de 10 <sup>-6</sup> Torr	N C Ta Fe	ND-2 10-50 20 20		(74)

## 2.4. Affinage des métaux des lanthanides et des actinides

### 2.4.1. Evaporation sous vide

#### 2.4.1.1. Introduction

Les lanthanides sont purifiés avec succès par évaporation sous vide. Le tableau (2.4.I) donne le résumé des travaux réalisés dans ce domaine. La sublimation de l'euporium métallique dans l'ultravide statique a permis de préparer des échantillons d'un niveau de pureté 5 (89). Cette technique a tendance à se généraliser dans les laboratoires spécialisés dans la préparation des lanthanides de grande pureté (82) (83). La purification des actinides par évaporation sous vide n'a jamais été réalisée.

#### 2.4.1.2. Aspect cinétique de l'évaporation des métaux

La loi exprimant la vitesse de vaporisation des métaux dans le vide dérive de la théorie des gaz. Elle a été énoncée par Langmuir (75).

$$n_i = \frac{P_i}{2 RT M_i} = \frac{k \cdot P_i}{M_i} \quad (3)$$

$$w_i = 0,05833 P_i \sqrt{\frac{M}{T}}$$

$n_i$  = nombre de moles de  $i$  vaporisées par unité de temps et de surface moles/cm<sup>2</sup>.sec.

$w_i$  = poids de métal  $i$  vaporisé par unité de temps et de surface (g/cm<sup>2</sup>.sec)

$M$  = poids atomique du métal  $i$

$P_i$  = pression de vapeur de  $i$  à la température  $T$   
(Torr, K)

En pratique, la vitesse d'évaporation des métaux est inférieure aux valeurs calculées par la loi de Langmuir (76) (77) (80). Elle est limitée par la cinétique des phénomènes:

- Transport de chaleur dans la phase condensée:  
qui entre en ligne de compte lors de l'affinage de grandes quantités de métaux à l'échelle industrielle.
  
- Formation de couches de matières non volatiles à la surface du métal.
  
- Transport de matière dans la phase condensée:  
lors de la sublimation et lors de l'évaporation d'un métal en faible concentration (fin de distillation ou sublimation) la diffusion et la convection des atomes vers l'interface régit la cinétique du processus.
  
- Transport de matière dans la phase gazeuse:  
qui tient compte des phénomènes de diffusion et de convection des atomes au travers des couches de vapeurs métalliques et au travers des gaz résiduels. Lorsque la pression de vapeur métallique ou la pression de gaz inerte résiduel sont grandes, les collisions entre atomes freinent le flux de vapeur. La vitesse d'évaporation est régie par la vitesse de diffusion des atomes à travers la phase gazeuse.
  
- Condensation:  
Langmuir a montré que pour les atomes gazeux métalliques qui viennent frapper la surface du condenseur, la proportion qui se condense est voisine de 100 %. La réévaporation du métal condensé dépend de la pression de vapeur du métal à la température du condenseur.

### 2.4.1.3. Efficacité de la séparation des 2 constituants d'un mélange par évaporation

La quantité de chaque composant  $i$  d'un mélange transféré lors d'une évaporation de type moléculaire est donnée par la relation de Langmuir (3) ou par sa dérivée (4)

$$dn_i = \frac{k \cdot P_i}{M_i} dt \quad (4)$$

$dn_i$  : Nombre de môle du constituant  $i$  vaporisé par unité de surface pendant le temps  $dt$  au moment où la composition de la phase condensée donne une pression de vapeur  $P_i$ .

$M_i$  : Masse atomique du constituant  $i$

or,

$$P_i = \gamma_i N_i P_i^0 \quad (5)$$

$N_i$  : Fraction molaire dans la phase condensée

$P_i^0$  : Pression de vapeur du constituant  $i$  pur

$\gamma_i$  : Coefficient d'activité du constituant

d'où

$$dn_i = \frac{k_i N_i P_i^0}{M_i} dt \quad (6)$$

L'application de l'équation (6) aux deux constituants 1 et 2 donne après division membre à membre

$$\frac{dN'_1}{dN'_2} = \frac{dn_1}{dn_2} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{\gamma_2 P_2^0} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \cdot \frac{N_1}{N_2}$$

Si  $N'_1$  et  $N'_2$  sont les fractions molaires dans la phase vapeur

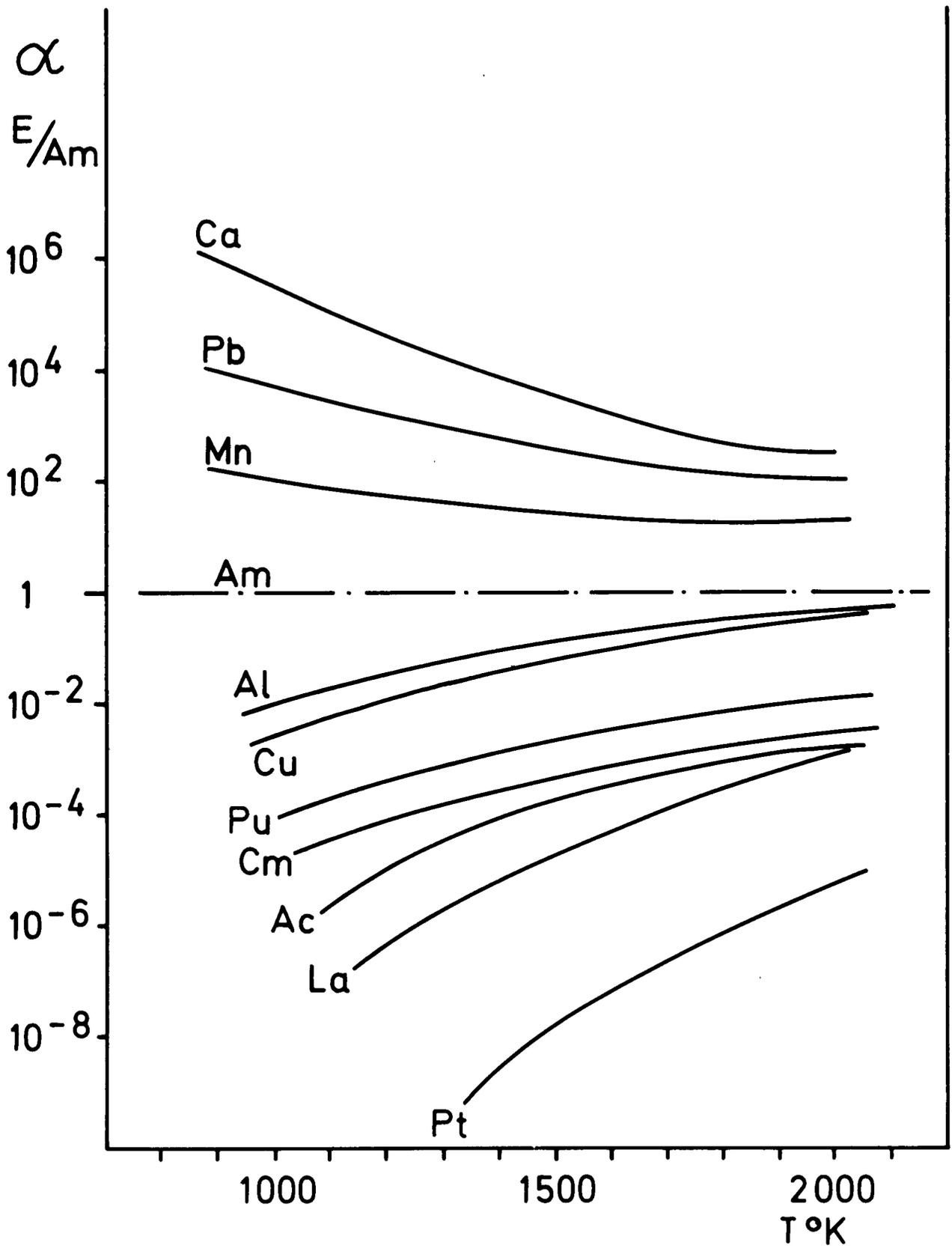


Figure 2.4.V. Coefficient d'évaporation relative des métaux par rapport à l'américium en fonction de la température.

L'équation différentielle peut donc se mettre sous la forme aisée pour le calcul

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \alpha(1,2) \cdot \frac{n_1^d - n_1}{n_2^d - n_2} \quad (8)$$

$n_1^d$  et  $n_2^d$  étant les nombres de moles au départ de 1 et 2

$\alpha(1,2)$  : Coefficient d'évaporation relative des constituants 1 et 2

$$\alpha(1,2) = \frac{\nu_1 P_1^0}{\nu_2 P_2^0} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (9)$$

La sélectivité d'une séparation par évaporation de type moléculaire est exprimée par la valeur de coefficient d'évaporation relative. Elle dépend du rapport des pressions de vapeur des constituants du mélange.

L'affinage par évaporation est généralement réalisé sur des métaux très purs. La loi de Raoult est applicable aux éléments de base, la loi Henry est applicable aux impuretés.

La relation du coefficient d'évaporation relative s'écrit sous sa forme simplifiée

$$\alpha(1,2) = \frac{P_1^0}{k P_2^0} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (10)$$

Les interactions atomiques entre les composants du mélange dans la phase condensée ont une influence sur la sélectivité de la séparation par évaporation. Une déviation positive à la loi de Raoult (non miscibilité des constituants d'un mélange) favorise la séparation par évaporation. Une déviation négative à la loi de Raoult (tendance à former des composés intermétalliques) rend la séparation moins efficace car le coefficient de volatilité relative tend vers 1.

	Coefficient d'éva- poration $\alpha(2,1)$	Composition de la phase condensée			Concentration en élément 1 dans le métal 2 après évaporation (ppm)
		initiale $\frac{d}{n_2}$	après évaporation $\frac{d}{n_1-n_1}$ $\frac{d}{n_2-n_2}$		
L'impureté 1 est moins volatile que 2	$10^0$	1	1	0,63	3.700
	$10^2$			0,955	450
	$10^3$			0,995	50
	$10^0$	1	10	0,795	2.050
	$10^2$			0,977	230
	$10^3$			0,998	20
	$10^0$	0,1	1	0,063	370
	$10^2$			0,0955	45
	$10^3$			0,0995	5
L'impureté 1 est plus volatile que 2	$10^{-1}$	1	95	0,598	6.000
	$10^{-2}$			0,0059	59
	$10^{-3}$				
	$10^{-1}$	1	99	0,904	9.000
	$10^{-2}$			0,366	3.600
	$10^{-3}$				

Tableau 2.4.II.

Evolution de la teneur en impureté 1 d'un mélange de composition initiale de 100 g de 2 et  $N_1^d$  g de 1 en fonction du degré d'avancement du processus d'évaporation et du coefficient d'évaporation relative.

Le coefficient de volatilité relative est une fonction de la température. La figure (2.4.V) montre la variation du coefficient de volatilité relative à l'américium par rapport à quelques éléments choisis parmi les impuretés les plus fréquemment détectées. Le calcul a été réalisé en supposant les solutions idéales à partir des courbes de tension de vapeur (94). Il résulte de l'étude du diagramme que la séparation est d'autant plus efficace que l'évaporation est réalisée à plus basse température.

La composition de la phase gazeuse varie en fonction de la composition de la phase condensée et évolue tout au long du processus d'évaporation.

La relation (11) obtenue par intégration de (8) permet le calcul de la composition des phases en présence, en fonction du degré d'avancement du processus d'évaporation.

Le tableau 2.4.II. calculé à partir de la relation (11) montre les possibilités théoriques de raffinage par évaporation.

$$\alpha(2,1) = \frac{\log n_2^d - \log (n_2^d - n_2)}{\log n_1^d - \log (n_1^d - n_1)} \quad (11)$$

$n_1^d, n_2^d$  : Poids ou nombre de moles avant évaporation

$n_1^d - n_1$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Poids ou nombre de moles dans la phase condensée} \\ \text{après évaporation} \end{array} \right.$

$n_2^d - n_2$

Tableau 2.4.III. Résultats théoriques du raffinage par évaporation d'un métal hypothétique 2 dont la vitesse d'évaporation à 1.000°C est de 100 mg/min. cm<sup>2</sup> et à 850°C de 5mg/min. cm<sup>2</sup> en les éléments 1<sub>A</sub> (α = 0,01) et 1<sub>B</sub> (α = 100).

T° Evaporation °C	T° Condensation °C	Durée min.	Rendement %	Composition initiale ppm	Composition finale ppm
1.000	850	99	94	1 <sub>A</sub> 10.000 1 <sub>B</sub> 1.000	1 <sub>A</sub> 60

2.4.1.4. Condensation

La texture des métaux condensés à l'état solide est indépendante de la température de condensation. La pression qui règne au niveau de la surface froide joue le rôle déterminant (79) (80). Lorsque la pression résiduelle est inférieure à 0,1 Torr le dépôt est massif, sans aspérités et de texture fibreuse. Pour des pressions résiduelles comprises entre 0,1 et 0,2 Torr, les métaux se condensent sous forme nodulaire. Des excroissances cristallines ou dendrites se forment lorsque la pression dépasse 0,2 Torr. Sous atmosphère réduite de gaz inerte. La vapeur métallique se condense en brouillard qui se dépose sous forme d'une fine poudre de métal hautement divisé.

Les métaux condensés à l'état liquide sont contaminés par le résidu de l'attaque du matériau du condenseur (dissolution des condenseurs métalliques ou réduction des oxydes ou des fluorures avec les condenseurs en céramique). Lors de la condensation à l'état solide, la contamination du métal affecte une infime partie du dépôt limitée aux surfaces de contact.

Tableau 2.4.V. Mobilité du carbone, de l'oxygène et de l'azote dissous dans l'yttrium, le lutétium et le gadolinium

Métal	Température °C	Mobilité $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1} \times 10^4$		
		Carbone	Azote	Oxygène
Y	1.235	6.0	3.0	8.6
	1.350	15.5	10.3	20.2
	1.460	36.1	23.0	31.6
Lu	1.330	2.2	6.9	27
	1.450	4.2	14	39
	1.600	5.5	22	71
Gd	1.125	1.7	4.8	17
	1.200	6.8	6.6	22
	1.265	20	40	64

#### 2.4.2. Filtration sur creuset de Tungstène

Par filtration à 1.600°C au travers d'un creuset en poudre de tungstène compacté et fritté, Daane et Palmer ont (83) obtenue une substantielle purification de l'yttrium métallique en les éléments suivants : Ti, Ta, Mo, Cr, Nb, V, F, Mn, Fe. L'oxygène, l'azote, l'aluminium, le cobalt et le nickel ne sont pas éliminés par ce processus. Tableau 2.4.IV. Selon Gschneidner (84) cette technique est applicable à tous les métaux des terres rares.

Tableau 2.4.IV. Raffinage de l'Yttrium par filtration forcée sur un fritté de Tungstène, les concentrations sont exprimées en ppm

	O	F	Ti	Mn	Vb	Cr	Mo	Ta
Avant filtration	160	2500	3200	3800	2000	4000	4500	5000
Après filtration	440	25	600	450	80	70	40	400

#### 2.4.3. Fusion par zone

Différentes tentatives infructueuses ont montré que la fusion par zone est inefficace pour le raffinage des métaux de terres rares (95), (99), (97), (98). Avec le plutonium et l'uranium, un faible appauvrissement en quelques impuretés a été observé (102), ( ).

#### 2.4.4. Dissociation thermique de composés volatils

A l'exception du thorium et du protactinium, les principales conditions d'applicabilité de la technique "Van Arkel et de Broer" ne sont pas remplies pour la préparation des métaux des familles des lanthanides et des actinides (14), (16). Conformément aux prévisions, les essais de purification de ces métaux par dissociation des halogénures sur un filament incandescent ont échoué (104), (104). L'uranium a été raffiné par décomposition de l'iodure (105), (106). La décomposition du carbonyle a permis la purification du cérium (106).

Tableau 2.4.VI.Raffinage par électrotransport à l'état solide (107)

Métal	Température °C	Durée heures	Pression Torr	Rapport des résistances R 300° K/R 4.2° K		
				Avant traitement	après purification	
					zone cathodique	zone centrale
Y	1175	100		30	46	25
	1175	128	2.10 <sup>-7</sup>	30	49	2
	1150	168	2.10 <sup>-10</sup>	21	50	25
Lu	1150	168	10 <sup>-10</sup>	21	50	25
	1075	150	510 <sup>-10</sup>	40	70	24
Gd	1190	569	130 (He)	40	320	120
	1245	150	130 (He)	40	351	50
Eléments dissous dans le métal	Lutétium 168 heures à 1150° c			Gadolinium 150 heures à 1245° c		
	Concentration (ppm)			Concentration (ppm)		
	initiale	calculée *	observée	initiale	calculée *	observée
C	70	55	60	23	1,7 10 <sup>-4</sup>	2
N	14	8	6	28	1,2 10 <sup>-32</sup>	0,5
O	475	0,5	42	81	2.1 10 <sup>-5</sup>	16

\*  $\ln \frac{C(x, \infty)}{C_0} = \frac{U.E.1}{D} \ln \frac{U.E.1}{D} - \frac{U.E.x}{D}$

$C(x, \infty)$  = Concentration en impuretés à l'équilibre.  
 $C_0$  = Concentration initiale en impuretés.  
 $U$  = Mobilité électrique.  
 $D$  = Coefficient de diffusion.  
 $E$  = Champs électrique.  
 $l$  = Longueur du barreau

### 2.4.5. Electromigration

Dans un champ électrique, les ions en solution dans un conducteur solide ont tendance à migrer vers l'une des électrodes. Les impuretés non métalliques O,N,C sont particulièrement sensibles au phénomène d'électromigration. Leur vitesse de migration, tableau 2.4.V. est importante aux températures proches du point de fusion.

Le raffinage par électromigration est réalisé sur des barreaux cylindriques de 10 à 15 cm de long et de 2,5 mm de diamètre. Ils sont fixés entre deux électrodes dans une chambre à vide. Figure 2.4.VI.

Le tableau 2.4.VI montre les résultats obtenus lors du raffinage de barreaux de lutétium, d'yttrium et de gadolinium. Deux sources de contamination empêchent l'obtention du taux de purification optimum théorique: l'oxydation par l'atmosphère résiduelle de la chambre à vide et la migration des impuretés contenues dans les électrodes. La méthode a été appliquée avec succès au raffinage du thorium (108), du plutonium (109), du tantale, du niobium.

Des monocristaux de gadolinium et de lutetium de 25 mm de long et de 2,5 mm de diamètre ayant un rapport de résistance  $R \text{ } 298 \text{ K} / R \text{ } 4,2 \text{ K}$  de 350 sont obtenus après un traitement de 200 à 500 heures à une température légèrement inférieure au point de transformation. (107) (111)

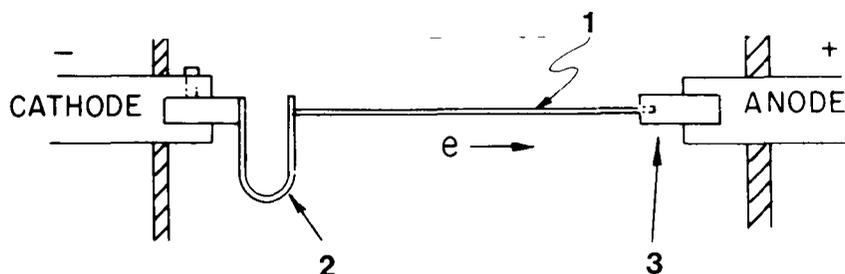


Figure 2.4.VI. Raffinage d'un barreau en terre rare par électromigration.

1. Barreau en terre rare.
2. Fixation en tantale.
3. Adaptateur en terre rare.

Tableau 2.4.VII: Raffinage électrolytique des lanthanides et des actinides

Processus	Conditions expérimentales	Pureté (ppm)	Remarques	Réf.
<u>Raffinage du métal fondu</u>	<p>La cellule cylindrique en oxyde de magnésium et oxyde d'yttrium est constituée de deux compartiments, à l'extérieur le compartiment cathodique et à l'intérieur le compartiment anodique. L'électrolyte est un mélange équimolaire de NaCl et de KCl contenant 2 % de PuCl<sub>3</sub>. La température de fonctionnement est de 740°C.</p> <p style="text-align: center;">Figure 2.4.VII.</p>	<p>O 10 N 3 W 2 Ta 7 Pb 1 Ba 1 99,99% Cu 2 Ni 3 Fe 2 Ca 2 Al 0,5 Mg 1</p>		(113) (114)
<u>Raffinage du métal solide</u>	<p>U : La cellule de Vycor contient une anode d'uranium et une cathode de molybdène. L'électrolyte est un mélange de 36,7% de KCl, 30% de LiCl et 33,3 % de UCl<sub>3</sub> chauffé à 450°C.</p> <p style="text-align: center;">Figure 2.4.VIII.</p> <p>Pu : L'électrolyte est un mélange de NaCl, KCl et PuF<sub>4</sub> (7 molaire). La cathode est en molybdène ou en tantale.</p> <p>Y : La cellule de nickel contient un bain fondu de KCl-YCl<sub>3</sub> maintenu à 780°C.</p>	<p>O 8 Cl 6 C 7 99,99% Al 10 Cr 1 Cu 2 Fe 2 Mn 0,5</p>	<p>Le métal est déposé sous forme de dentrites et est fondu à 700°C en boutons ou lingots.</p>	(112) (115) (71)

#### 2.4.6. Electroraffinage en sel fondu

Peu de renseignements ont été publiés sur le raffinage électrolytique des métaux des terres rares dans les sels fondus. Seul l'yttrium a été purifié par cette voie dans un bain de  $KCl.YCl_3$  (71). L'uranium (112) et le plutonium (113) (114) (115) sont obtenus dans un état de très haute pureté par raffinage électrolytique dans des bains de  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $PuCl_3$  ou  $LiCl$ ,  $KCl$ ,  $U$ ,  $PuCl_3$  fondus. Le tableau 2.4.VII donne un résumé des conditions opératoires et des résultats.

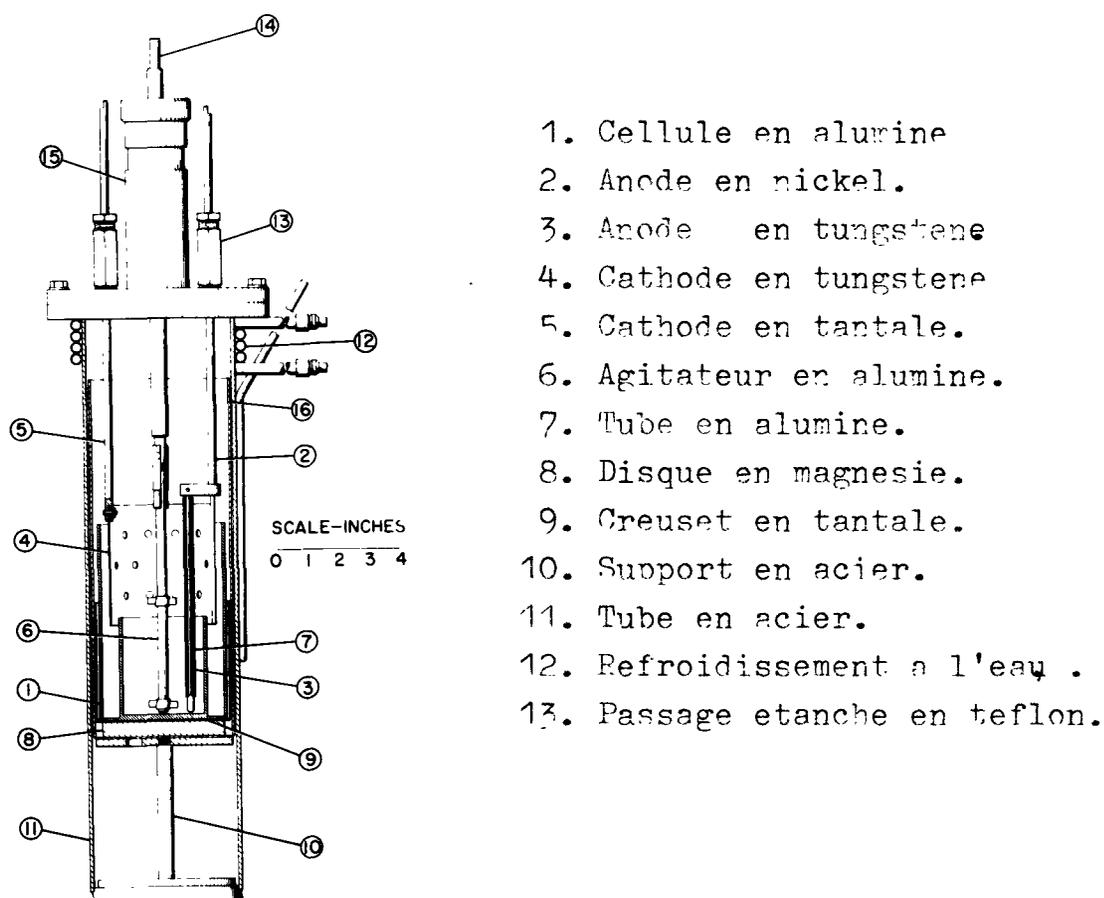


Figure 2.4.VII. Cellule pour l'électroraffinage du plutonium en sel fondu.

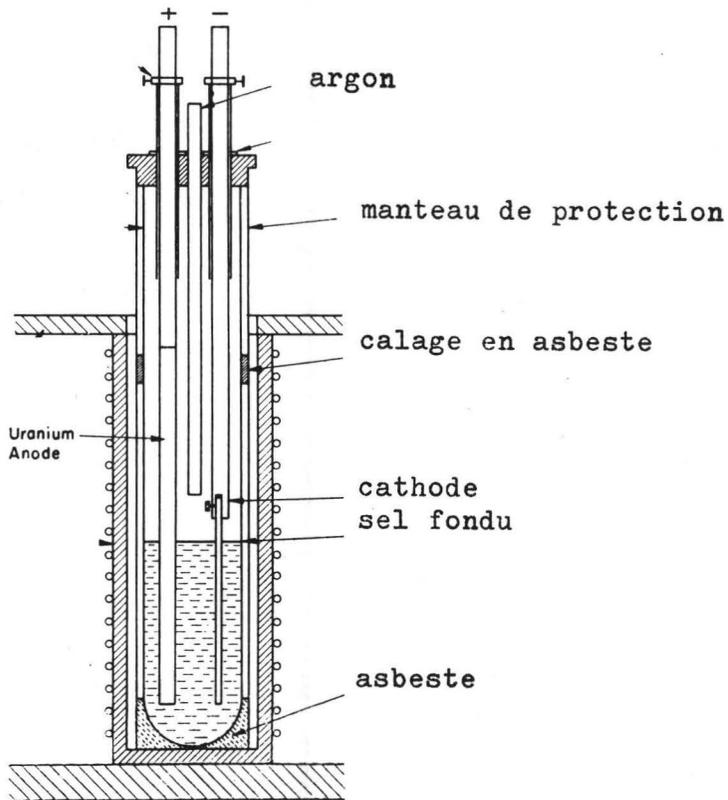
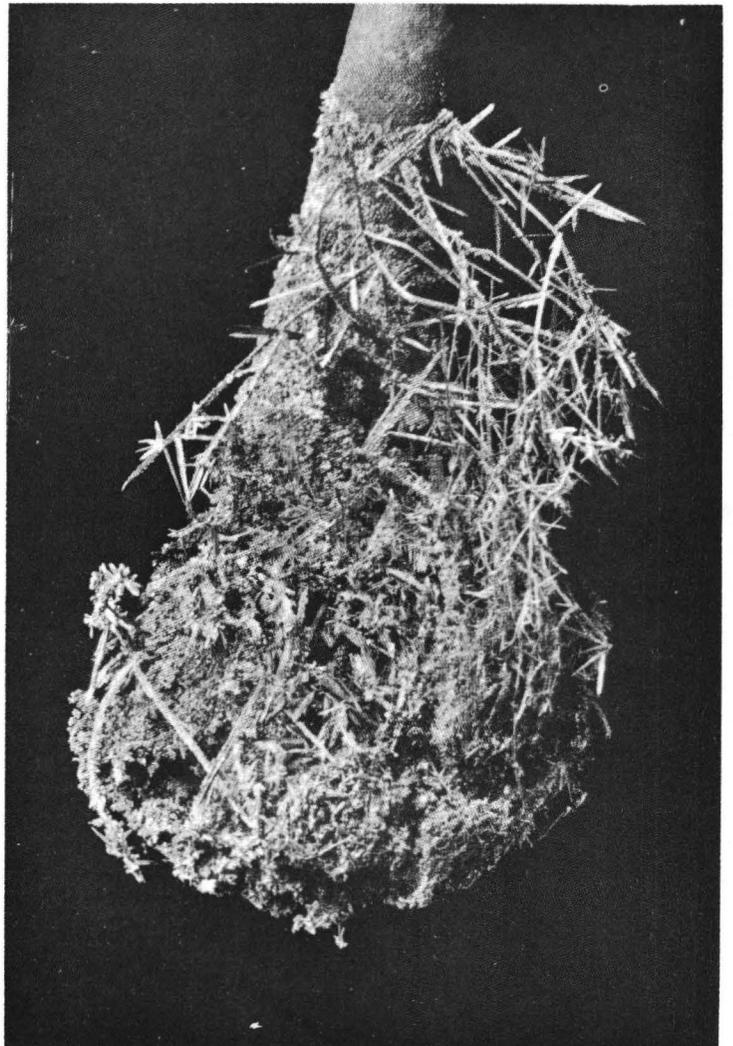


Figure 2.4.VIII. Cellule de raffinage électrolytique de l'uranium et du plutonium  
Cathode de tungstène chargée de cristaux d'uranium.



## 2.5. Conclusions

Très électronégatifs, les lanthanides et les actinides sont difficiles à préparer dans un état d'extrême pureté. Les techniques d'ultraraffinage classiques de Van Arkel, de fusion par zone, d'électrolyse sont peu efficaces ou inapplicables.

La réduction métallothermique des actinides et des lanthanides fournit des métaux dont la teneur moyenne varie entre 99 % et 99,5%. Raffinés par évaporation ou électrolyse en sels fondus, la pureté peut atteindre 99,9 %. Les échantillons métalliques de lanthanides les plus purs ont été préparés par sublimation dans l'ultravide et par électrotransport. Ils ont une pureté de 99,98 à 99,99 %.

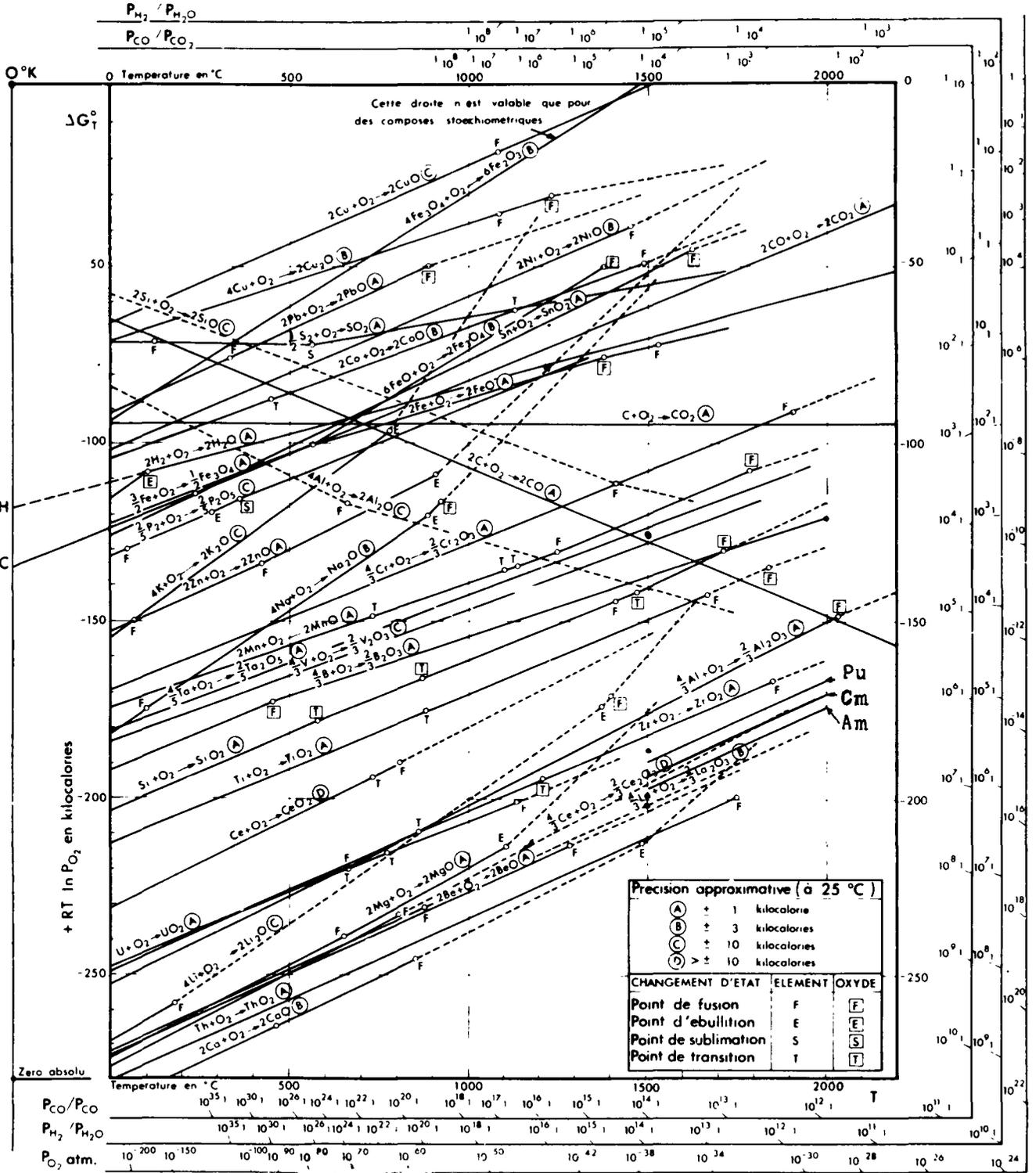
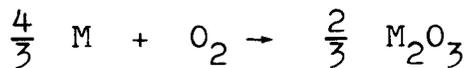


Figure 3.1.I. Diagramme d'Ellingham.  
Energie libre de formation des oxydes  
d'Am, Cm, Pu calculée pour les réactions



### 3. PREPARATION DE L'AMERICIUM METALLIQUE

#### 3.1. Choix d'un processus de fabrication

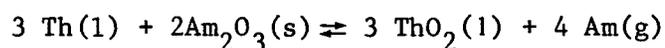
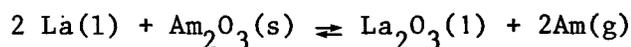
##### 3.1.1. Réduction métallothermique

L'américium métallique est obtenu par réduction métallothermique des halogénures (38) (40) ou des oxydes (6) (7). Bien que thermodynamiquement très favorable, la réduction des halogénures d'américium par le barium, le calcium, le lithium présente de nombreux inconvénients. Ch. 2.3.1.

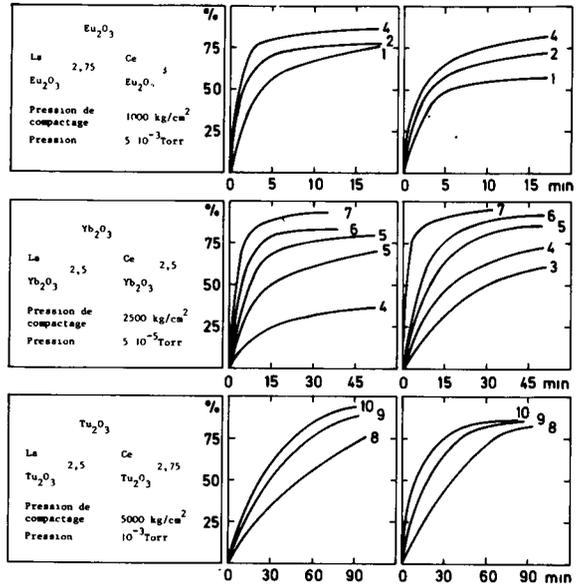
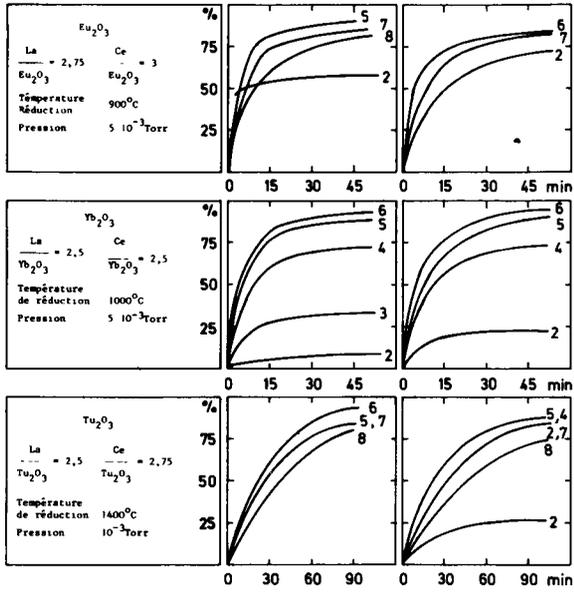
- . Les impuretés contenues dans les réactifs se concentrent dans le métal préparé.
- . La séparation du métal formé et des produits secondaires de la réduction est une opération délicate.
- . L'extraction du métal hors du creuset de préparation est difficile; l'attaque de ce dernier par les produits de la réaction conduit à une contamination du métal.

La réduction-évaporation de l'oxyde d'américium est plus séduisante. Les métaux peu volatils et très réducteurs tels que le lanthane, le cérium, le thorium, le tantale, le zirconium sont utilisables.

Les réactions se formulent



Réducteur	$\Delta G_T^0$ Kcal/At.g.O.	
	1500 K	2000 K
La	-5,5	-5,1
Th	-11,6	-10



Courbe	Pression de pastillage (kg/cm <sup>2</sup> )
1	0
2	500
3	1000
4	1750
5	2500
6	5000
7	10000
8	12000

Fig. 3.1.II. Rendement en Z des réactions de réduction distillation des oxydes d'euporium, therbium et tulium par le lanthane et le cérium en fonction des temps (min)

Courbe	Pression de pastillage (kg/cm <sup>2</sup> )
1	750
2	800
3	850
4	900
5	950
6	1000
7	1100
8	1350
9	1600
10	1850

Fig. 3.1.III. Rendement en Z des réactions de réduction distillation des oxydes d'euporium, therbium et tulium par le lanthane et le cérium en fonction des temps et de la température.

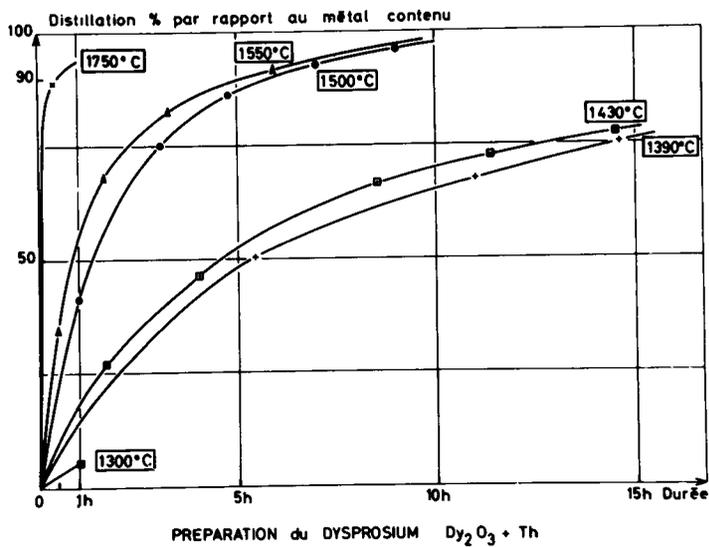


Figure 3.1.IV.

Le diagramme d'Ellingham, figure 3.1.I. permet le calcul rapide du  $\Delta G_T^0$  des réactions (116). Les  $\Delta G_T^0$  de formation des oxydes d'actinides sont extraits des travaux de Ackerman (117). Les transformations sont limitées à un état d'équilibre.

En système ouvert, l'américium volatil quitte le milieu réactionnel et la transformation peut se poursuivre jusqu'à épuisement des réactifs

$$2\text{La}(l) + \text{Am}_2\text{O}_3(s) \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3(s) + 2 \text{Am}(g)$$

L'américium est le seul produit de la réaction formé dans la phase vapeur, ce qui résoud le problème de séparation.

Comme il a été montré au chapitre 2, cette technique peut entraîner une purification importante de l'américium par évaporation sélective; les éléments moins volatils restent dans le creuset où s'effectue la réduction. Au niveau du condenseur, les éléments plus volatils que l'américium peuvent être volatilisés .

La cinétique et le rendement des réactions de réduction distillation avec un métal peu volatil dépendent

- .de la nature du métal réduit,
- .de la nature du métal réducteur,
- .de la température de la réaction,
- .de la pression de compactage des réactifs.

La figure 3.1.II montre l'influence de la pression de compactage d'un mélange homogène des réactifs. Le rendement optimum est obtenu à partir d'une pression de 2.500 Kg par  $\text{cm}^2$  (57) (59).

Les courbes expérimentales représentées sur la figure 3.1.III. montrent l'évolution du rendement de la préparation de l'euporium, du thulium et de l'ytterbium en fonction du temps et de la température (57) (58) (59).

La température idéale pour la réduction par le lanthane varie entre 1.200°C et 1.400°C suivant l'élément préparé.

La réduction par le thorium, Figure 3.1. IV, a une vitesse et un rendement suffisants à l'approche des points de fusion de l'agent réducteur : (1750°C) (62).

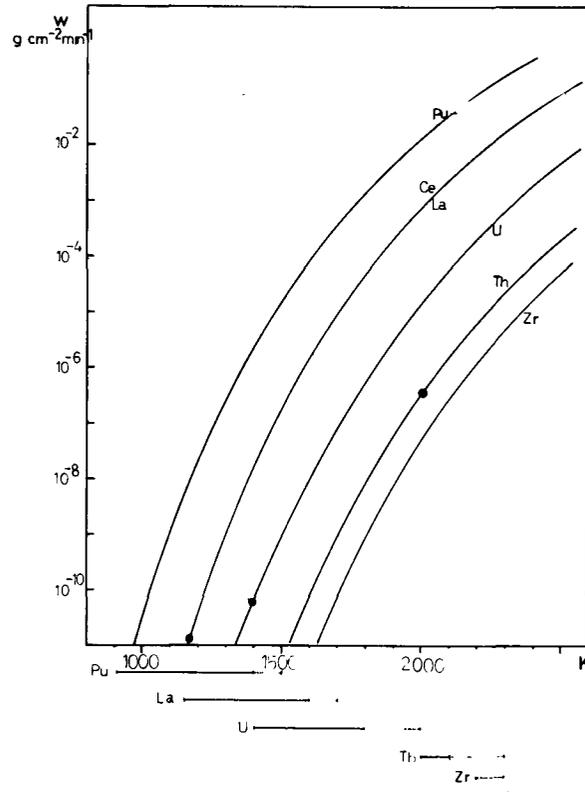


Figure 3.1.V. Vitesse d'évaporation de quelques métaux réducteurs potentiels en fonction de la température. Plages de températures dans lesquelles le Pu, La, Ce, Th, Zr sont utilisables comme réducteurs dans un processus de réduction-évaporation.

la température de réduction idéale, tout en étant la plus basse possible pour éviter la codistillation des impuretés et du métal réducteur doit permettre une évaporation rapide du métal réduit. Elle est également supérieure au point de fusion du métal réducteur et du métal réduit.

Les domaines de température d'utilisation de quelques métaux réducteurs sont représentés sur la figure (3.1.V.).

La limite inférieure du domaine de température correspond au point de fusion, la limite supérieure est déterminée par la vitesse d'évaporation du métal réducteur.

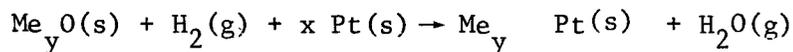
L'américium a un point de fusion de 1176°C à 1200°C sa vitesse d'évaporation est supérieure à 100 mg/min (1)

La température idéale de réduction comprise entre 1100°C et 1250°C tombe dans le domaine d'utilisation du Lanthane.

### 3.1.2. Décomposition thermique des composés intermétalliques

La réduction des oxydes par l'hydrogène est le processus le plus direct de fabrication des métaux ultrapurs. L'application du processus est limitée aux métaux dont l'énergie de formation de l'oxyde est inférieure à 90 Kcal/atg .

En présence des métaux du 8e sous-groupe, les oxydes des métaux parmi les plus électropositifs sont réduits par l'hydrogène pour former des composés intermétalliques suivant le schéma



L'énergie libre de formation des composés intermétalliques est suffisante pour déplacer l'équilibre de la réaction de réduction par l'hydrogène dans le sens de la formation du métal. La pression partielle de la vapeur d'eau dans le système en équilibre est plus grande que la pression partielle en vapeur d'eau dans l'hydrogène préparé au laboratoire. Fig. 3.1.VI.

En système ouvert, sous courant d'hydrogène de grande pureté, la réduction peut être conduite jusqu'à épuisement de l'oxyde. Le tableau (3,1.I) donne la liste des composés intermétalliques d'actinides préparés par ce processus (118).

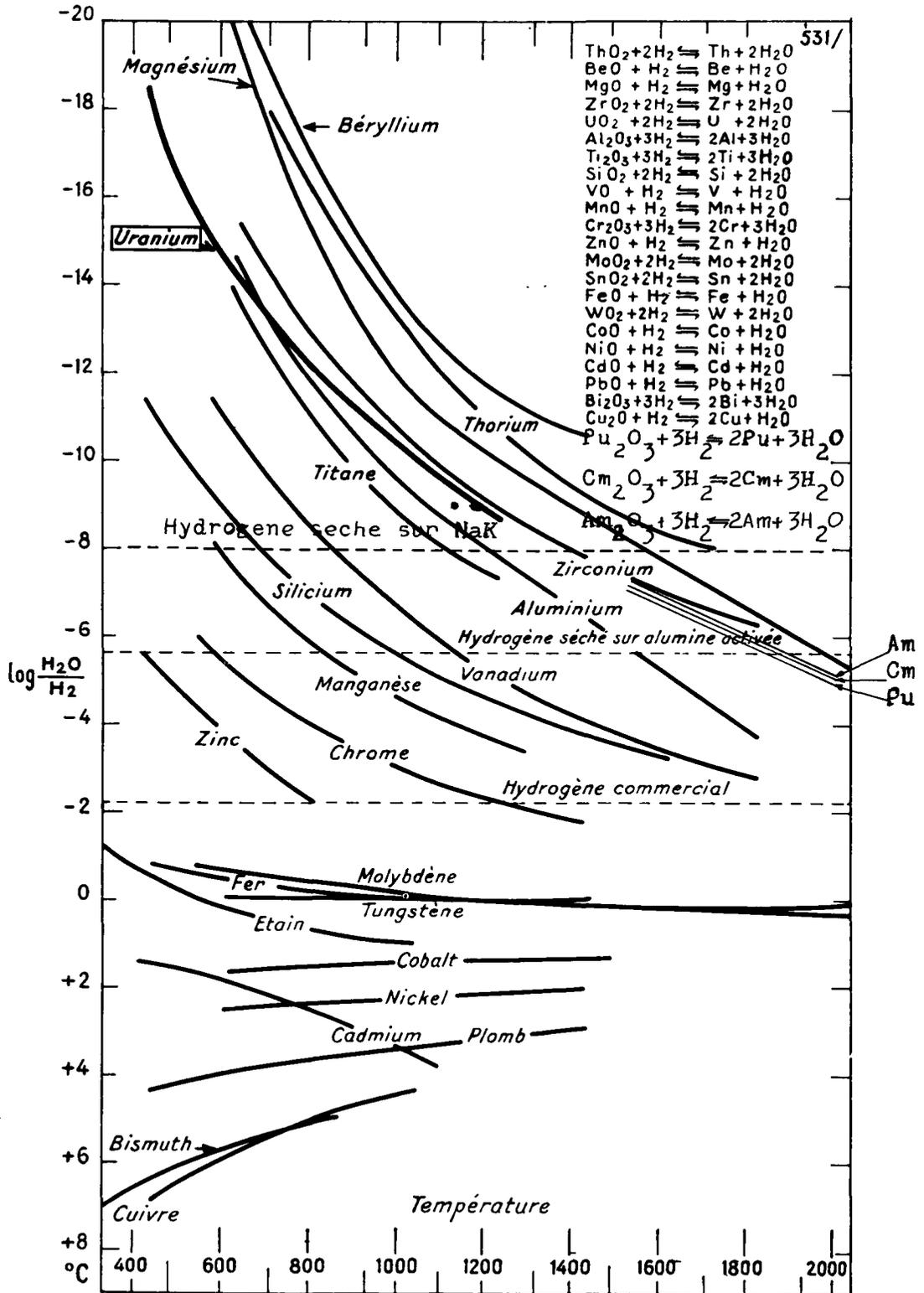


Figure 3.1.VI. Pouvoir réducteur de l'hydrogène vis-à-vis des oxydes

La décomposition thermique sous vide des composés intermétalliques constitue une voie inédite de préparation des métaux que nous nous proposons de mettre au point. Cette technique présente de grands avantages de mettre en oeuvre des réactifs accessibles dans un état d'extrême pureté (H<sub>2</sub> et Pt).

Tableau 3.1.I. Composés intermétalliques des actinides préparés par réduction des oxydes par l'hydrogène

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf
Rh	- Rh <sub>3</sub> Th -	- Rh <sub>3</sub> Pa -	- Rh <sub>3</sub> U -	- Rh <sub>3</sub> Np -	Rh <sub>2</sub> Pu Rh <sub>3</sub> Pu -	Rh <sub>2</sub> Am Rh <sub>3</sub> Am -	Rh <sub>2</sub> Cm Rh <sub>3</sub> Cm -	
Ir	- - -	- Ir <sub>3</sub> Pa -	- Ir <sub>3</sub> U -	Ir <sub>2</sub> Np - -	Ir <sub>2</sub> Pu - -	Ir <sub>2</sub> Am - -	Ir <sub>2</sub> Cm - -	
Pd	- Pd <sub>4</sub> Th	- -	- Pd <sub>4</sub> U Pd <sub>5</sub> U	Pd <sub>3</sub> Np -	Pd <sub>3</sub> Pu -	Pd <sub>3</sub> Am -	Pd <sub>3</sub> Cm -	
Pt	- Pt <sub>3</sub> Th Pt <sub>5</sub> Th	- Pt <sub>3</sub> Pa Pt <sub>5</sub> Pa	- Pt <sub>3</sub> U Pt <sub>5</sub> U	- Pt <sub>3</sub> Np Pt <sub>5</sub> Np	Pt <sub>2</sub> Pu Pt <sub>3</sub> Pu Pt <sub>5</sub> Pu	Pt <sub>2</sub> Am Pt <sub>5</sub> Am	Pt <sub>2</sub> Cm Pt <sub>5</sub> Cm	Pt <sub>5</sub> Cf

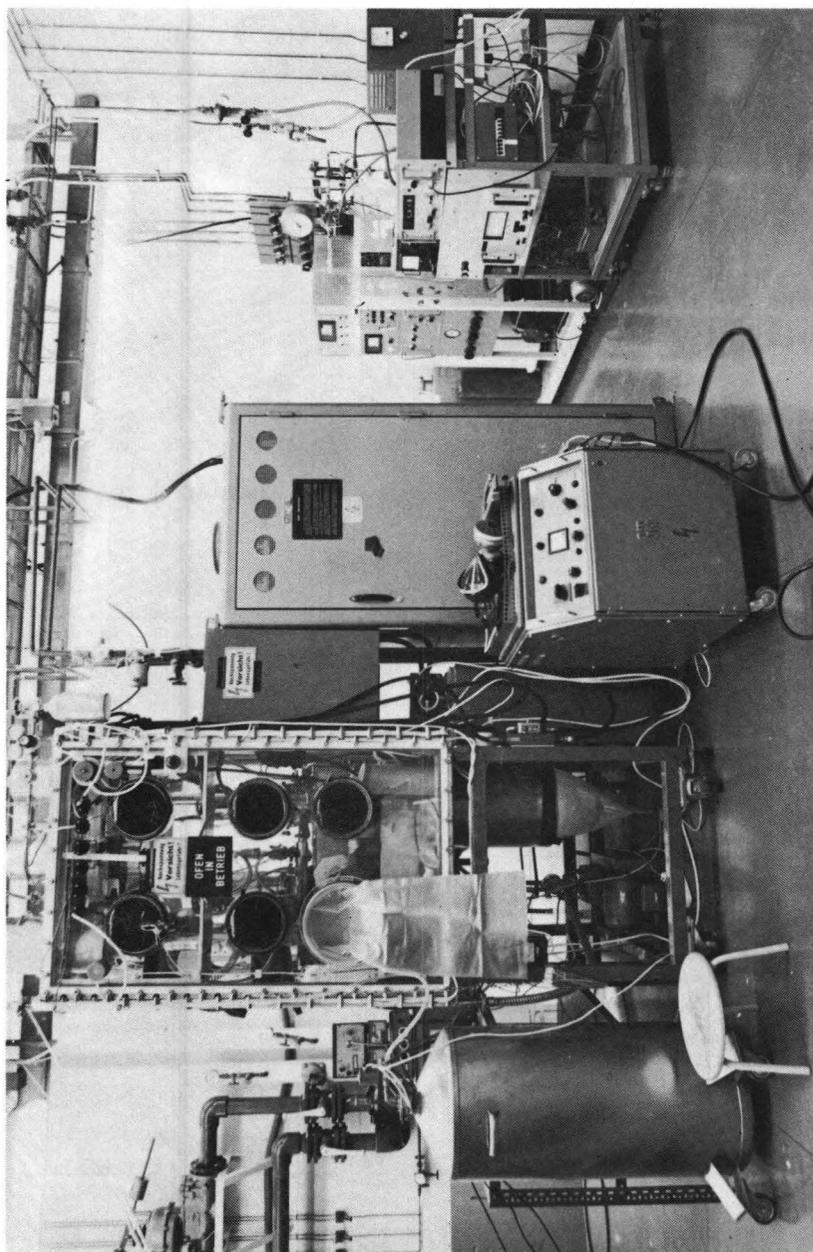


Photo 3.2.I. Installation conçue pour préparer et raffiner les métaux des actinides.

## 3.2. Equipement

### 3.2.1. Généralités

L'appareillage représenté sur la photo (3.2.I) a été conçu pour permettre :

- la manipulation de radioisotopes de très forte activité spécifique, émetteurs  $\gamma$  et  $\alpha$  .
- la réduction métallothermique, l'évaporation et la condensation à haute température et sous vide poussé des métaux très électropositifs.
- la manipulation et le stockage de métaux très sensibles à l'action corrosive des agents atmosphériques.

### 3.2.2. Boîtes à gants

L'américium métallique comme tous les actinides et les lanthanides est très facilement altérable; il est rapidement corrodé par les différents constituants de l'air (7) (48) (121).

Les manipulations et le stockage des métaux sont nécessairement réalisés sous atmosphère inerte de très grande pureté.

Une boîte à gants spéciale constituée d'une double enceinte a été conçue à cet effet. Figure (3.2.I), Photo (3.2.I.).

La boîte à gants de type "Eurambox" est balayée par de l'azote sec (0,5 % d'oxygène et 200 ppm d'eau). Elle est équipée d'un four à induction haute fréquence, d'une unité de pompage du vide et d'une enceinte de travail sous atmosphère d'argon très pur.

La bobine du four est alimentée par un générateur haute fréquence SEM développant une puissance maximale de 12 KW. Une pompe à diffusion de mercure "Q105 Leybold" surmontée d'un piège à azote liquide maintient un vide de  $10^{-6}$  Torr dans la cloche de quartz à doubles parois refroidies par circulation d'eau.

Les manipulations des métaux sont effectuées dans une petite boîte à gants en acier inoxydable munie d'un sas à vide et d'une fenêtre de verre au plomb de type "Securit".

Deux paires de gants superposées de type "Butasol Charco" donnent accès à cette zone de travail. L'enceinte est balayée par un courant d'argon recyclé après épuration sur un banc d'épuration "Setaram G7. Photo (3.2.I.).

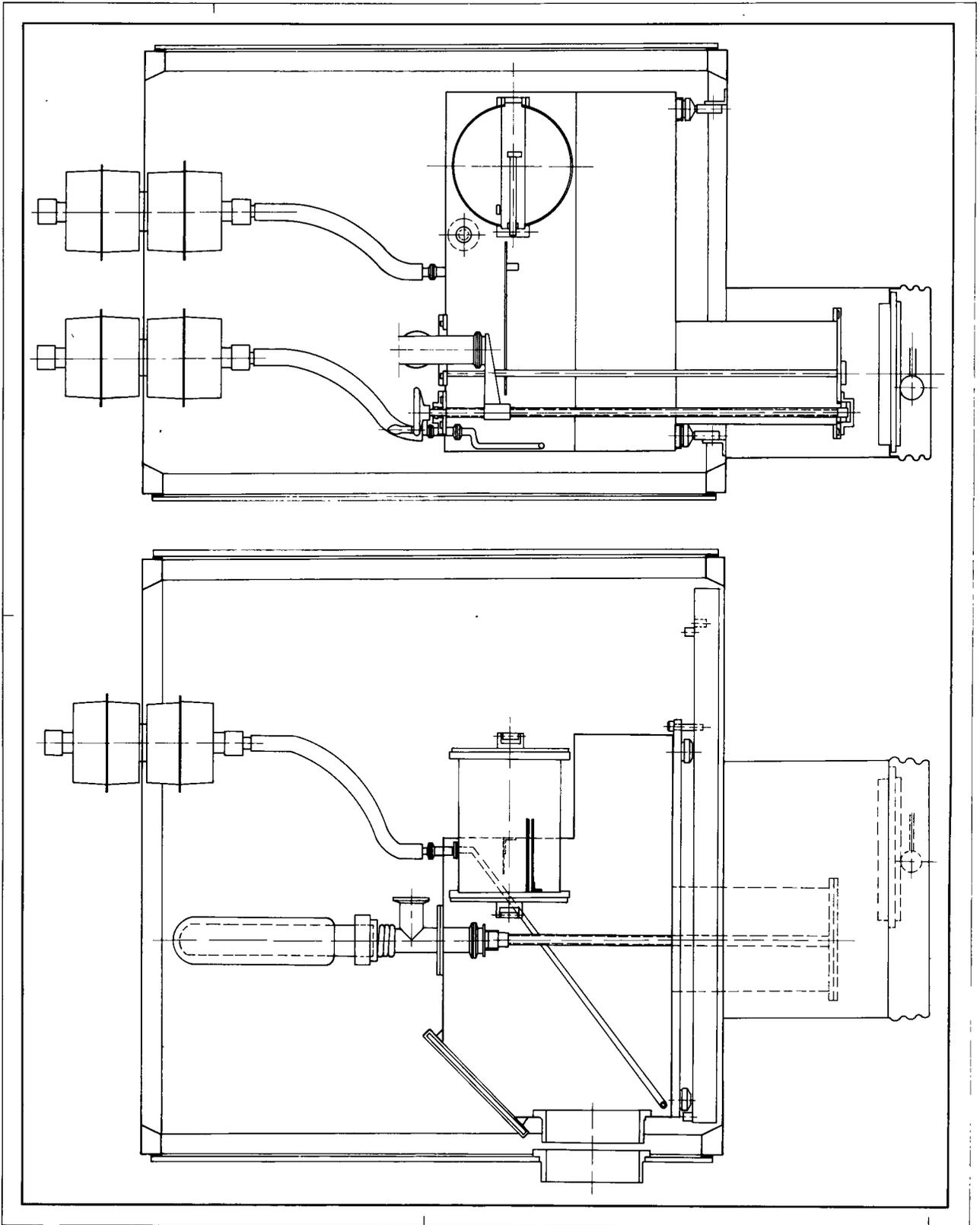


Figure 3.2.I. Boite à gants avec double enceinte  
Les metaux sont manipulés sous argon dans la boite interieure

Le band d'épuration comporte : Figure 3.2.II.

- 2 colonnes de dessiccation d'une contenance de 6kg de tamis moléculaire.
- 1 colonne contenant une charge de 1 kg de catalyseur BTS (B.A.S.F., Ludwigshafen) pour éliminer l'oxygène.
- 1 four pour fixer l'azote par nitruration de pastilles frittées de poudre de Titane-Zirconium à 800°C (type AZURIT, Ugine Kuhlman, Albertville).
- Une unité de régulation de la pression dans les boîtes à gants
- Un compresseur "Compton" assurant un débit de gaz de 7 m<sup>3</sup>/h.

Un hygromètre électrolytique E.L.H4Y "Chemie Technik, Frankfurt" donne une mesure continue de la teneur en vapeur d'eau dans l'argon à la sortie du banc d'épuration et à la sortie de la boîte à gants. L'erreur relative de la mesure est de 10 % sur un domaine s'étendant de 0,1 à 25.000 ppm.

La teneur en oxygène est mesurée par une électrode à membrane semi-perméable en oxyde de Zirconium. Figure 3.2.III.

Le domaine de mesure est théoriquement illimité. L'erreur de mesure ne dépasse pas 5% (119).

La teneur en azote est déterminée par estimation de la couleur de l'effluve produite dans un tube à décharge parcouru par un courant d'argon ionisé sous pression réduite

(P = 10 mmHg, V = 2.000 V, A = 2 mA)

L'effluve est bleue si l'argon contient moins de 50 ppm d'air, lilas si la teneur est comprise entre 100 et 150 ppm, rose entre 500 et 1.000 ppm, abricot au-dessus de 1.000 ppm. (120)

Le tableau 3.2.I donne la teneur en impuretés mesurées dans l'argon à la sortie de la boîte à gants sous différentes conditions de travail. La technique de travail dans une enceinte double a permis une réduction de la teneur en vapeur d'eau d'un facteur 10. Le banc d'épuration peut fonctionner pendant 6 mois avant qu'il ne soit nécessaire de régénérer le tamis moléculaire et le BTS. Une charge de 500g de pastilles de titane-zirconium fritté est opérationnelle pendant 3 mois.

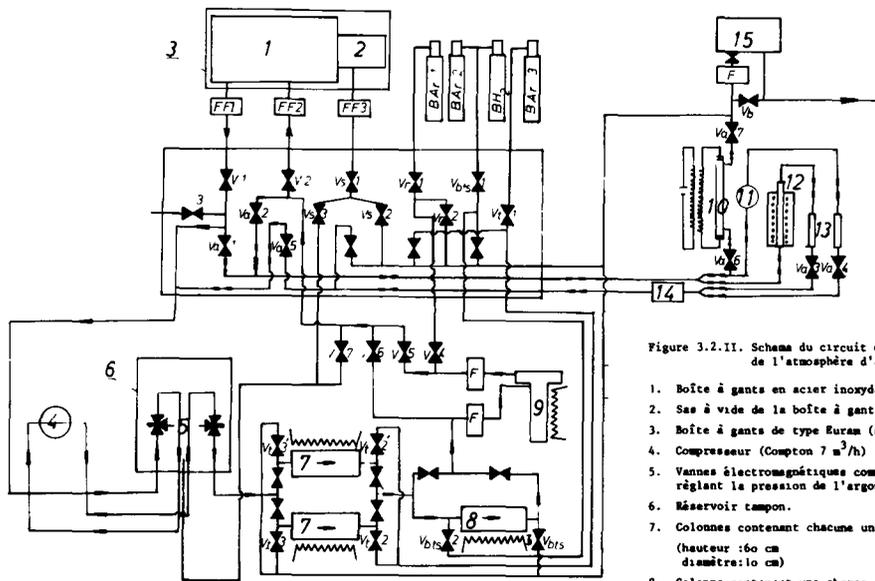


Figure 3.2.II. Schéma du circuit d'épuration et d'analyse de l'atmosphère d'argon

1. Boîte à gants en acier inoxydable (sous atmosphère d'argon)
2. Sas à vide de la boîte à gants.
3. Boîte à gants de type Euram (sous atmosphère d'azote)
4. Compresseur (Compton 7 m<sup>3</sup>/h)
5. Vannes électromagnétiques commandées par un manomètre à contact réglant la pression de l'argon dans l'enceinte de travail (1).
6. Réservoir tampon.
7. Colonnes contenant chacune une charge de 5 kg de tamis moléculaire (hauteur: 160 cm diamètre: 10 cm)
8. Colonne contenant une charge de 15 kg de catalyseur BTS (hauteur: 40cm diamètre: 8cm)
9. Four 1.100°C contenant une charge de 0,5 kg d'éponge de titane (hauteur: 40 cm diamètre: 6 cm)
10. Tube de mesure de la teneur en azote avec son alimentation haute tension.
11. Cellule électrolytique de mesure de la teneur en eau.
12. Cellule de mesure de la teneur en oxygène.
13. Débitmètre (0-400 l/h) type AZ3.1 "Chemie Technik Frankfurt"
14. Pompe à membrane 300 l/h type AZ41 "Chemie Technik Frankfurt"
15. Pompe à vide Heraeus Type DS.3
16. Vannes à membranes WV 10 Edwards type Sanders.  
A l'exception de Va 3: vannes Nupro B4H "Kontron München"  
Va 4  
Va 6: vanne Someco SH 5.180 Düsseldorf  
Va 7: Leybold Cologne.

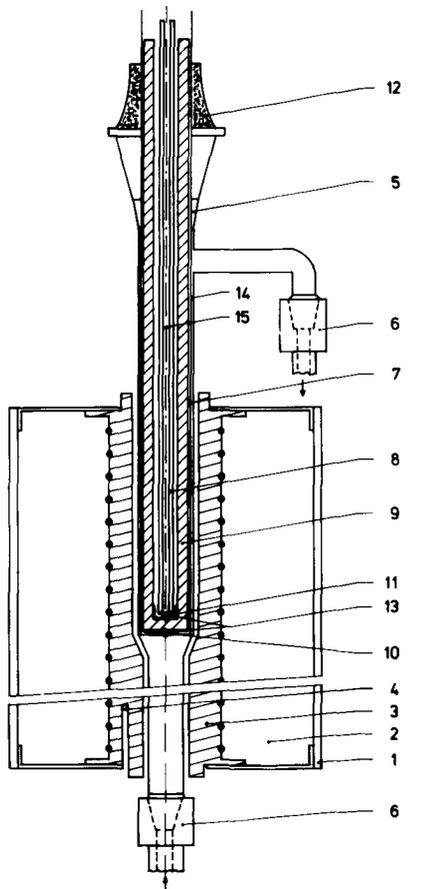


Figure 3.2.III. Cellule de mesure de l'oxygène

1. Enveloppe extérieure du four.
2. Isolation en amiante de l'élément chauffant
3. Résistance chauffante coaxiale enroulée sur un support en acier inoxydable.
4. Loge pour le thermocouple de régulation de la température du four (thermocoxe chromel-alumel avec gaine en acier).
5. Cellule de quartz
6. Rodage en acier inoxydable soudé sur des tubes flexibles en acier inoxydable.
7. Tube d'oxyde de zirconium.
8. Tube d'alumine. Il supporte le fil de platine servant d'électrode. Il est raccordé à une pompe à membrane par un tube flexible en caoutchouc de silicone, sert d'amenée d'air pour renouveler l'atmosphère au contact de l'électrode (gaz de référence).
9. Fond du tube d'oxyde de zirconium. Le potentiel de membrane est mesuré à cet endroit.
10. Soudure chaude du thermocouple platine (Platine-Rhodium 13 X). Il permet de mesurer la température de la membrane semi-perméable et sert d'électrode pour la mesure du potentiel de membrane.
11. Electrode de platine pour mesurer le potentiel de la membrane semi-perméable du côté du gaz de référence. (électrode de référence)
12. Rodage conique. Le tube d'oxyde de zirconium est soudé dans un rodage conique en pyrex avec de l'araldite "type URU plus Fieser".
13. Le fond du tube d'oxyde de zirconium est badigeonné avec une solution à base de platine "Polierplatine 45 Doduco, Pforzheim" pour améliorer le contact électrique entre les électrodes et la membrane semi-perméable de céramique.

Tableau 3.2.I.

Mesure de la teneur en eau et oxygène à la sortie des boîtes à gants

Conditions expérimentales		Teneur		
	atmosphère ext.	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Portes fermées	air	0,5	10	50
Néosols charco	air	20-30	1	50
Butasols charco	air	20-30	1	50
Butasols charco	azote 0,5 % O <sub>2</sub> 0,05 % H <sub>2</sub> O	2-3	10 <sup>-2</sup>	2 <sup>+</sup>

+) mesuré par chromatographie gazeuse

### 3.2.3. Creusets, colonnes de distillation, condenseurs

Les actinides métalliques entrent en réaction avec les matériaux classiques de fabrication des creusets. Ils forment des composés intermétalliques avec les métaux du 8e sous-groupe, des carbures avec le graphite.

La solubilité des métaux réfractaires, tantale, tungstène, molybdène dans les lanthanides métalliques fondus est faible:[101] Tableau 3.2.II. La solubilité dans les actinides est probablement du même ordre de grandeur (86). Les tensions de vapeurs des métaux réfractaires sont suffisamment faibles pour permettre la distillation des métaux jusqu'à 1.800 K dans le cas du molybdène, jusqu'à 2.300 K dans le cas du tantale et du tungstène sans risque de contamination de la phase vapeur (87) : Tableau 3.2.III.

Tableau 3.2.II

Solubilité du Ta et W exprimée en atomes pour cent

	La 920°C	Sm 1073°C	Eu 822°C	Gd 1978°C
W	8.10 <sup>-7</sup>	1,8.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>
Ta	1,7.10 <sup>-2</sup>	1,9.10 <sup>-2</sup>	1,8.10 <sup>-4</sup>	6.10 <sup>-2</sup>

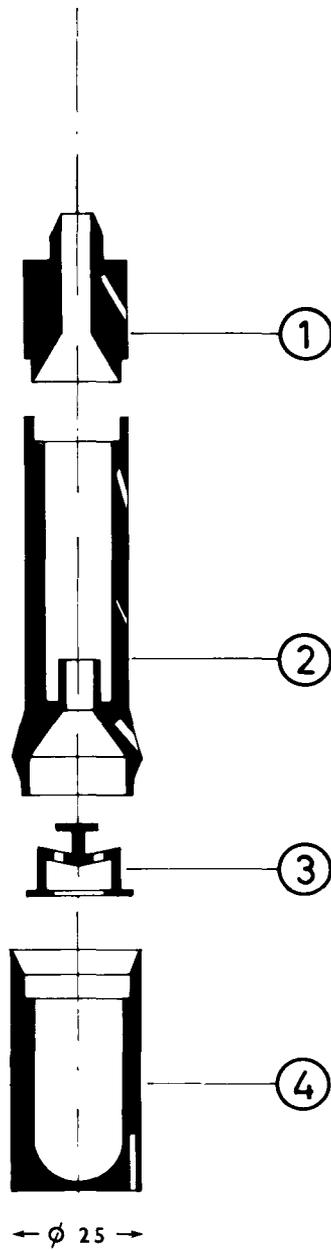


Figure 3.2. IV. Colonne en tantale

1. Condenseur.
2. Colonne de fractionnement.
3. Pièce intermédiaire avec chicanes.
4. Creuset de réduction.

Tableau 3.2.III

Vitesses d'évaporation des métaux réfractaires calculées d'après (94)

Température K	Vitesse d'évaporation en g/min. cm <sup>2</sup>			
	Mo	Nb	Ta	W
1.600	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	--
1.800	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
2.000	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$
2.200	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
2.400	2,6	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
2.600	-	-	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

La figure 3.2.IV représente la colonne employée lors de la réduction-distillation de l'américium métallique.

La température au niveau du creuset est mesurée par un thermocouple en platine, platine rhodié pourvu d'une gaine de tantale. Des thermocouples en chromel-alumel gainés d'acier inoxydable peuvent être implantés dans les parois de la colonne de fractionnement et du condenseur. Les températures mesurées par les thermocouples sont contrôlées grâce à un pyromètre optique portatif Leed et Nortrup.

Les réacteurs, colonnes de fractionnement, condenseurs utilisés pour la préparation de l'américium métallique sont usinés dans des barreaux de tantale de qualité VP grade (MRC, Orangeburg, New York). L'analyse type du matériau est représentée dans le tableau 3.2.IV.

Tableau 3.2.IV.

Tantale V.P. Grade. 99,98 %. Teneurs en impuretés exprimées en ppm													
C	O	H	N	Al	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Nb	Si	Ti	W
24	50	5	20	10	2	2	10	10	1	60	10	5	70

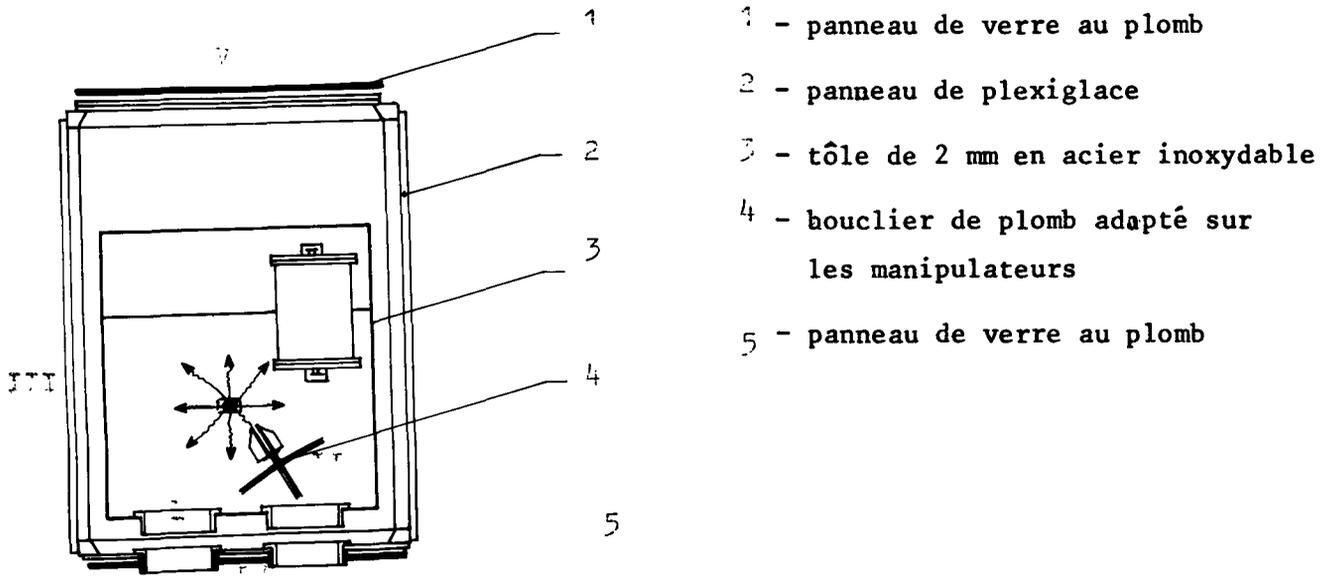


Figure 3.2.V, Efficacité du blindage de la boîte à gants contre le rayonnement  $\gamma$  émis par 3 g d'américium

Position	Distance cm	Blindage mm	dose mesurée $m r . h^{-1}$
	contact	-	10.000
I	30	-	1.000
II	30	2-Plomb	10
III	100	2-Acier	5
IV	100	2-Acier 2-Plomb	2
V	150	2-Acier 2-Plomb	2

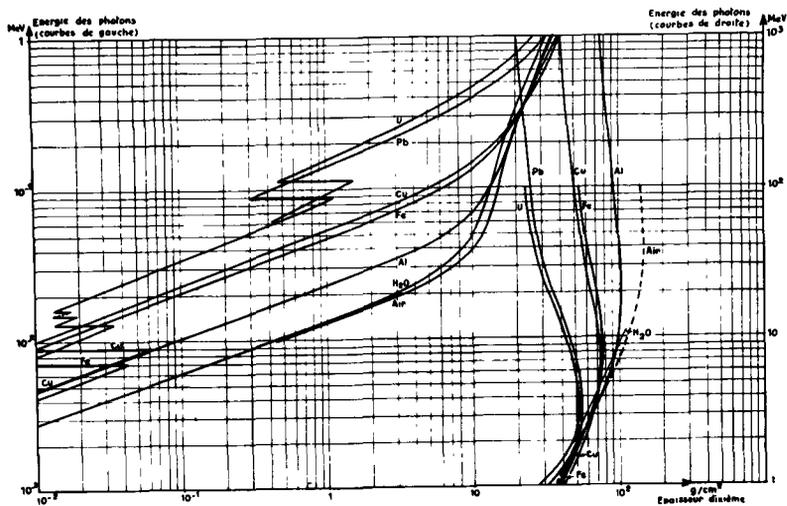


Figure 3.2.VI.- ATTÉNUATION DU RAYONNEMENT  $\gamma$  EN GÉOMÉTRIE CANALISÉE.

### 3.2.4. Protections contre le rayonnement $\gamma$

La figure 3.2.VI. montre le pouvoir absorbant de quelques matériaux vis-à-vis du rayonnement  $\gamma$ . Lors des traitements thermiques et du stockage des échantillons, les parois de tantale des creusets et des containers sont suffisamment épaisses pour absorber le rayonnement.

La fenêtre de verre au plomb et les parois de 2mm d'acier inoxydable constituant la boîte à gants interne peuvent arrêter la plus grande partie du rayonnement  $\gamma$  émis. Le blindage de l'installation est parachevé par des panneaux de verre au plomb amovibles qui s'adaptent sur les panneaux de plexiglass à l'extérieur de la grande boîte à gants.

La figure 3.2.V montre l'efficacité du blindage pour une source de 3 gr d'américium 241 située au centre de la boîte à gants

Une paire de pinces actionnées à distance de type Lacalène équipe la boîte à gants interne. La poignée est protégée par un bouclier de 2mm de plomb recouvert de polyester armé de tissu de fibre de verre. Le manipulateur à distance est fixé sur un pied mobile constitué d'une ventouse de vitrier et d'une tête à rotule pour statif d'appareil photographique. Photo 3.2.II.

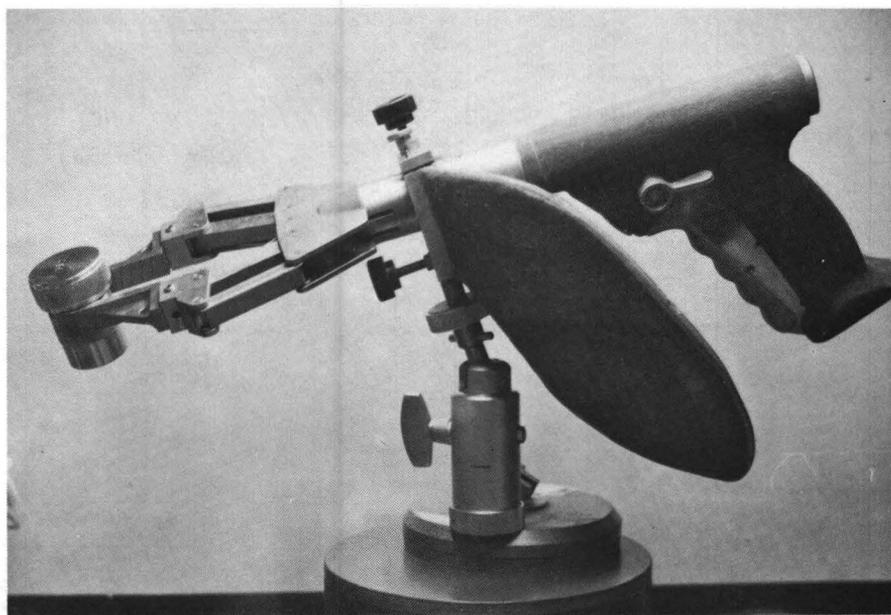


Photo 3.2.II. Pinces actionnées a distance pour les manipulations des échantillons émetteurs  $\gamma$

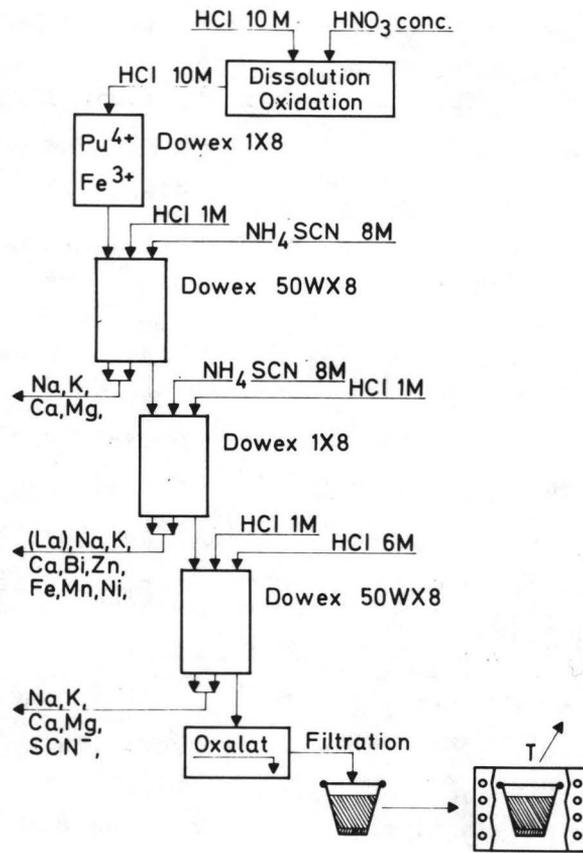


Figure 3.3.I. Processus de purification de l'américium par chromatographie sur résine ionique

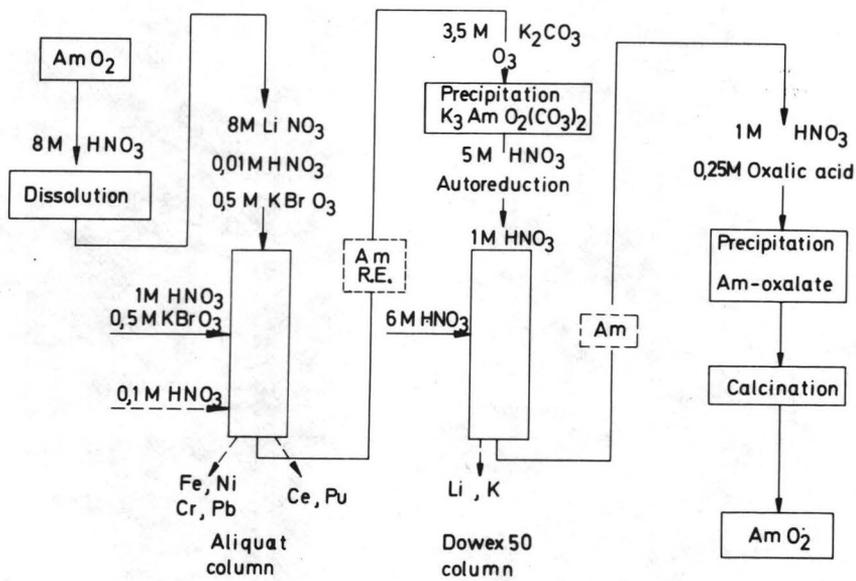


Figure 3.3.II. Processus de purification de l'américium par chromatographie extractive et précipitation de  $\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2$

Tableau 3.3.I. Analyses de l'oxyde d'américium

I. Spectrométrie d'émission (ORNL)  
 II. Spectrométrie d'émission (EURATOM)  
 III. Spectrométrie de masse (ORNL)

Eléments	oxyde commercial			purifié sur résine		purifié par chroma- tographie extractive	
	I	II	III	II	III	II	III
Ag	600	39	10	38	<10	<18	<10
Al	<10	<400	400	<400	-	<900	100
Ba	<1	-	<10	-	-	-	<10
Bi	<1	<40	200	<90	<10	<90	<10
Ca	3.000	3.200	-	<1.100	-	1.800	-
Co	<10	<250	<5	<240	<5	<150	<5
Cr	<10	250	20	280	40	<100	20
Cu	500	790	2.000	<600	-	5.000	300
Fe	300	<1.000	2.500	<1.000	-	<1.200	-
Mu	<5	80	30	110	30	<50	<10
Ni	2.000	1.500	300	<600	150	<500	70
Pb	5.000	1.600	300	<70	70	<40	50
Sn	<10	<70	<50	<70	<50	<70	<50
Sr	<100	-	<10	-	<10	-	<10
Ta	<100	290	<10	350	<10	<110	<10
V	<1.000	630	<20	740	<20	<100	<20
V	<1	<13	<20	<73	<10	-	<10
W	<100	-	<30	-	<30	-	<30
Zu	<1.000	<1.800	1.000	<1.800	1.000	<1.500	400
Zr	<100	<340	<20	<340	<20	<340	<20
Y	300	-	150	-	30	-	<5
La	<50	<500	<5	<500	10	<500	<5
Ce	1.000	3.200	1.500	<3.200	70	-	<10
237 Np	-	-	10.000	-	100	-	500
239 Pu	} 2.000	} 3.200	} 5.000	} <450	<10	<300	<10
240 Pu							
243 Am	-	-	<10	-	<10	-	<10
244 Am	-	-	<30	-	<30	-	<30

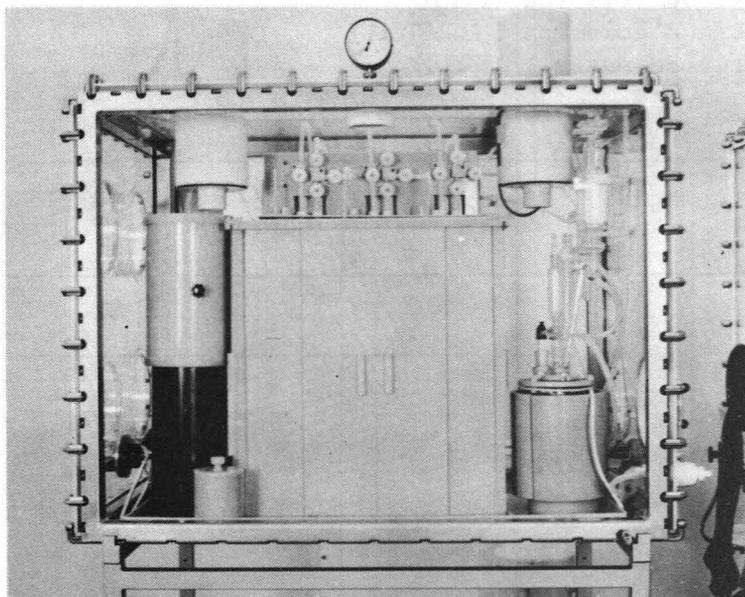
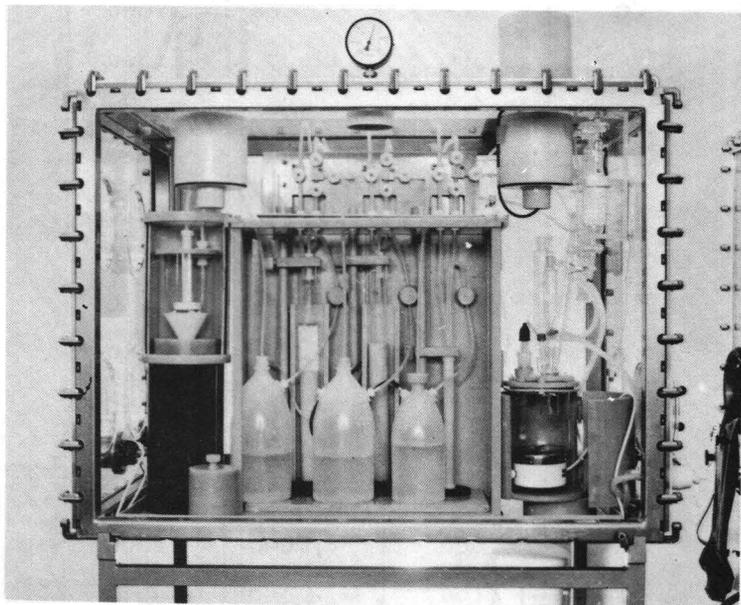


Photo 3.3.I. Boîte à gants  
équipée pour la purification  
de l'américium par chromatographie  
sur résine ionique.

portes blindées fermées .

portes blindées ouvertes .



### 3.3. Conditionnement des réactifs

#### 3.3.1. Introduction

La pureté des oxydes et du métal réducteur influence fortement la pureté du métal obtenu par réduction-distillation. Dans le cas de l'américium, il semble qu'un grand nombre des impuretés se concentrent dans le métal (6) (7).

Les analyses types de l'oxyde d'américium et du lanthane commerciaux sont reproduites sur le tableau 3.3.I. et 3.3.V. Leur pureté est insuffisante. L'oxyde d'américium est préalablement purifié par voie chimique. Deux processus ont été utilisés :

- Chromatographie sur colonnes de résine anionique et cationique en milieu chlorhydrique, thiocyanate et nitrique. Figure 3.3.I.
- Chromatographie extractive sur colonne de nitrate d'amine quaternaire fixée sur gel de silice et précipitation du carbonatocomplexe d'américium V. Figure 3.3.I.
- Chromatographie extractive sur colonne de nitrate d'amine quaternaire fixée sur gel de silice et précipitation du carbonatocomplexe d'américium V. Fig. 3.3.II.

Le lanthane est purifié par fusion sous vide à 1600°C.

#### 3.3.2. Purification de l'oxyde d'américium par chromatographie sur échangeurs d'ions

##### 3.3.2.1. Généralités

La méthode classique de purification de l'américium par chromatographie sur résine mise au point par Coleman et ses collaborateurs (122) est basée sur la différence de stabilité des complexes thiocyanurés des lanthanides et des actinides (123) (124).

Naito a complété le processus en séparant sur résine anionique les ions fortement complexés en milieu HCl 10 M. Un schéma de purification semblable à celui de Naito a été adopté par Rayan et Pringle puis par Keenan pour préparer de l'américium de grande pureté à l'échelle du milligramme (125) (126). Ce processus a permis à Hagan et Miller de séparer de l'américium à l'échelle du gramme de solutions contenant jusqu'à 40 % d'impuretés (127).

Humphrey et Domning ont utilisé cette technique pour préparer plusieurs dizaines de grammes d'oxyde d'américium de très grande pureté (99,9 %) (128) (129).

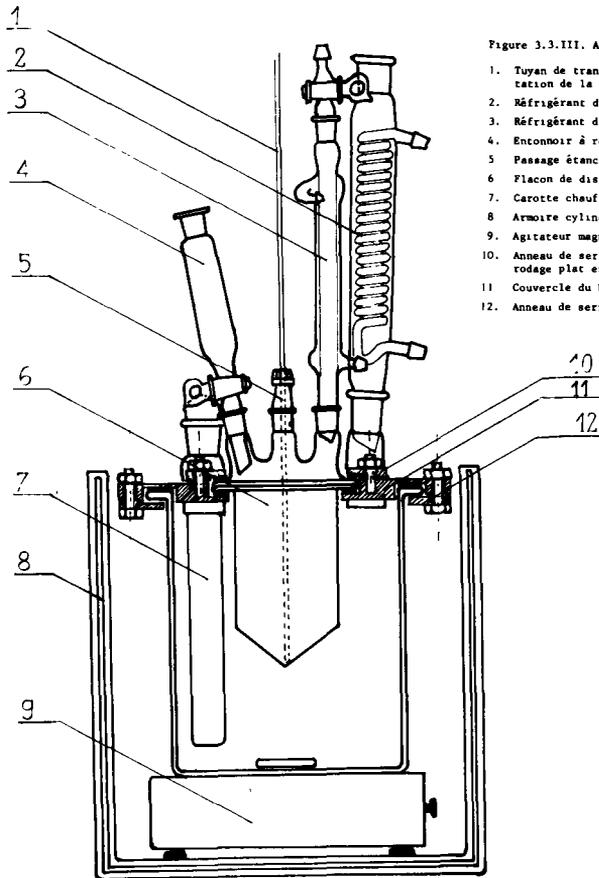


Figure 3.3.III. Appareil de dissolution

1. Tuyau de transfert en polyéthylène raccordé au robinet d'alimentation de la colonne de résine anionique.
2. Réfrigérant du bain marie.
3. Réfrigérant du récipient de dissolution.
4. Entonnoir à robinet avec carotte en teflon.
5. Passage étanche de type Quickfit.
6. Flacon de dissolution avec rodage plat.
7. Carotte chauffante avec rodage conique.
8. Armoire cylindrique blindée (2 mm de Plomb)
9. Agitateur magnétique.
10. Anneau de serrage du couvercle du récipient de dissolution, le rodage plat est maintenu en place par deux joints en caoutchouc.
11. Couvercle du bain marie.
12. Anneau de serrage du couvercle du bain marie

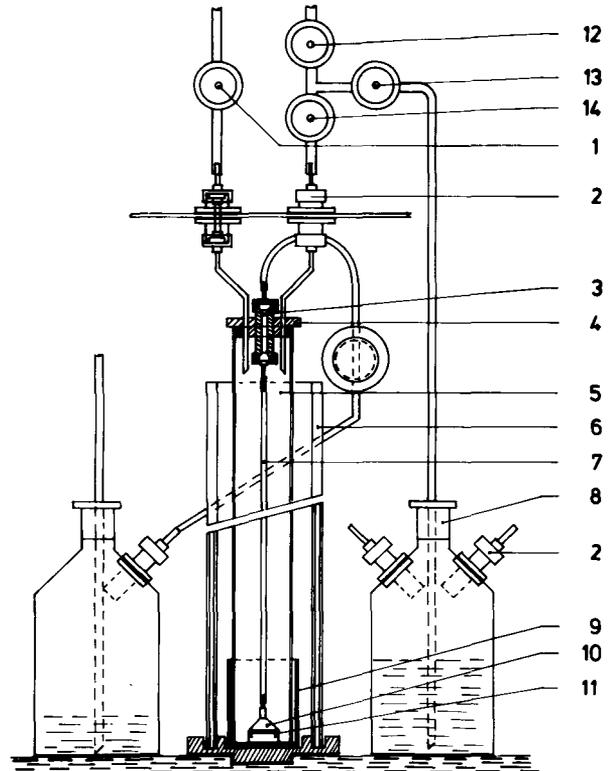


Figure 3.3.IV. Colonne de résine et son système d'alimentation

1. Robinet en polyéthylène servant à la régulation de la pression appliquée sur la colonne
2. Passage étanche en polyéthylène
3. Bouchon de la colonne de résine, polyéthylène. L'étanchéité est assurée par un "O-Ring" en caoutchouc
4. Bouchon de la colonne de résine, polyéthylène. L'étanchéité est assurée par un "O-Ring" en caoutchouc
5. Colonne de quartz  $\varnothing$  40, h 500
6. Blindage mobile PVC/plomb/PVC
7. Tube de sortie des éluants, polyéthylène
8. Bouchon en polyéthylène
9. Réservoir de sécurité en polyéthylène
10. Entonnoir en polyéthylène
11. Disque de polyéthylène fritté. Il arrête les grains de résine
12. Robinets d'alimentation de la colonne
13. Robinet de commande de l'arrivée de la solution active,
14. Robinet de régulation du débit sur la colonne
15. Blindage de la sonde Maréux (voir figure 5)

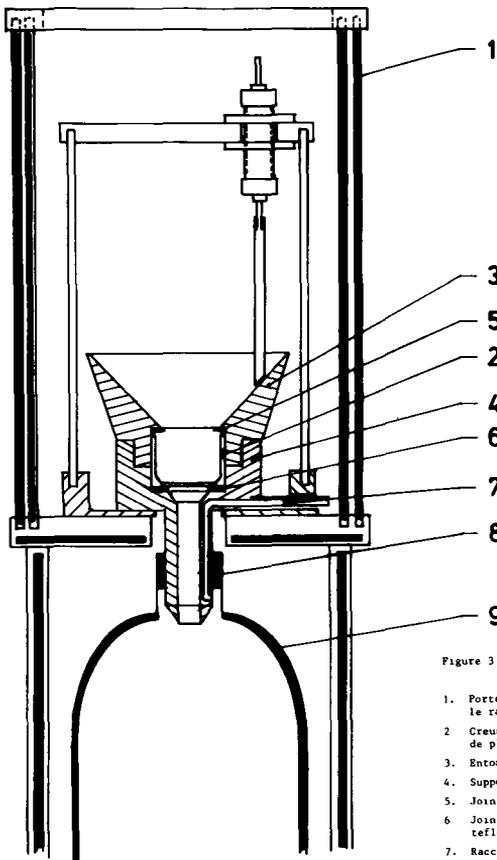


Figure 3.3.V. Appareil blindé pour la filtration forcée de l'oxalate sur creuset filtrant de platine

1. Porte coulissante en PVC/Plomb/PVC servant de blindage contre le rayonnement
2. Creuset filtrant en platine. Le fond du creuset est en mousse de platine Type Neubauer, "Degussa" Hanau
3. Entonnoir en polyéthylène vissé sur son support.
4. Support de l'entonnoir et du creuset filtrant (polyéthylène)
5. Joint d'étanchéité en teflon
6. Joint d'étanchéité en caoutchouc de silicone recouvert de teflon.
7. Raccordement à la pompe à membrane de type "Kurt Neuberger KG, Freiburg"
8. Bouchon de caoutchouc
9. Bouteille en verre couverte d'un manteau de polyéthylène.

### 3.3.2.2. Appareillage

Une boîte-à-gants de type EURAM 110 en acier inoxydable est utilisée. Des panneaux de verre au plomb (SOVIS France) recouvrent les parois de plexiglass. L'équipement (Photo 3.3.I.) comporte :

- Un appareillage pour la dissolution de l'oxyde d'américium par l'acide chlorhydrique Figure 3.3.III.
- Une batterie de trois colonnes de chromatographie sur résine ionique. Les colonnes sont en quartz et pourvues d'un système automatique et continu d'alimentation en solutions Fig.3.3.IV.
- Un appareillage de filtration forcée sur creuset filtrant en platine et un four de calcination de l'oxalate d'américium. Fig.3.3.V.
- Une série de réservoirs reliés à l'extérieur de la boîte-à-gants par un double siphon pour introduire les solutions. Tous les transferts des solutions sont automatiques. Ils s'effectuent par siphonnage sous pression. La pression est fournie par une pompe d'aquarium.

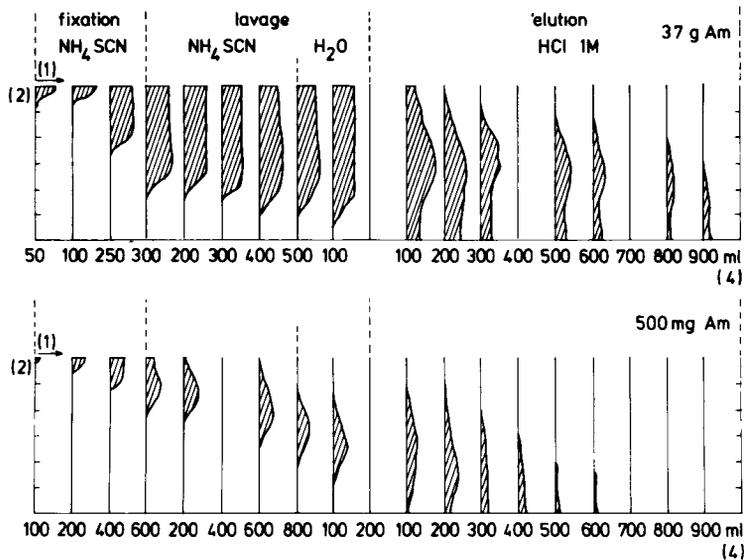
La boîte-à-gants a été conçue pour traiter 6 grammes d'américium par cycle de purification. Les colonnes de quartz ont un diamètre de 4cm et une hauteur de 40 cm. Elles contiennent 1/2 litre de résine. Les réservoirs de solution ont une capacité équivalente à 10 volumes litres soit 2 litres.

Les zones qui contiennent de l'américium; le réacteur, la batterie de colonnes et le filtre sont entourées d'un double blindage de plomb. Photos 3.3.I.

Le blindage est constitué d'une feuille de 1mm de plomb prise en sandwich entre 2 feuilles d'1 mm de PVC. L'efficacité du blindage est démontrée par le tableau 3.3.II. Pour éviter tout risque de contamination de l'américium par des produits de corrosion ou de dégradation du matériel, par les vapeurs acides et les radiations,

- le PVC et le plexiglas sont les seuls matériaux utilisés.
- Les récipients, les canalisations, les passages et raccords étanches, les robinets qui sont en contact avec les solutions sont en quartz ou en polyéthylène

Figure 3.8.VII. Répartition du thiocyanate d'américium sur la colonne de résine anionique au cours de la chromatographie.



- (1) intensité relative du rayonnement émis par l'américium fixé sur la résine
- (2) échelle de la distance mesurée à partir du bas de la colonne. Une graduation représente 5 cm
- (3) intensité relative du rayonnement émis par l'effluent
- (4) volume de solution éluée

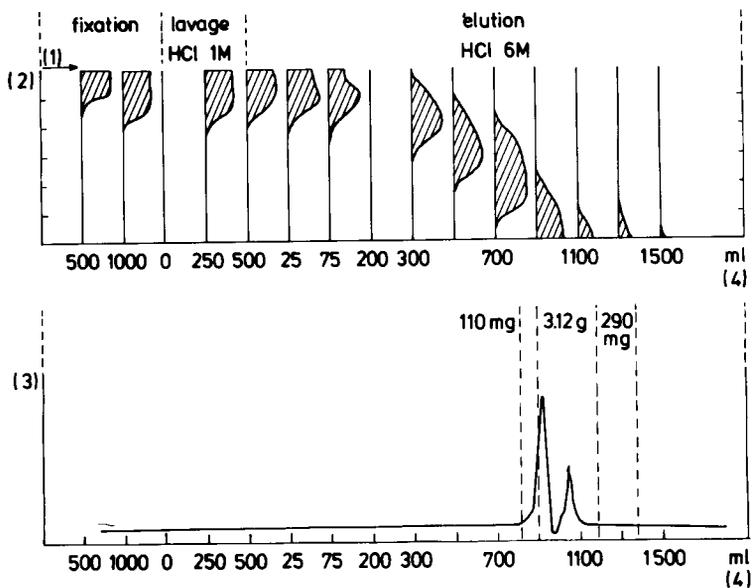


Figure 3.8.VIII. Répartition de l'américium sur la colonne de résine cationique au cours de la chromatographie et reproduction de l'enregistrement de la mesure de l'intensité relative du rayonnement émis par l'effluent à la sortie de la colonne chromatographique.

- Les surfaces métalliques de la boîte-à-gants sont recouvertes de feuilles de polyéthylène autocollantes.

Une couche de mastic d'étanchéité à base de silicone de type P.R.C. 1120 protège les joints de caoutchouc de la boîte-à-gants contre un vieillissement prématuré dû aux rayonnements et aux vapeurs acides. Après 4 ans de fonctionnement, aucune trace de corrosion, aucune trace de dégradation n'a été observée.

### 3.3.2.3. Description du processus et résultats

L'oxyde d'américium est dissous à chaud dans 50 ml d'acide chlorhydrique concentré. Quelques gouttes d'acide nitrique ajoutées à la solution oxydent le fer à la valence 3 et le plutonium à la valence 4. La solution chlorhydrique concentrée d'américium est transférée sur une colonne de résine anionique. L'élu-tion de l'américium est poursuivie avec de l'acide chlorhy-drique 10 molaire.

Les éléments encadrés dans le tableau 3.3.III forment des complexes chlorés en solution d'acide chlorhydrique 9 M. Ils sont fixés sur la résine anionique. Les éléments alcalins, alcalino-terreux, les lanthanides et les actinides trivalents ne sont pas fixés.

3,8 gr d'américium sont recueillis dans les premiers 100 ml d'effluents actifs, 875 mg dans les 150 ml suivants.

La solution de lavage de la résine par l'acide chlorhydrique 1 molaire contient 240 mg d'américium et d'appréciables quantités de fer, de plutonium, de neptunium et de cuivre.

L'américium est fixé sur une résine cationique "Dowex 50" en milieu HCl 1 molaire. Après lavage, l'américium est élué dans 300 ml de thiocyanate ammonique. Cette opération a pour but de changer de milieu complexant, en vue de la séparation des lanthanides et des actinides sur résine anionique. Les éléments alcalins et alcalinoterreux sont éliminés au cours du lavage par l'acide chlorhydrique. La radiolyse du thiocyanate ammonique

	sans blindage		avec blindage PVC/Plomb/PVC		avec blindage PVC/Plomb/PVC + Verre au plomb
	contact	25cm	1*	2*	
Dissolution de AmO <sub>2</sub> 4,6g	-	1400	25	-	2
Chromatographie sur résine anionique. 4,5g	-	2000	40	-	5
Chromatographie sur résine cationique. 3,5g	12.000	1000	100	20	2
Précipitation de l'oxalate 3,5g	10.000	1000	100	20	2

Tableau 3.3.II. Efficacité du blindage de la boîte-à-gants, L'intensité du rayonnement est mesurée avec une sonde babyline en mrem.h<sup>-1</sup>.

\* 1 Portes coulissantes blindées ouvertes

\* 2 Portes coulissantes blindées fermées

est très rapide et se traduit par une importante précipitation de soufre.

Le complexe  $[\text{Am}(\text{SCN})_6]^{3-}$  est fixé sur la résine anionique. Le soufre est filtré sur le lit de résine et sur le filtre de polyéthylène fritté fixé à la base de la colonne. Le complexe de thiocyanate d'américium est lentement déplacé par le thiocyanate ammonique 8 molaires et le lavage est poursuivi jusqu'à ce que l'américium atteigne le bas de la colonne.

L'américium est élué par 200 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1 molaire. Figure 3.3.VII. L'élution des complexes de thiocyanate de lanthanides est plus rapide par une solution 8 molaire en thiocyanate ammonique que celle des actinides (123) (124).

Le sodium, le calcium, le bismuth, le potassium, le zinc, le césium accompagnent les lanthanides (125).

L'américium, le plutonium, le calcium sont élués simultanément dans la solution 1 molaire en acide chlorhydrique. L'élution du fer, du nickel, du manganèse est plus lente que celle de l'américium. L'élutats contient une concentration importante d'ions  $\text{SCN}^-$  car du soufre précipite continuellement dans la solution. Avant la précipitation de l'oxalate d'américium, le soufre et les ions  $\text{SCN}^-$  sont éliminés par chromatographie sur résine cationique. L'américium est fixé en milieu HCl 1 molaire. Il est élué par une solution 6 molaires en acide chlorhydrique. 800 ml, soit 6 volumes libres sont nécessaires pour faire migrer l'américium jusqu'au pied de la colonne. La totalité de l'américium est recueillie dans les 600 ml, soit 4 volumes libres suivants, Figure 3.3.VIII.

La précipitation de l'oxalate d'américium entraîne une diminution appréciable de la teneur en impuretés lorsqu'elle est réalisée dans de bonnes conditions(128).

L'oxalate est précipité dans une solution 1 molaire en acide chlorhydrique et 0,25 molaire en acide oxalique. La solution concentrée d'acide oxalique est ajoutée goutte à goutte sous agitation. Après avoir séjourné une nuit dans les eaux mères, L'oxalate est filtré sur le creuset filtrant en platine. La solubilité de l'oxalate d'américium est dans ces conditions de 8 mg/litre, valeur en accord avec les mesures de Burnez et Porter (130). La surface spécifique de l'oxyde d'américium obtenu par calcination de l'oxalate est fonction de la durée et de la température du traitement thermique, (133).

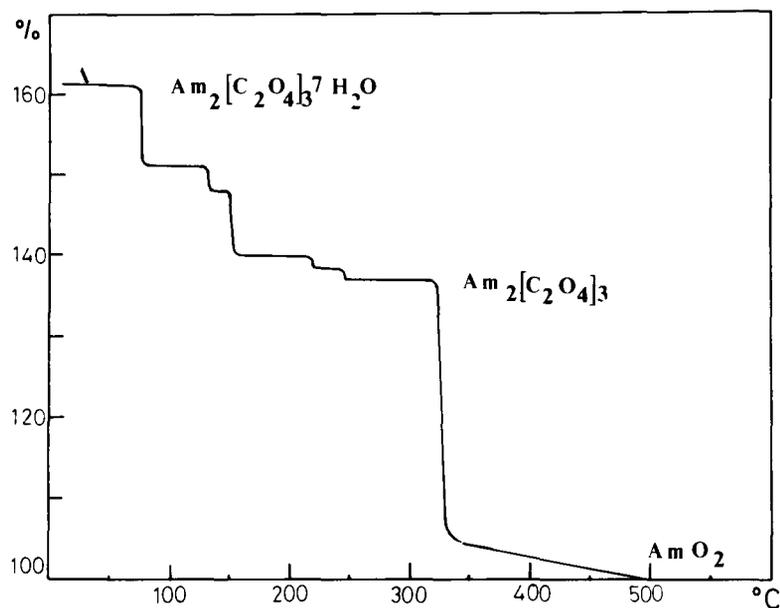
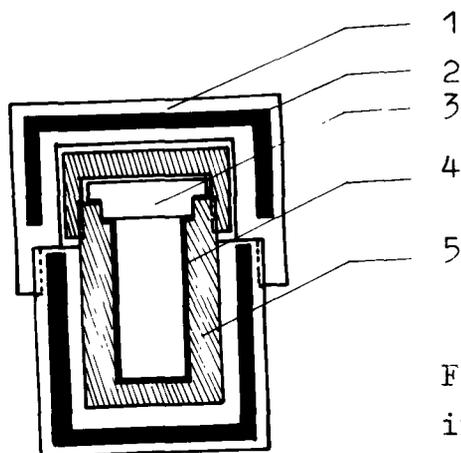


Figure 3.3.IX. Thermolyse de l'oxalate d'américium.



1. Recouvrement en P.V.C.
2. Blindage en plomb.
3. Couvercle en tantale.
4. Creuset en tantale.
5. Container en acier.

Figure 3.3.X. Container en acier inoxydable et en tantale pour le stockage des composés d'américium.



L'oxyde le plus réactionnel, celui dont la surface spécifique est la plus grande est obtenue par calcination à 450°C pendant 16 heures. La courbe thermogravimétrique reproduite sur la figure 3.3.IX montre les étapes de la décomposition de l'oxalate d'américium (131). A sec, l'autoradiolyse de l'oxalate d'américium est rapide. Le carbonate formé  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  est stable à haute température (132).

L'oxalate d'américium est calciné directement après la filtration. Le précipité est séché 1/2 heure à 100°C. La température est portée à 200°C pendant 1 heure pour éliminer l'eau d'hydratation puis l'oxalate est décomposé à 450°C pendant 16 heures. L'oxyde d'américium est stocké dans des containers blindés en acier inoxydable et en tantale, figure 3.3.X.

### 3.3.3. Purification de l'américium par chromatographie extractive sur amine quaternaire

#### 3.3.3.1. Généralités

Le curium et l'américium sont séparés par extraction chromatographique sur une colonne d'amine quaternaire aliquat 336 fixée sur la silice activée (134).

En présence d'ions bromates, le cérium et le plutonium sont oxydés à la valence 4 et sont séparés des éléments transplutoniens trivalents (136).

L'oxydation de l'américium trivalent à l'état pentavalent par l'ozone en milieu carbonate de potassium conduit à la précipitation sélective de  $\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2$ ; ce processus a permis la séparation et la purification de l'américium 243 et du curium 244 à l'échelle du gramme (137).

Nous avons purifié une partie de notre stock d'américium par ce procédé. Le schéma est représenté sur la figure 3.3.II.

#### 3.3.3.2. Appareillage

Une boîte-à-gants de type EURAM 110 équipée d'un blindage de verre au plomb (SOVIS, France) et de gants butasols (Charco, USA) résistant à l'ozone est intercallée dans la ligne de boîtes-à-gants décrite au chapitre précédent.

La colonne de chromatographie sur nitrate d'amine quaternaire a une hauteur de 55 cm et un diamètre de 6 cm. Sa capacité est de 0,067 Mole par l et son volume libre de 600 ml.

Elle fonctionne suivant le même principe que les colonnes

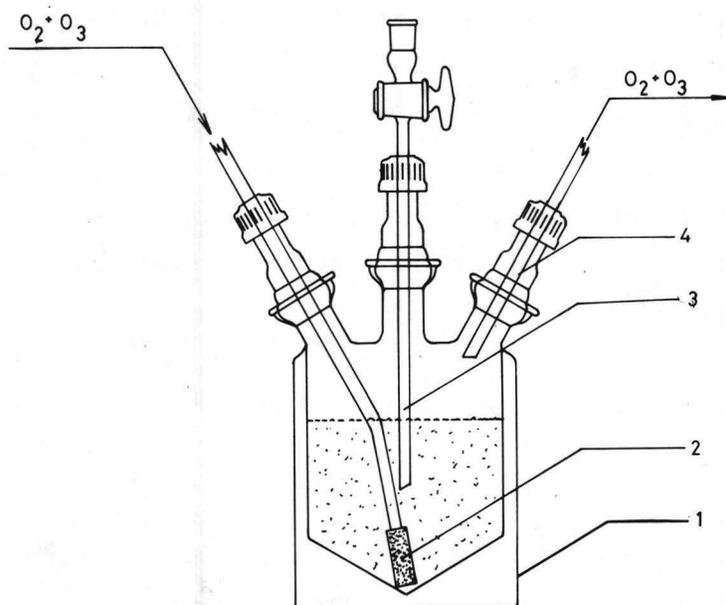


Figure 3.3.XI. Réacteur pour la précipitation ,la filtration, la dissolution de  $K_3AmO_2(CO_3)_2$

1. Réacteur en pyrex
2. Carotte filtrante en verre fritté.
3. Tube en polyéthylène pour le prélèvement d'échantillons.
4. Tube d'échappement des gaz et d'introduction des réactifs

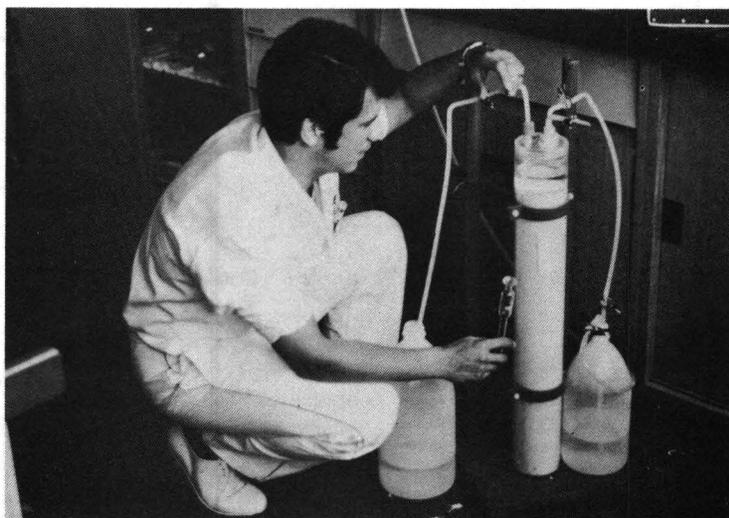


Photo 3.3.II. Colonne pour la chromatographie extractive de Am sur amine quaternaire.

décrites au chapitre précédent. Photo 3.3.II.

Les précipitations, les filtrations, les dissolutions, sont réalisées dans un récipient à double paroi en pyrex.

Figure 3.3.XI. Les cols sont munis de rodages sphériques "Rotulex, Sovitel 29/15" avec joints d'étanchéité en teflon. Les précipités sont filtrés par aspiration des solutions dans un réservoir par une carotte filtrante en verre fritté. Le barbotage d'ozone est assuré par la même carotte filtrante. Un ozonisateur de type Herman produit 5g d'ozone par heure dans un courant d'oxygène de 100 l/heure.

Après son passage dans la solution d'américium, le courant gazeux est refroidi et l'ozone en excès est détruit par décomposition catalytique sur l'oxyde de manganèse. Un flacon barboteur contenant une solution tampon d'iodure de potassium sert d'indicateur coloré en cas de mauvais fonctionnement des tours d'oxyde de manganèse.

#### 3.3.3.3. Description du mode opératoire et résultats

6,9 g d'oxyde d'américium sont dissous dans 50 ml d'acide nitrique 8 molaire. La solution est neutralisée par du carbonate de lithium jusqu'à obtention d'une solution 8 molaire en nitrate de lithium et 0,01 molaire en acide nitrique.

L'américium est fixé sur la colonne d'amine quaternaire aliquat 336. Elle contient 600 g de silice traitée capable de fixer 0,125 millimole d'ions par gramme. Le volume libre est de 600 ml.

Une fois fixé, l'américium est lavé par 3,2 litres d'une solution 8 molaire en nitrate de lithium, 0,01 molaire en acide nitrique et 0,5 molaire en bromate de potassium.

L'élution de l'américium est acquise après passage de 1,4 litre d'une solution 1 molaire en acide nitrique et 0,5 molaire en bromate de potassium.

Pour éliminer les ions de lithium, l'éluat est neutralisé par un excès d'hydroxyde de potassium. Le précipité d'hydroxyde d'américium est filtré, lavé et redissous dans 80 ml d'une solution 8 molaire en acide nitrique.

Tableau 3.3.IV. Cinétique de l'oxydation et de la précipitation de l'américium par l'ozone en milieu carbonaté (6 g d'américium dans 1 l de solution).

durée heures	Am <sup>3+</sup> en solution spectrophotométrie %	Am <sup>5+</sup> en solution spectrophotométrie %	Am en solution spectrophotométrie %	Am en solution comptage $\alpha$ , %
2	23,6	1,2	26,8	25,6
4	3,0	0,8	3,8	4,0
6	0,4	1,6	2,0	2,5
8	0	0	0	1,72
10	0	0	0	2

Une solution de complexe soluble de carbonate d'américium trivalent de coloration verte est obtenue par neutralisation dans une solution 5 molaire en carbonate de potassium.

En présence d'ozone, l'américium est oxydé à la valence V et précipité sous forme de complexe insoluble de couleur brune répondant à la formule  $K_3AmO_2(CO_3)_2$ .

La vitesse d'oxydation de l'américium et de précipitation du complexe carbonaté est suivie par spectrophotométrie d'absorption et par comptage de l'activité  $\alpha$  de la solution sur-nageante. Un échantillon est prélevé toutes les heures. Le tableau 3.3.IV montre la cinétique de formation du complexe insoluble de carbonate d'américium V.

Le mélange d'ozone et d'oxygène barbotte avec un débit de 100 l/heure dans la solution d'américium chauffée à 80°C. En 10 heures, 98 % de la quantité totale d'américium a précipité. Après filtration et lavage dans 100 ml d'une solution de  $K_2CO_3$  saturés en ozone, le complexe est redissous dans 50 ml d'acide nitrique 5 molaire.

Les sels présents dans la solution d'américium sont éliminés par précipitation et lavage de l'hydroxyde d'américium par une solution ammoniacale.

L'américium est redissous dans une solution d'acide nitrique 5 molaire et est fixé sur une colonne de résine cationique pour éluer les dernières traces de sels dans l'acide nitrique 5 molaire.

L'américium est élué par une solution 0,1 molaire en acide nitrique. La précipitation et la calcination de l'oxalate d'américium ont été décrites au chapitre 3.3.2.

Les résultats des analyses de l'oxyde purifié reproduits dans le tableau 3.3.I. montrent un appauvrissement important en toutes les impuretés détectables.

Le titre en oxyde d'américium déterminé par titrage complexométrique est de 99,2 % .

Une importante contamination en silice résulte de la dégradation du kieselguhr sous l'effet du rayonnement  $\alpha$  .

Tableau 3.3.V. Analyse du lanthane par spectrométrie d'émission (ppm)

	Al	Ca	Fe	Mg	Pb	Zn	O	N	H
La commercial	800	1000	700	800	200	200	5000	80	100
La purifié	< 200	< .200	< .200	20	< 10	< .200	150	10	10

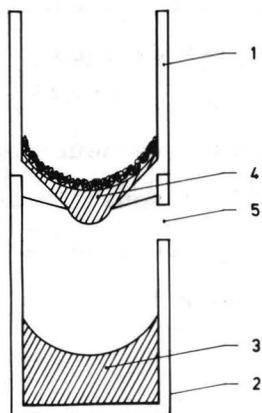


Figure 3.3.XII. Fusion sous vide du lanthane.

1. Creuset en tantale.
2. Moule de coulée en tantale.
3. Lanthane dégazé .
4. Métal brut.
5. Orifices pour le dégazage.

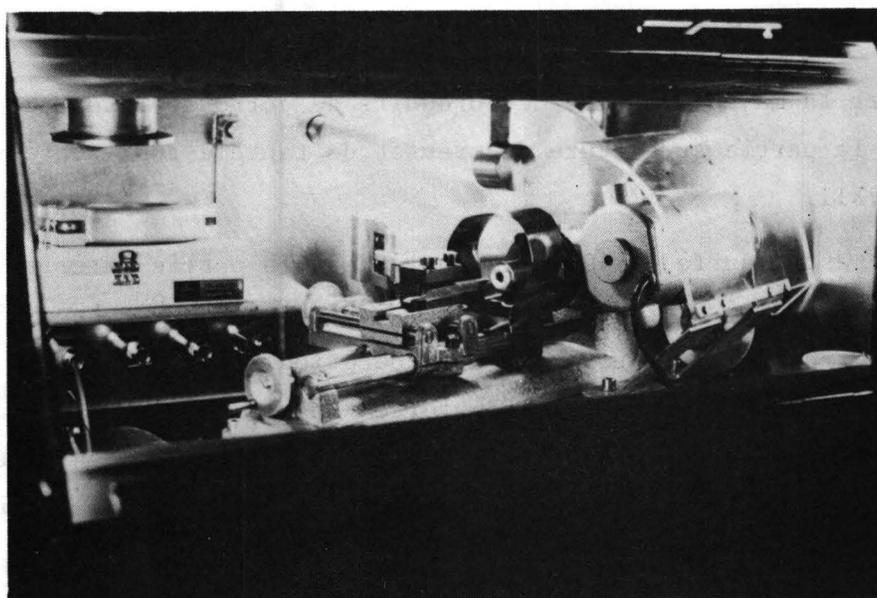


Photo 3.3.III. Préparation sous argon de fins copeaux de métal réducteur sur un tour miniature

#### 3.3.4. Comparaison des deux processus de purification

La somme de travail réclamée pour la mise en oeuvre des 2 processus de purification est comparable. La durée d'un cycle varie entre 3 et 4 semaines.

La dose d'irradiation  $\gamma$  reçue sur les mains par l'opérateur est légèrement supérieure dans le cas d'une séparation par chromatographie extractive en raison des nombreuses précipitations et filtrations. Les dosimètres thermoluminescents fixés sur les doigts ont enregistré une dose de 17 Rem lors de la purification par chromatographie extractive et de 9 Rem lors de la purification par chromatographie sur résine.

Les résultats de l'analyse par spectrométrie d'émission des échantillons d'oxydes obtenus par les deux processus ne diffèrent pas de façon significative. Le dosage complexométrique de l'americium (133) a montré que l'oxyde préparé par chromatographie extractive peut contenir jusqu'à 1 % de silicium dû à la dégradation de la silice sous l'effet du rayonnement  $\alpha$ . Le titre en oxyde d'americium du produit de la purification sur résine est de 99,8 %, il est de 99,2 % pour l'oxyde d'americium purifié par chromatographie extractive.

#### 3.3.5. Raffinage du lanthane

Le lanthane métallique commercial a une pureté de 99,9 %. Il est profondément corrodé et une purification sous vide s'impose avant son utilisation.

Un bloc de 20 g est décapé à l'acide nitrique dilué puis lavé à l'eau pour enlever la majeure partie des produits de corrosion. Le bloc est placé dans la partie supérieure du creuset de tantale représenté sur la figure 3.3.XII.

Le lanthane est chauffé à 1400°C et coule dans la partie inférieure du creuset. La température est portée 10 minutes à 1500°C. Le cycle dure une demi-heure. Au cours de cette opération, le lanthane est dégazé et les impuretés volatiles de forte tension de vapeur sont évaporées. L'analyse du condensat résultant de la fusion sous vide du lanthane montre une purification substantielle en calcium, magnésium, aluminium et fer. Tableau 3.3.V.

Les produits de corrosion non volatils restent dans la partie supérieure du creuset sous forme de scories. Un tour miniaturisé permet d'extraire le lanthane purifié sous forme de fins copeaux. Photo 3.3.III.

En raison de la grande réactivité dans l'air du lanthane finement divisé, ces opérations sont réalisées sous atmosphère d'argon.

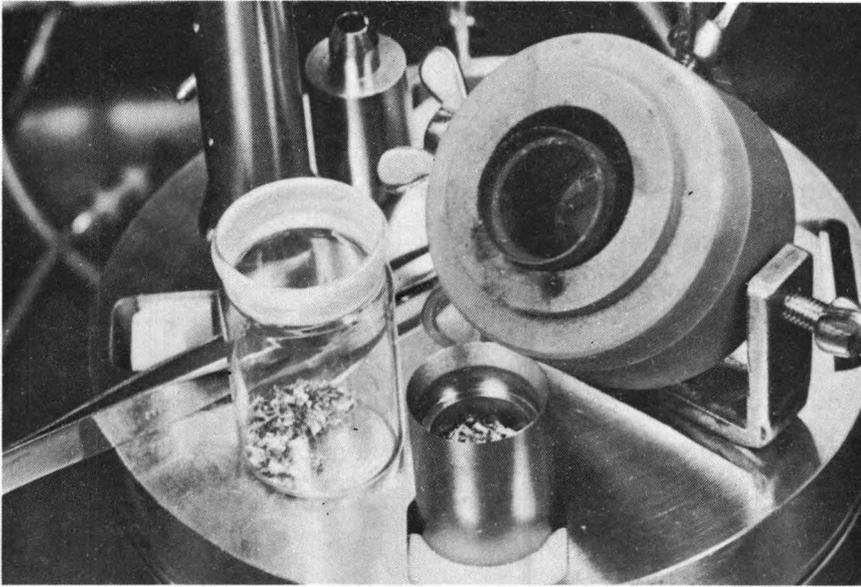


Photo 3.4.I. Les copeaux de lanthane et l'oxyde d'américium sont éparpillés en couches successives.

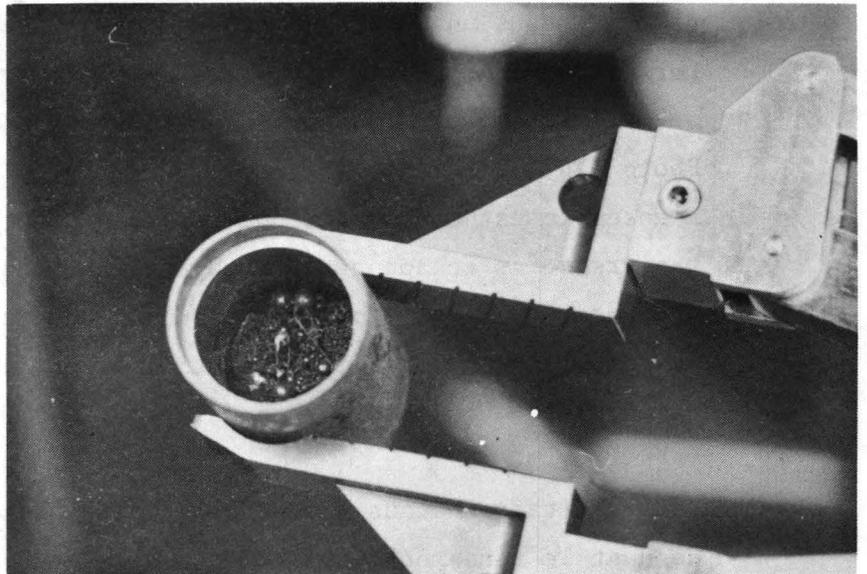


Photo 3.4.II. Le mélange est fondu sous argon.

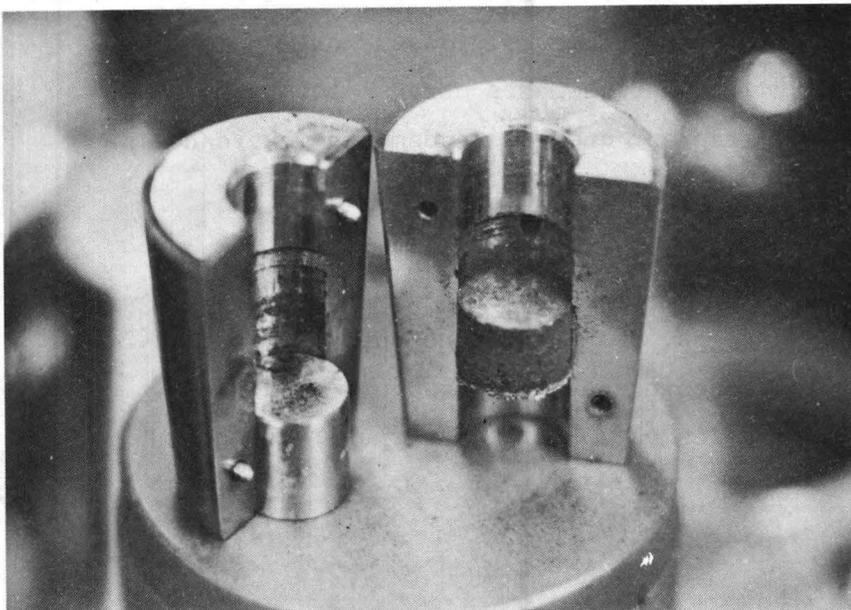


Photo 3.4.III. Le mélange est broyé et compacté en pastilles de 12 mm.

### 3.4. Lanthanothermie de l'oxyde d'américium

L'oxyde d'américium dégazé par calcination sous argon à  $600^{\circ}\text{C}$  est mélangé à de fines tournures de lanthane fraîchement préparées dans les proportions de 1 atome gramme d'américium pour 2 atomes grammes de lanthane. Le tableau 3.4.I. donne un résumé des conditions opératoires des différents essais réalisés.

Lors des 3 premières réductions, les copeaux de lanthane et l'oxyde d'américium ont été éparpillés en minces couches successives dans le creuset et le mélange est fondu sous atmosphère d'argon à  $1100^{\circ}\text{C}$ . Photo 3.4.I, 3.4.II.

Lors des essais 4, 5 et 6, les réactifs ont été mélangés et broyés dans un mortier d'agate puis compactés en pastilles de 12 mm de diamètre sous une pression de 5 tonnes par  $\text{cm}^2$ : Photo 3.4.III.

Lorsque les chicanes, la colonne de fractionnement et le condenseur ont été assemblés, les thermocouples sont placés dans leurs logements. Photo 3.4.IV.

L'ensemble est coiffé par une petite cloche de quartz pour piéger les vapeurs qui s'échappent du condenseur. Lorsque la pression dans le four est descendue à  $10^{-6}$  Torr, le creuset est chauffé à  $1250^{\circ}\text{C}$ . Un gradient de température s'établit le long de la colonne de fractionnement. La température du condenseur se maintient à  $800^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.4.I. Les courbes donnant le rendement de la réaction de réduction-évaporation sont reproduites sur la figure 3.4.I. Le rendement médiocre obtenu lors du premier essai est dû à une dispersion insuffisante de l'oxyde d'américium dans le lanthane. Le lanthane se rassemble en grosses gouttes métalliques à la surface de l'oxyde. Les rendements obtenus lors des essais 2 et 3 sont de même ordre de grandeur que les rendements mentionnés dans la littérature (6) (7).

Le broyage et le compactage des réactifs conduit à un rendement supérieur à 95 % en deux fois moins de temps. Ces conditions optimales ont été appliquées avec succès à la réduction de 12 g d'oxyde d'américium. 9,9 g d'américium ont été évaporés en 4 heures, avec un rendement de 94 %.

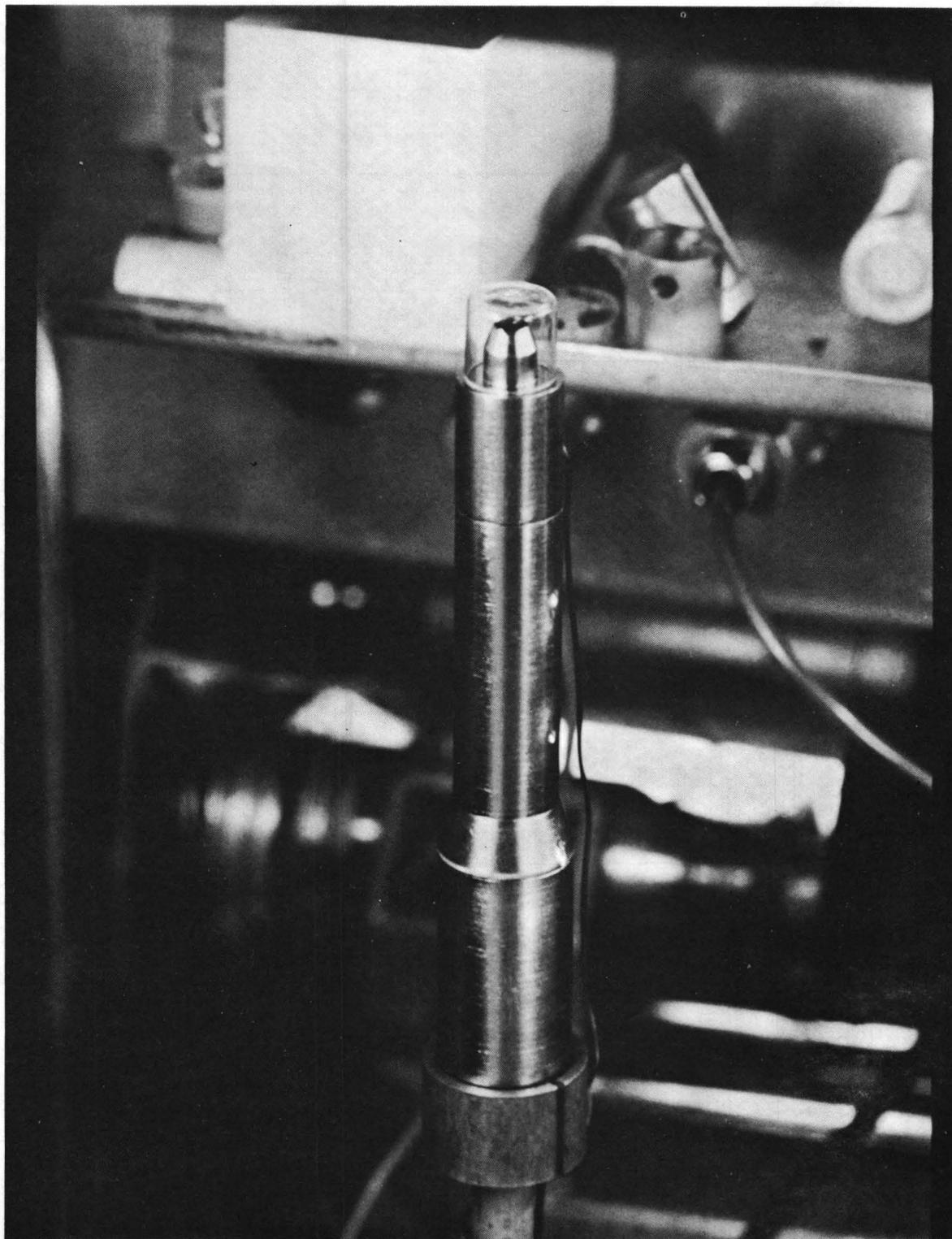


Photo 3.4.IV. Lorsque les chicanes, la colonne de fractionnement et le condenseur sont assemblés, les thermocouples sont placés dans leurs logements. L'ensemble est coiffé par une petite cloche de quartz.

Tableau 3.4.1.

n. Essais	Poids des réactifs g		Durée de réduction (heures)	Température ° C		Poids de métal distillé g	Rendement %	Répartition du métal g	
	AmO <sub>2</sub>	La		Creuset	condenseur			condenseur	Petite cloche de quartz
1	0,625	1,5	2,5	1.250	800	0,250	45	0,200	0,050
2	2,3	3,7	4	1.250	800	1,45	72	1,150	0,300
3	2,5	4	4	1.250	800	1,80	82	1,600	0,200
4	1,26	1,5	1,5	1.250	800	1,1	98	0,950	0,150
5	2,62	3	1,5	1.250	800	2,25	97	2,05	0,200
6	12	15	4	1.250	800	9,9	94	9,4	0,5

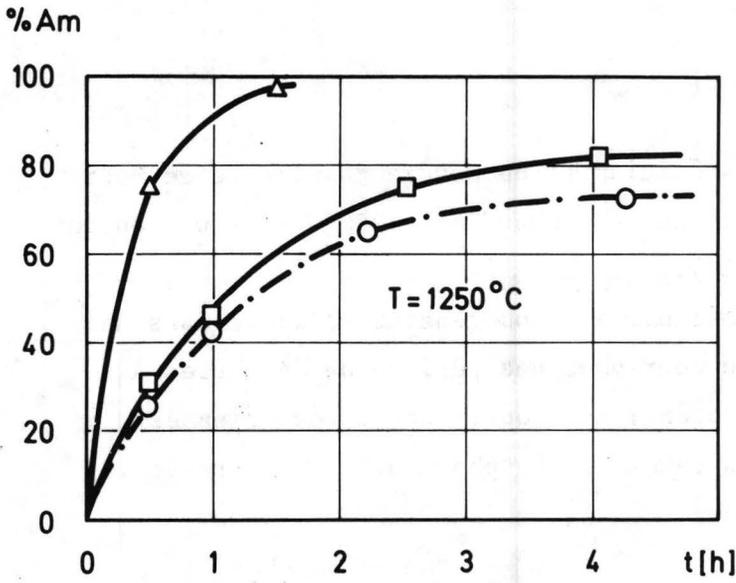


Figure 3.4.I. Cinétique de la réaction de réduction évaporation de l'américium.

- O- réactifs en couches
- superposées.
- Δ- réactifs mélanges, broyés et compactés

Photo 3.5.I. Poudre de  $\text{AmPt}_5$

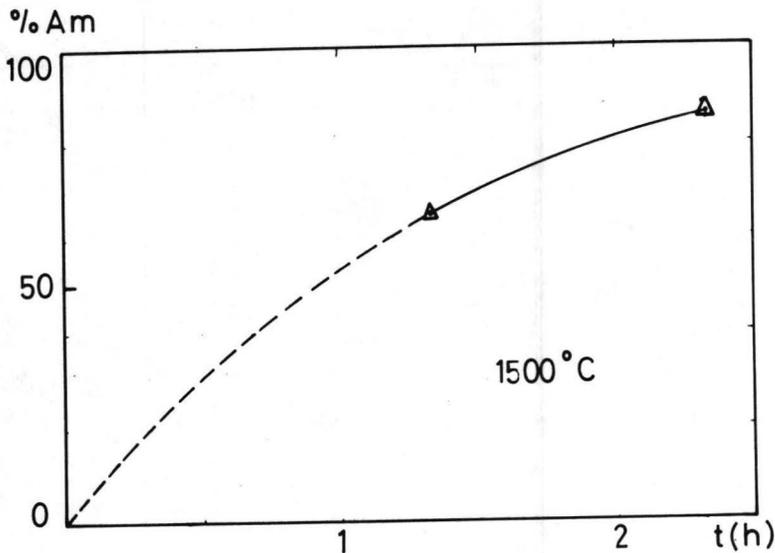
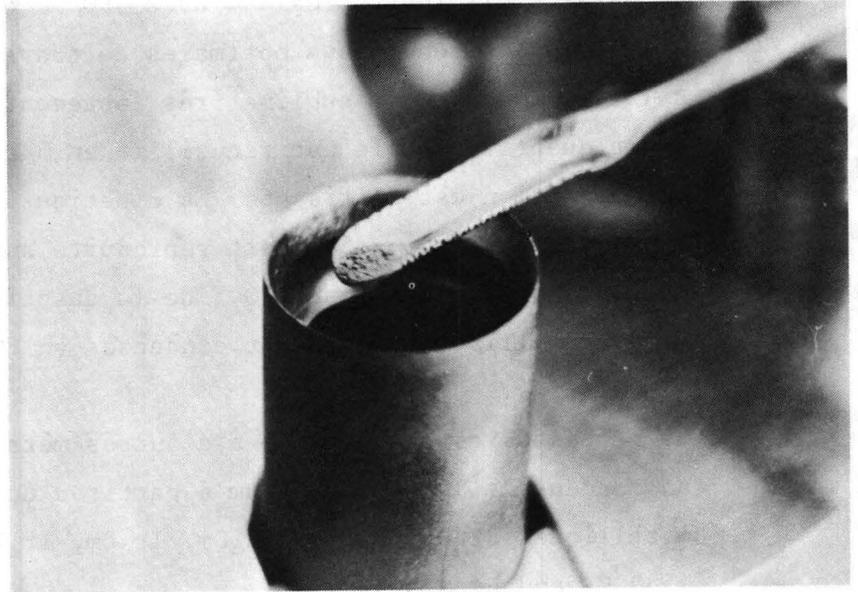


Figure 3.5.I. Cinétique de la réaction de décomposition sous vide de  $\text{AmPt}_5$ .

### 3.5. Dissociation thermique de Am Pt<sub>5</sub>

Un mélange intime d'oxyde d'américium et de poudre de platine de Mohr contenu dans une nacelle de nickel est chauffé à 1250°C sous un courant d'hydrogène purifié (118) (139).

Après 24 heures à 1250°C le mélange est homogénéisé et broyé dans un mortier d'agate et reporté au four pour une période de 24 heures à 1250°C sous un courant d'hydrogène. Le produit de la réduction est analysé par spectroscopie aux rayons X. La photo 3.5.I. montre de la poudre d'Am Pt<sub>5</sub> ainsi préparée.

La dissociation thermique des composés intermétalliques est réalisée dans la colonne d'évaporation des métaux décrite au chapitre 3.4. figure 3.2.IV.

Un essai préliminaire réalisé avec 190 mg d'Am Pt<sub>5</sub> nous a permis d'établir les conditions optimales de travail.

A 1250°C l'américium sublime très lentement. Une très faible fraction de la quantité totale est recueillie en 5 heures. A 1550°C la vitesse d'évaporation est suffisante. La cinétique de la décomposition sous vide de 4 gr d'Am Pt<sub>5</sub> à 1550°C est reproduite sur la figure 3.5.I. Après 10 minutes de traitement, 10 % de la quantité totale d'américium ont été recueillis, 65 % se sont condensés en 80 minutes et 88 % en 140 minutes.

Le processus est applicable à d'autres métaux. Nous l'avons montré en condensant 10 mg de curium à partir d'un mélange de composés intermétalliques Pt<sub>3</sub>Cm, Pt<sub>5</sub>Cm, Pt<sub>2</sub>Cm, Ir<sub>2</sub>Cm, Ir<sub>3</sub>Cm chauffé sous vide à 1550°C pendant 1 heure 30.

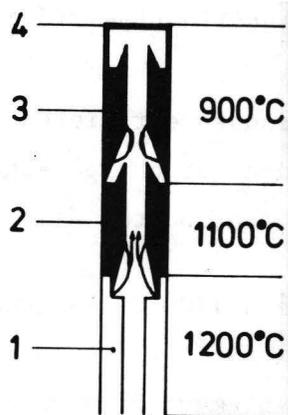


Figure 3.6.I. Raffinage de l'américium métallique par évaporations successives sur des condenseurs vierges.

1. colonne de fractionnement
2. condenseur chargé
3. condenseur vierge
4. cloche de quartz

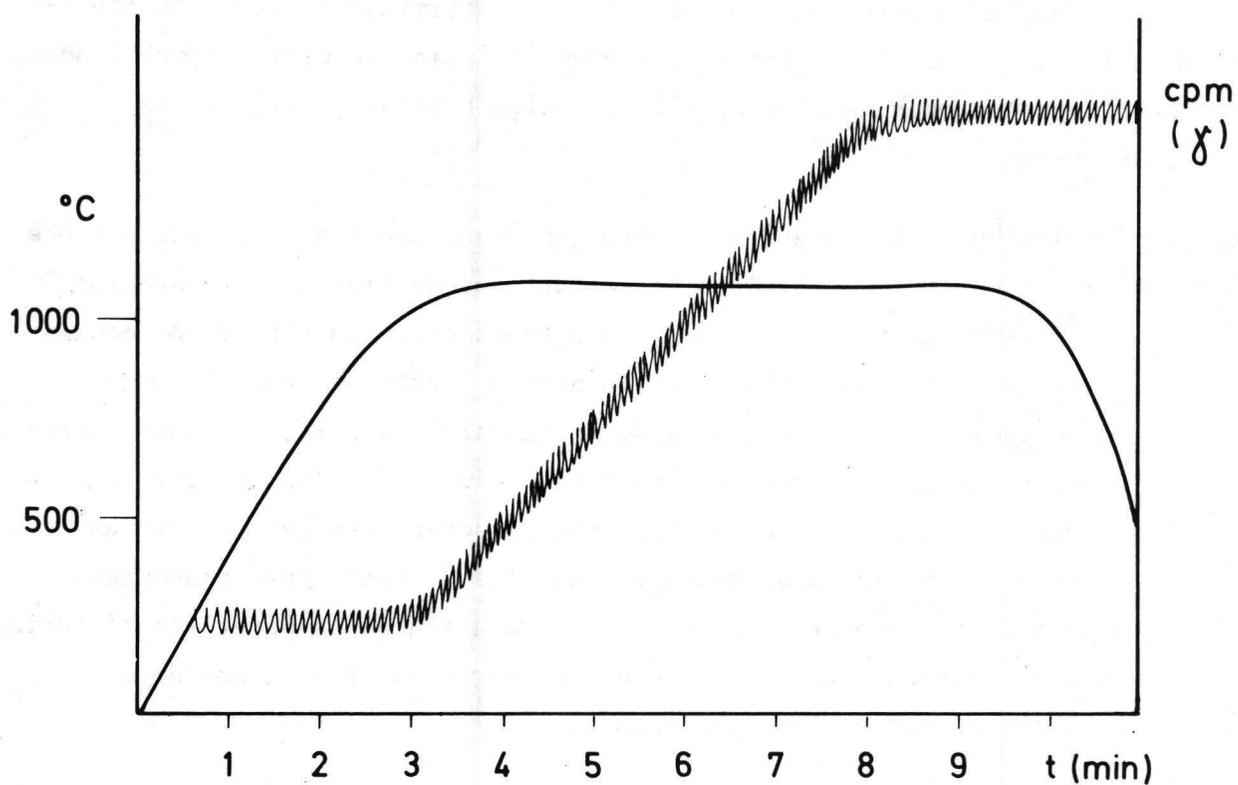


Figure 3.6.II. Détermination expérimentale de la vitesse d'évaporation de l'américium métallique au cours du raffinage. 500mg. d'américium ont été condensés en 5 min. à  $1100^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6. Raffinage de l'américium métallique par volatilisation

L'américium métallique est sublimé sur un condenseur vierge intercalé entre la petite cloche de quartz et le condenseur chargé Figure 3.6.I. Le creuset et la colonne de fractionnement sont portés à la température de 1200°C. Le condenseur chargé est chauffé à 1100°C. La condensation est réalisée à 900°C.

Une mince dépôt brunâtre radioactif, probablement d'oxyde d'américium subsiste sur le condenseur après sublimation. Ce phénomène n'a pas été observé lors de la sublimation du métal résultant de la thermolyse sous vide de Am Pt<sub>5</sub>.

Les conditions optimales de la cinétique d'évaporation de l'américium métallique ont été établies lors de l'expérience caractérisée par le diagramme représenté sur la figure 3.6.II.

La mesure de l'intensité relative du rayonnement au niveau du condenseur en fonction du temps permet de déterminer la durée de l'évaporation. La pesée du condenseur donne le poids de métal évaporé pendant ce laps de temps. A 1100°C, l'évaporation atteint la vitesse de 100 mg/min.

L'évolution de la pureté d'un métal après un cycle d'évaporation a été étudié au chapitre 2.2. Dans les conditions de travail, évaporation à 1100°C et condensation à 900°C, le rapport entre la vitesse de condensation et de réévaporation vers la petite cloche de quartz est de  $\frac{P_{Am}^{1100^{\circ}C}}{P_{Am}^{900^{\circ}C}} \approx 10^2$ . Quelque 1% de la quantité évaporée est condensée sur la cloche de quartz avec des impuretés moins volatiles. Compte tenu des limites de détection trop élevées qui caractérisent les techniques actuelles d'analyse des impuretés dans les éléments transplutoniens, il nous a été impossible de suivre l'évolution de la pureté de l'américium métal au cours de son raffinage par évaporation et de comparer les résultats aux prévisions théoriques.

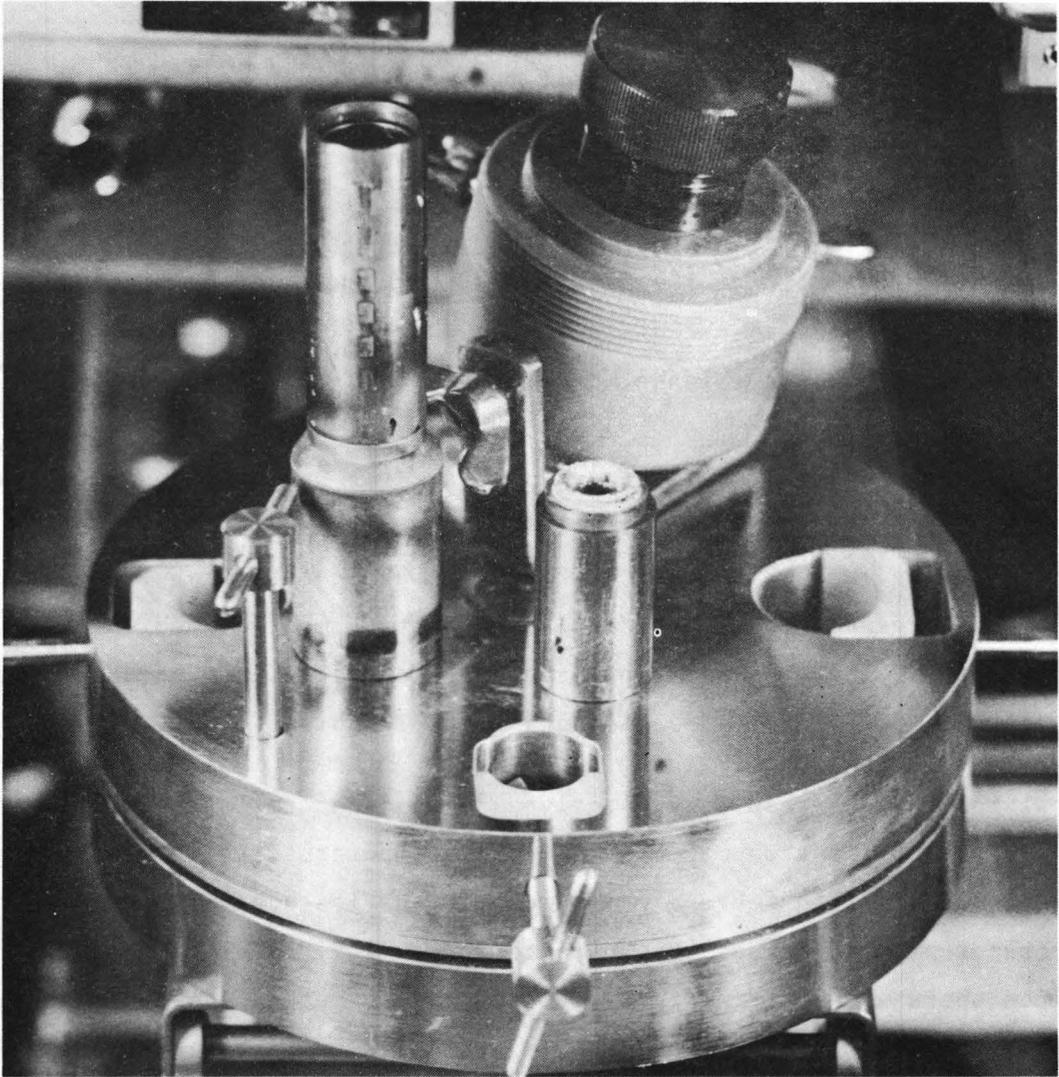
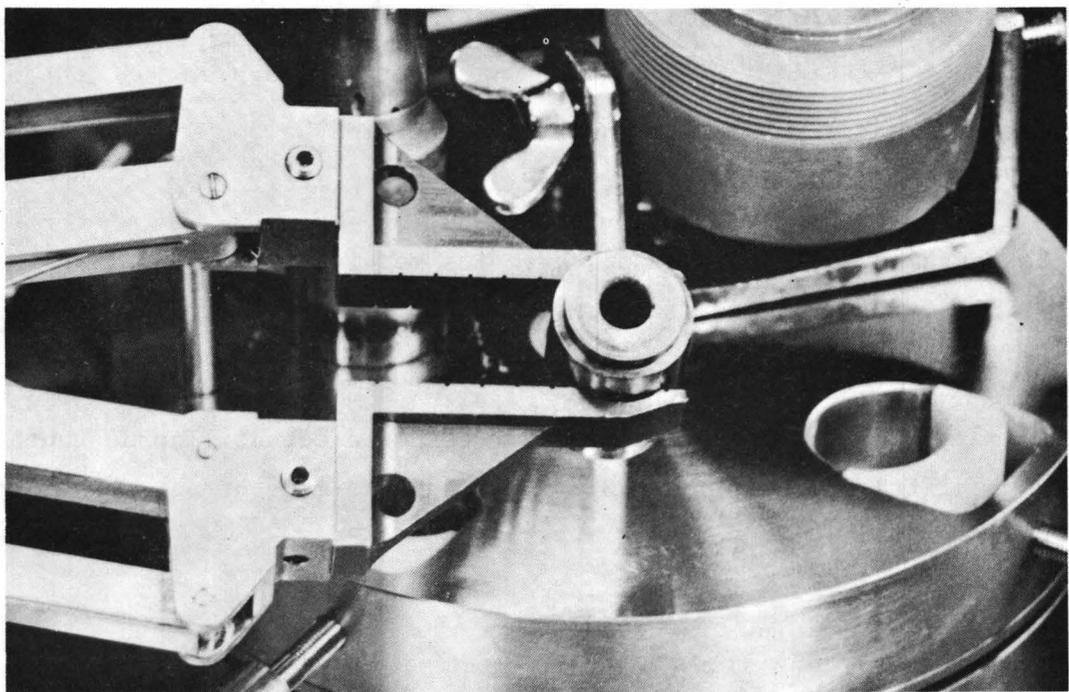


Photo 3.7.I. dépôt de 9 g d'américium métallique



### 3.7. Caractéristiques de l'américium distillé

L'américium se condense à 900°C sous un vide de  $10^{-6}$  Torr en une masse compacte. Photo 3.7.I.

Les résultats des analyses d'échantillons de métal distillé 5 fois sont reproduits sur le tableau 3.7.I.

L'échantillon No. 1 a été préparé par lanthanothermie. L'échantillon No. 2 a été préparé par dissociation thermique de  $\text{AmPt}_5$ . Les résultats mentionnés dans la colonne No. I sont obtenus par spectroscopie d'émission.

L'échantillon No.1 a été analysé par spectrométrie de masse (Spark source) au laboratoire national de Oak Ridge et par spectrométrie d'émission (Copper spark), Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley. Les divergences observées dans les résultats montre combien la réalisation d'analyses des impuretés à l'état de traces est une opération délicate dans le cas des éléments transplutoniens.

Il résulte des résultats d'analyse de nos échantillons que le métal préparé contient un maximum de 0,1 % d'impuretés. La teneur en oxygène est 20 fois inférieure à celle mesurée sur les échantillons d'américium préparés au cours des travaux antérieurs (139) (140).

Les spetres de diffraction x obtenus par la méthode de Debye-Scherrer sur des micro-échantillons scellés dans des capillaires de quartz donne une structure double hexagonale compacte de paramètre

$$a = 3,470 \pm 0,005 \text{ \AA} \text{ pour l'échantillon No.1}$$

$$c = 11,249 \pm 0,021 \text{ \AA}$$

et  $a = 3,471 \pm 0,005 \text{ \AA} \text{ pour l'échantillon No.2}$

$$c = 11,247 \pm 0,025 \text{ \AA}$$

Les paramètres sont en accord avec les mesures de Mc Whan (4)

$$a = 3,4681 \pm 0,0008 \text{ \AA}$$

$$c = 11,241 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

L'américium métallique condensé sur le porte échantillon de tantale d'un diffractomètre, photo 3.8 II possède la même structure hexagonale de paramètres

$$a = 3,46 \text{ \AA}$$

$$c = 11,24 \text{ \AA}$$

Tableau 3.7.I.

Analyse des impuretés dans l'américium métallique (ppm)

Eléments	Echantillon n.1			Echantillon n.2
	spectro. émission Carrier distillation	spectro. masse Spark source	spectro. émission Copper Spark	spectro. émission Carrier distillation
Ag	< 18	< 10	-	< 18
Al	< 800	< 1.000	≤ 200	< 400
As	-	< 10	-	-
B	< 14	-	-	< 14
Ba	-	< 10	< 20.000	-
Bi	< 90	< 10	< 500	< 90
Ca	1.000	-	≤ 200	< 500
Cd	< 180	< 20	-	< 180
Ce	< 3.200	< 10	< 2.000	< 3.200
Co	< 150	< 5	-	< 150
Cr	≤ 300	200	< 200	< 100
Cu	< 600	300	-	< 320
Eu	-	-	< 200	-
Fe	< 1.200	< 1.000	< 200	< 1.000
Gd	-	-	< 1.000	-
Hf	< 80	-	< 200	< 80
K	-	-	< 20.000	-
La	< 500	< 5	< 200	< 500
Mg	< 1.200	-	< 200	< 1.100
Mn	< 50	< 50	< 200	< 200
Mo	< 3.000	< 20	< 200	< 3.000
Na	-	-	< 20.000	-
Nd	-	< 10	< 200	-
Ni	< 500	100	< 200	< 500
P	-	100	-	-
Pb	< 40	< 100	< 2.000	< 40
Pd	-	< 30	-	-
Pr	-	< 5	-	-
Pt	-	-	< 2.000	-
Pu	< 300	< 10	-	< 300
Ru	-	< 30	-	-
Sb	460	-	-	140
Sr	-	< 10	-	-
Si	≤ 11.000	-	< 200	< 9.000
Sm	-	-	< 1.000	-
Sn	< 75	< 50	< 2.000	< 75
Ta	< 110	< 10	< 10.000	< 110
Th	< 1.100	-	-	< 1.100
Ti	< 300	< 20	< 200	< 300
U	< 100	< 20	-	< 100
V	< 13	< 10	-	< 13
Y	-	< 5	< 200	-
Yb	-	-	< 200	-
Zn	< 1.500	< 2.000	< 2.000	< 1.500
Zr	< 340	< 20	< 200	< 340
	Fusion réductrice sous vide			
O <sub>2</sub>	250			200
N <sub>2</sub>	50			50
H <sub>2</sub>	20			10

La dureté Vickers de l'américium est de 80 Kp/mm<sup>2</sup>. A titre comparatif, la dureté de l'uranium est de 250 Kp/mm<sup>2</sup>, celle du plutonium de 110 Kp/mm<sup>2</sup>. L'étude métallographique ne révèle aucunes traces d'impuretés entre les grains de métal. La grande ductilité et l'absence d'oxydes et de nitrures confirment l'état de haute puretés de l'américium, état proche de la pureté idéale définie au chapitre 2.1. qui nous permet l'étude des propriétés thermodynamiques et de la structure cristalline.

Les analyses sont réalisées à l'Institut des Transuraniens de Karlsruhe par la méthode de distillation avec entraîneur.

Les échantillons de 5g d'oxyde sont dilués 20 fois dans l'oxyde d'uranium. Les étatonages réalisés sur des échantillons standards d'uranium restent valables quelque soit l'élément transuranien analysé. Les conditions expérimentales et les performances de la méthode sont décrites dans le tableau 3.7.II.

La teneur en oxygène, en azote et en hydrogène est déterminée par chromatographie gazeuse du mélange gazeux obtenu par fusion réductrice sous vide. Les échantillons de 30 mg du métal sont plongés dans un bain de platine en fusion (2000°C) contenu dans un creuset en graphite.

Tableau 3.7.II. Analyse par spectroscopie d'émission.

Elément	raie nm.	Donaine de concentration ppm.	Précision %
Ag	328.068	1,2-- 100	30
Al	237.841	200 - 10000	40
B	249.773	2 - 110	25
Bi	306.772	12 - 1000	20
Cd	228.802	1,2 - 1000	55
Cr	284.325	50 - 2000	35
Cu	327.396	30 - 100	60
Fe	259.947	200 - 10000	20
Mg	280.270	20 - 2000	50
Mn	279.827	30 - 1100	35
Mo	317.035	40 - 1100	35
Na	330.232	160 - 8000	20
Ni	305.082	40 - 2000	25
Pb	283.307	8 - 1000	55
Si	243.516	80 - 6000	30
Sn	317.502	4 - 1000	15
V	311.838	80 - 2000	40
Zn	330.259	200 - 10000	25

Anode de Ringsdorff RW 0009 +90 mg. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> spectrepure + 5 mg. AmO<sub>2</sub>  
 +5 mg. tampon (19,5%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 40% KCl  
 + 40% SrF<sub>2</sub> + 0,5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>)

Excitation : arc 200 V , 15 A - Preburn : 5 sec. - Exposition: 25 sec.

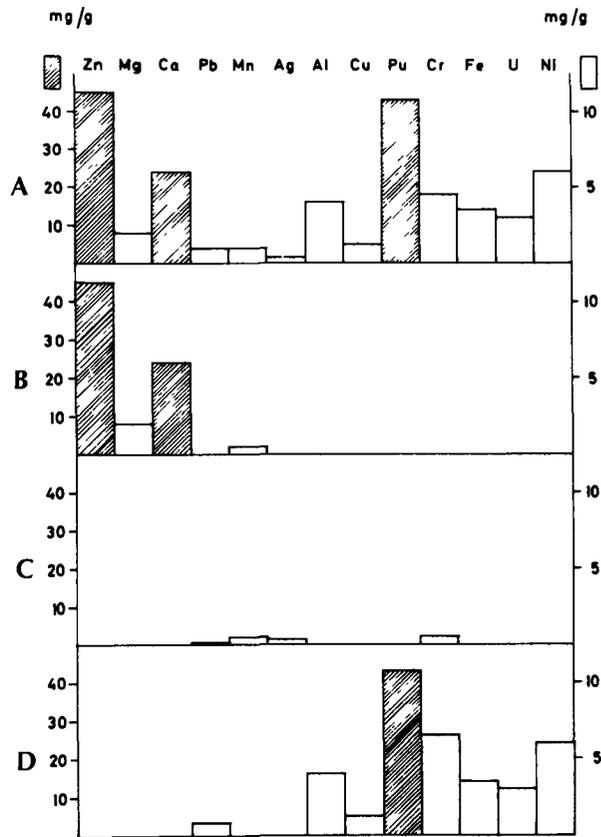


Figure 3.8.I. Comportement des impuretés contenues dans l'oxyde d'américium lors du processus métallothermique de réduction-évaporation sous vide . Les éléments sont classés de gauche à droite par ordre décroissant de leur tension de vapeur.

Les concentrations sont données en mg de l'élément par g d'américium contenu dans l'oxyde de départ.

- A. Composition de l'oxyde de départ
- B. Composition du résidu de la réduction retrouvé dans le creuset et la colonne de fractionnement
- C. Composition du métal fixé sur le condenseur
- D. Composition du métal condensé sur la petite cloche de quartz

### 3.8. Purification de l'américium lors de la métallothermie

Dans le but de prouver le caractère sélectif de la préparation de l'américium, un mélange homogène d'oxyde d'américium et d'oxyde de métaux sélectionnés a été réduit sous vide par le lanthane. Quantitativement et qualitativement, la composition du mélange a été établie en fonction des possibilités d'analyse par spectroscopie d'émission. Le tableau 3.7.II. donne les domaines de concentration pour lesquels nous disposons des courbes d'étalonnage pour chaque élément détectable. La figure 3.8.I. montre le comportement des impuretés au cours du processus. Ce comportement correspond aux prévisions établies à partir des valeurs des coefficients de volatilité relative des métaux par rapport à l'américium. Figure 2.4.I.

Les impuretés moins volatiles que l'américium restent dans le creuset et sur la colonne de fractionnement, les impuretés plus volatiles sont condensées dans la cloche de quartz. L'argent, le manganèse, le plomb et le chrome qui se sont partiellement condensés avec l'américium sont éliminés après une ultime réévaporation de l'américium. Nous disposons d'un nouveau processus efficace, simple et rapide de purification de l'américium.

- Un produit final d'une pureté de 99,9 % est obtenu à partir d'un mélange contenant 15 % d'impuretés. La préparation du mélange d'oxyde d'américium et de lanthane métallique, le pastillage, la réduction et une double sublimation de l'américium sont réalisés en 3 jours. 3 à 4 semaines sont nécessaires pour réaliser l'un des cycles de purification par voie aqueuse décrits au chapitre 3.3.
- L'exposition du personnel au rayonnement est considérablement réduite lors du processus métallurgie puisque la dose totale reçue sur les mains par les opérateurs travaillant en boîte à gants est de 1 Rem lors de la purification de 4 g d'américium métallique contre 17 Rem lors de la purification de 6 g d'oxyde d'américium par chromatographie extractive.
- La quantité de déchets radio-actifs résultant du processus métallurgique est considérablement plus faible : 100 ml de solution d'acide nitrique contenant 2 % de la quantité de métal traité contre une dizaine de litres de solution concentrée de sels minéraux et organiques contenant 10 % de la quantité d'oxyde purifié par chromatographie et précipitation.

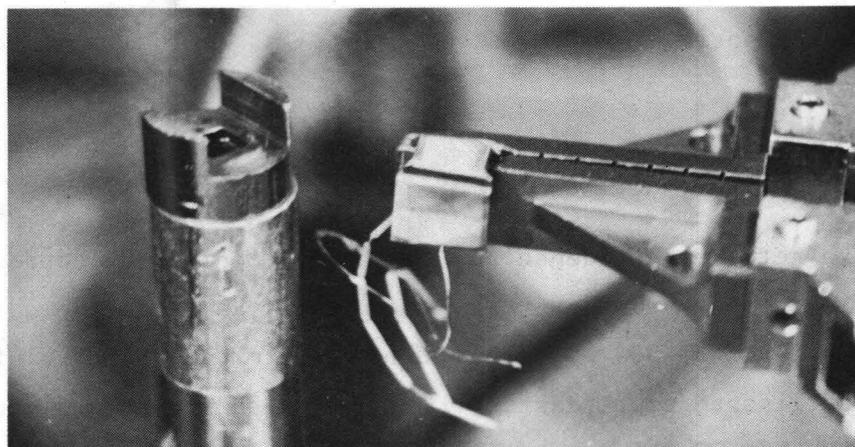
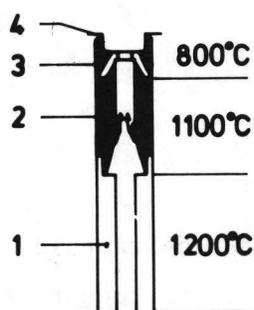


Figure 3.9.I. Appareillage pour la condensation de l'américium suivant une géométrie et une épaisseur prédéterminées

1. - colonne de fractionnement
2. - condenseur chargé
3. - support avec découpe de géométrie désirée
4. -- 200 mg d'américium condensé sur le porte-échantillon du diffractomètre à rayons x.

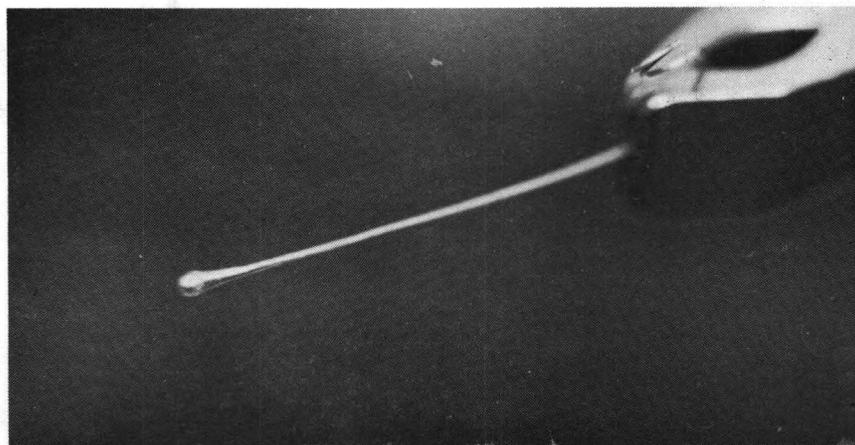
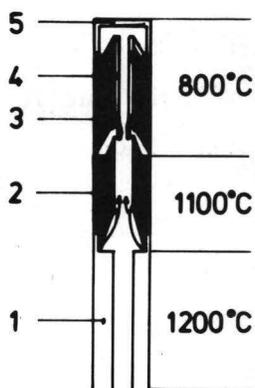


Figure 3.9.II. Condensation de l'américium sur fils de tungstène et électrode couverte de 100 mg d'américium

1. colonne de fractionnement
2. condenseur chargé
3. condenseur vierge
4. fils de tungstène
5. cloche de quartz

### 3.9. Préparation d'échantillons d'américium de formes adaptées à l'étude des propriétés physiques

#### 3.9.1. Copeaux

Le métal est condensé sur la surface conique du condenseur de tantale. Les copeaux sont extraits au grattoir à lame de carbure de tungstène. Un dépôt de 500 mg sur un cône de 10 mm de diamètre offre une épaisseur suffisante pour réaliser l'opération sans risque d'entamer le tantale. La photo 3.7.I. montre un dépôt de 9g d'américium, d'où ont été extraits les copeaux.

#### 3.9.2. Dépôt de forme et d'épaisseur prédéterminée

Une pièce cylindrique de tantale pourvue d'une découpe est placée dans le prolongement de la colonne. Une feuille de tantale ou de tungstène recouvre l'orifice.

Figure 3.9.I.

Le métal est évaporé à  $1.100^{\circ}\text{C}$  et condensé sur le support à  $800^{\circ}\text{C}$ .

La photo 3.9.I. montre une couche de 200 mg d'américium déposée sur le porte-échantillon en tantale de la chambre haute température d'un diffractomètre à rayons X.

#### 3.9.3. Dépôts sur fils de tantale ou de tungstène

Des fils de tantale ou de tungstène sont disposés dans le flux de vapeur comme indiqué sur la figure 3.9.II. L'opération est répétée jusqu'à ce que le dépôt d'américium ait atteint le poids désiré.

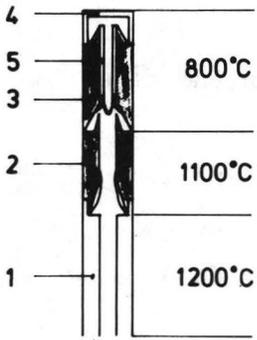
5 électrodes constituées de fils de tungstène de 0,4 mm de diamètre ont été recouvertes par 100 mg d'américium. Ces électrodes sont préparées pour réaliser une étude chronopotentiométrique et chronoampérométrique du couple  $\text{Am}^{+3}$  dans les sels fondus (141) (142).

Photo 3.9.II., Figure 3.9.II.

Une fine couche d'américium de 100 à 300 ug a été condensée sur des fils de tantale de 0,02 mm de diamètre. Figure 3.9.III.

Scellés sous argon ou sous vide dans des capillaires de quartz, ces échantillons servent à l'étude de la structure du métal par diffractométrie aux rayons X.

Figure 3.9.III.



Condensation de 100 à 200 mg d'américium sur fils de tantale de 0,02 mm de diamètre et capillaire de quartz scellé sous argon

1. colonne de fractionnement
2. condenseur chargé
3. condenseur vierge
4. cloche de quartz
5. fils de tantale de 0,02 mm de diamètre

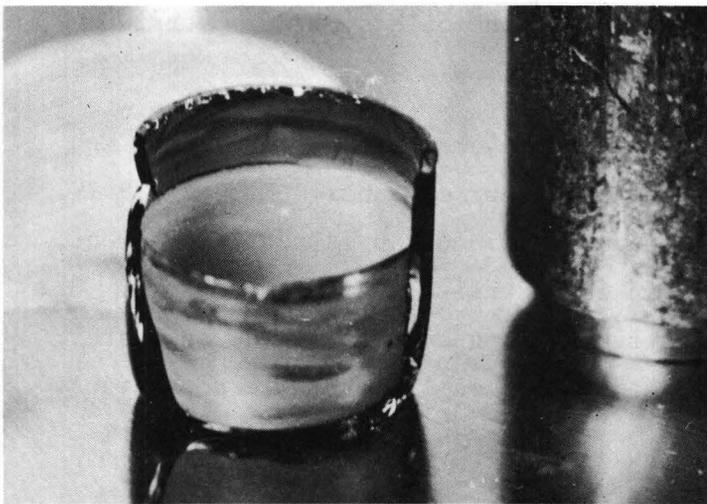


Photo 3.9. IV. Condensation d'une couche homogène de métal sur un dôme de quartz.

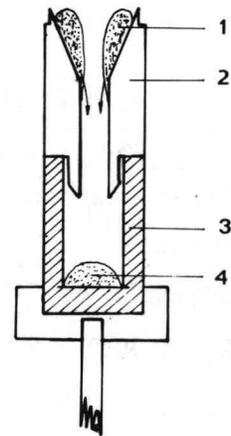
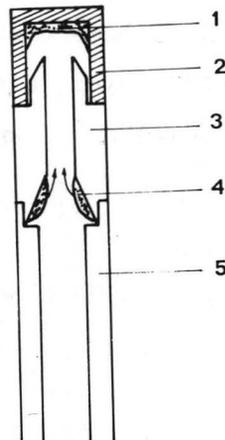
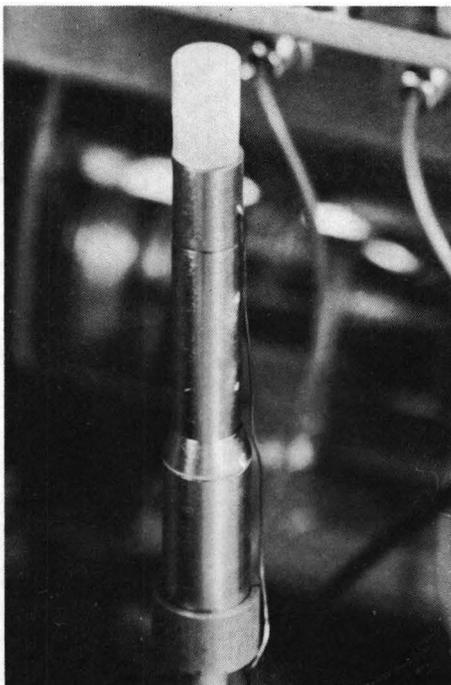


Figure 3.9.IV. Lingotage par fusion sous argon.

1. Américium.
2. Condenseur.
3. Moule.
4. Américium coule.



- 1..Américium condensé .
2. Moule.
3. Condenseur en tantale.
4. Américium.
5. Colonne de fractionnement.

Figure 3.9.V. Condensation en forme de lingot dans un moule en céramique.

#### 3.9.4. Préparation de feuilles d'américium

L'américium se condense sur une petite cloche de quartz en une fine couche homogène qui se détache facilement de son support.

Photo 3.9.IV. Découpée au moyen de ciseaux, elle donne des petites feuilles d'américium. La pureté des feuilles est peu reproductible. La concentration en oxygène varie de 250 à 2000 ppm (réaction de Am avec le quartz).

#### 3.9.5. Lingotage par fusion sous argon dans un moule d'oxyde d'yttrium

Le condenseur chargé de la quantité désirée d'américium est renversé sur le moule d'oxyde d'yttrium et son inducteur en tantale. Figure.3.9.IV. L'ensemble est chauffé pendant 2 minutes à 1250°C. Après refroidissement, le moule est brisé et une pastille en est extraite. La surface est incrustée de fragments d'oxyde d'yttrium. La teneur en oxygène augmente de 250 ppm dans le métal sublimé à 0,5 % dans le lingot coulé sous argon.

#### 3.9.6. Lingotage par condensation dans un moule d'oxyde d'yttrium

La cloche de quartz placée au sommet de la colonne est remplacée par un moule en céramique.

Le métal sublimé à 1100°C se condense dans le fond du moule.

Figure 3.9.V., Photo 3.9.VI.

Après avoir été cassé, le moule libère une pastille de métal.

L'analyse des surfaces en contact avec le moule n'a pas révélé d'attaque de l'oxyde d'yttrium par l'américium.

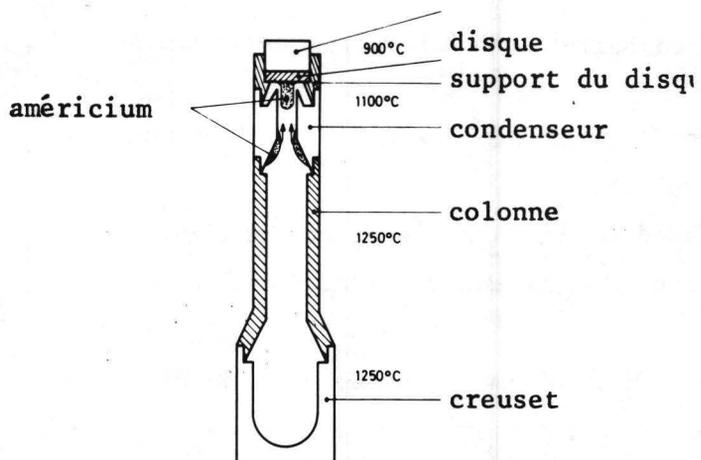


Figure 3.9.VI. Appareillage pour la condensation de l'américium en forme de barre.

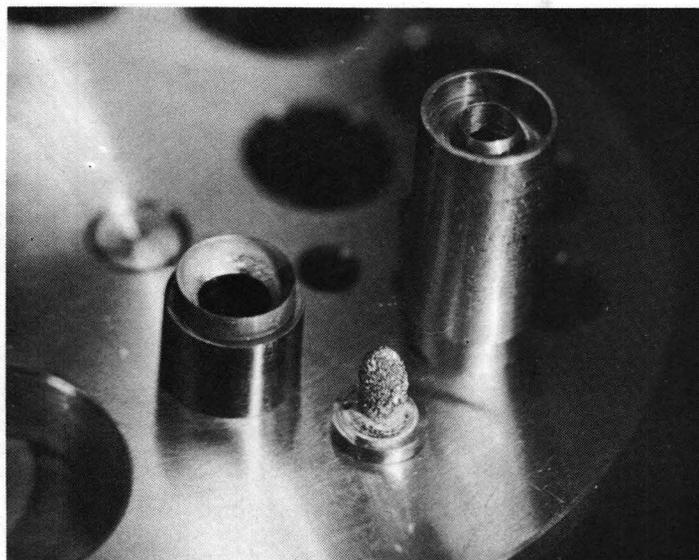
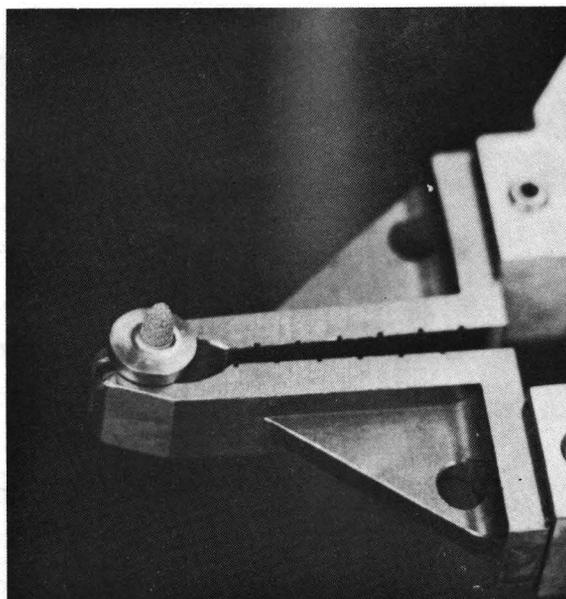


Photo 3.9.VIII. 2 g d'américium condensé sous forme de barreau de 6 mm de diamètre.

Photo 3.9.VII. 200 mg d'américium condensé sous forme de barreau de 4 mm de diamètre.



### 3.9.7. Condensation de l'américium en barreaux de diamètres déterminés

Le métal est condensé sur un disque de tantale placé à 0,5 mm du sommet de la cheminée du condenseur, Figure 3.9.VI.

Le dépôt grandit en forme de barreau dans la cheminée du condenseur.

Le diamètre du barreau de métal est de 0,1 mm inférieur au diamètre de la cheminée.

La photo 3.9.VII montre un dépôt de 600 mg d'américium de 4 mm de diamètre.

La photo 3.9.VIII montre un barreau de 2 g d'américium de 6 mm de diamètre.

Le support de tantale est fixé sur le mandrin d'un tour et le barreau est sectionné au ras du tantale grâce à un outil tranchant en carbure de tungstène par simple pression mécanique. Cette technique présente l'avantage de produire des barreaux à partir de la phase vapeur en réduisant au maximum le contact avec d'autres matériaux. Les risques de contamination du produit final sont réduits au maximum.

### 3.9.8. Stockage et emballage pour le transport

Les échantillons, placés dans un récipient de quartz ou de tantale, sont scellés sous argon dans un tube de verre. Le verre est soudé à l'arc sous argon entre une électrode de graphite et une électrode de tungstène.

Pour le transport à longue distance, les tubes de verre scellés sont introduits dans des tubes d'acier inoxydable étanches de 0,2 mm d'épaisseur dont l'extrémité est fermée par soudure à l'argon arc. Figure 3.9.VII.

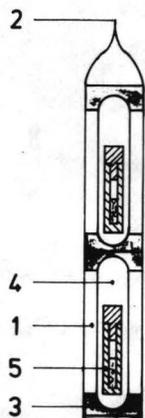


Figure 3.9.VII. Transport des échantillons d'américium métallique

1. Tube en acier inoxydable soudé sous argon.
2. Joint soude a l'argon-arc.
3. Bouchon en tefflon.
4. Empoule de verre scellée sous argon
5. Récipient en tantale

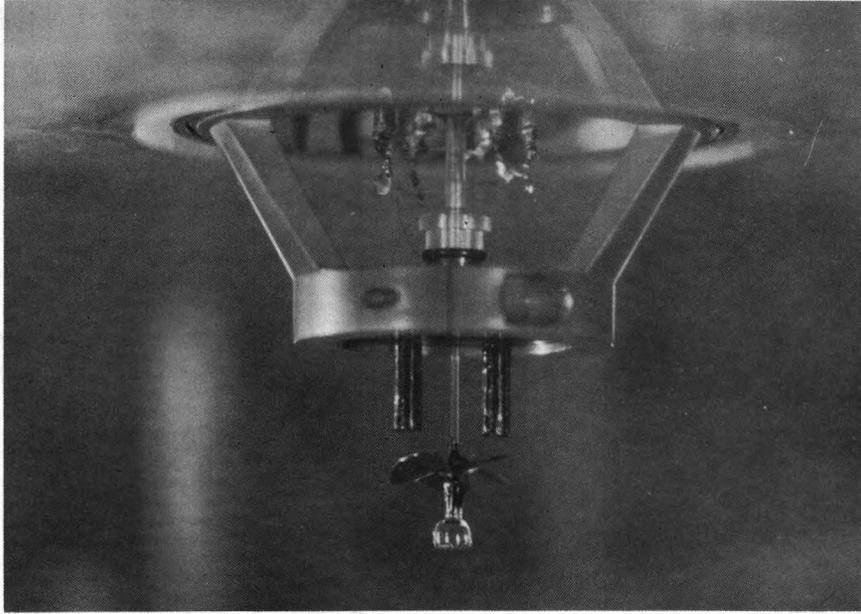


Photo 4.II.

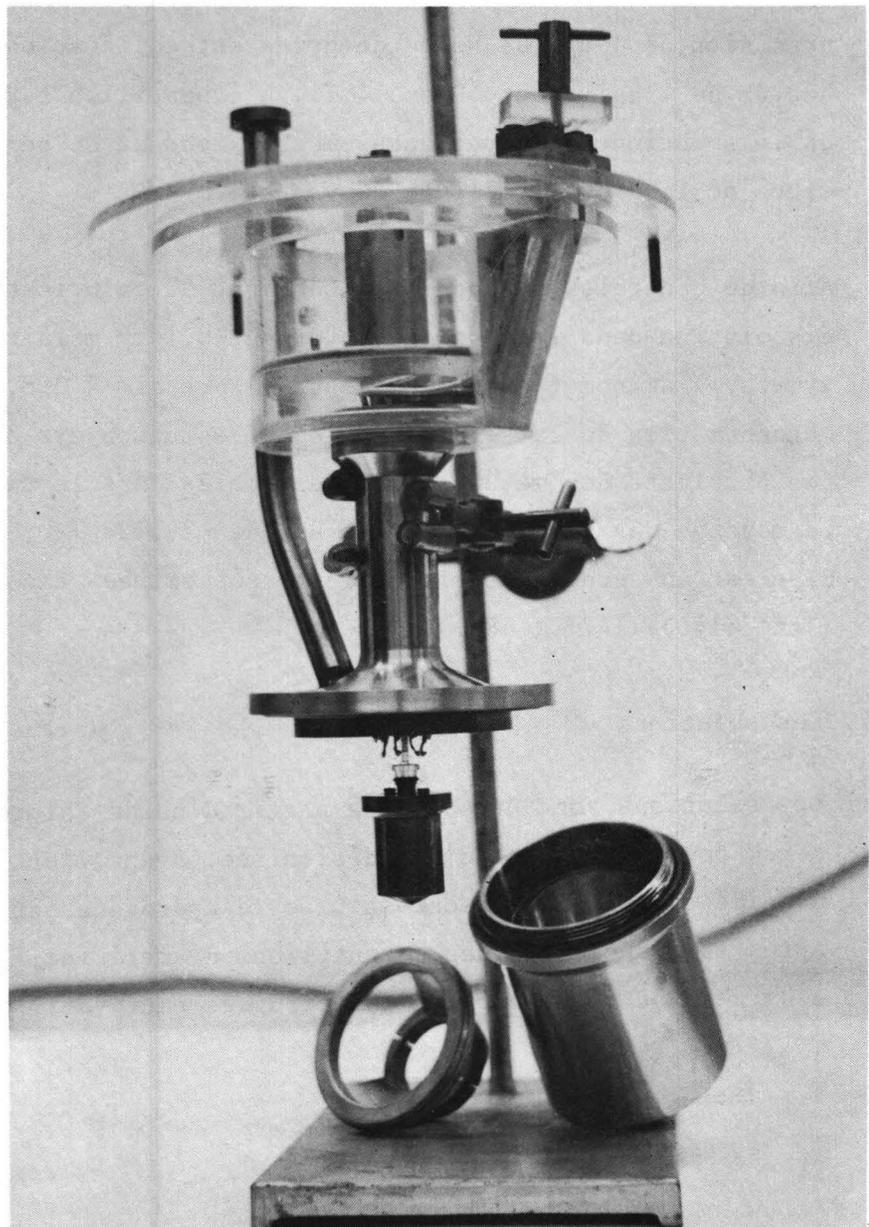


Photo 4.III.

#### 4. NOUVELLE DETERMINATION DE LA CHALEUR DE DISSOLUTION DE L'AMERICIUM METALLIQUE

##### 4.1. Le calorimètre

Le calorimètre est représenté sur la photo 4.I. (143) (144). La cellule de tantale a une capacité de 8,5 ml. Les résistances de calibration et les thermistances sont insérées dans deux senseurs à très faibles parois qui plongent dans la solution et permettent une détection rapide des variations de température. Photo 4.II.

Un agitateur constitué d'une hélice de platine fixée sur une tige de quartz assure une homogénéisation constante de la solution. La cellule est suspendue par une tige de nylon dans une chambre à vide qui plonge dans un thermostat de haute stabilité thermique ( $10^{-30}$ C). Photo 4.III.

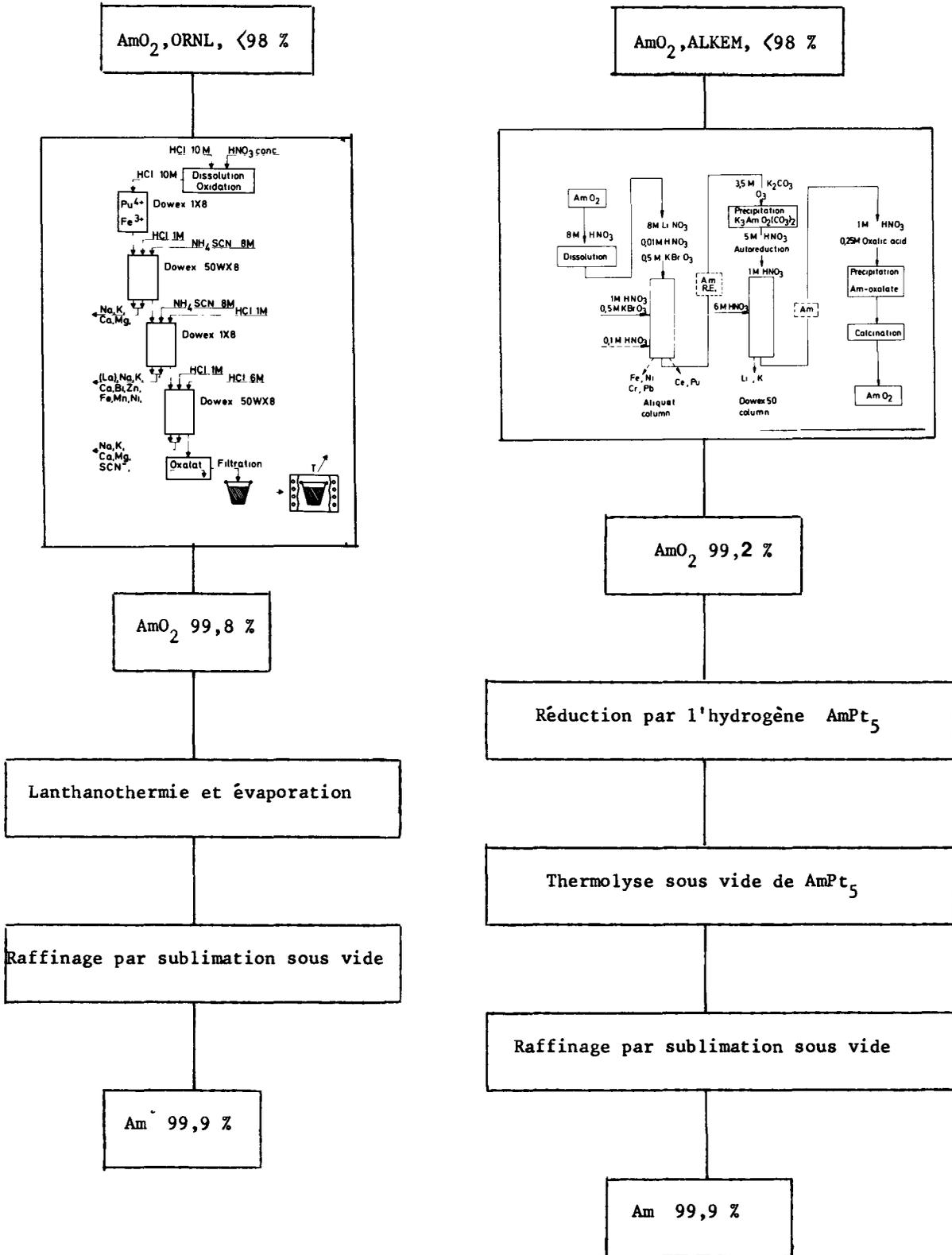
Les échantillons de l'ordre du mg de métal sont scellés sous argon dans un ballon en pyrex, le poids des échantillons est déterminé avec une précision de 1 ug. Le bulbe de pyrex est collé au bout de la tige de quartz de l'agitateur. Photo 4.II. L'échantillon est libéré au sein de la solution acide par écrasement du fond du bulbe de pyrex sur un ergot situé au fond de la cellule de tantale.

Afin de contrôler le bon fonctionnement du calorimètre, la chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique 0,1 mg molaire du tris (hydroxymethyl) aminomethane a été mesurée sous air à  $298,15 \pm 0,05$  K. La concentration de la solution après dissolution est de 1 g par litre. Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau 4.I. La moyenne des valeurs obtenues est de  $-29,724 \pm 0,030$  kJ mole<sup>-1</sup>. Elle est en accord avec les valeurs déterminées dans d'autres laboratoires. (145) (146) (147) (148).

##### 4.2. Les solutions

Les solutions sont préparées à partir d'acide chlorhydrique concentré Merck pour analyse et d'eau désionisée. Avant l'utilisation, les solutions d'acide chlorhydrique sont saturées d'hydrogène par barbotage et titrées. Après la dissolution des échantillons d'américium, les solutions sont examinées au microscope et centrifugées pour vérifier l'absence de résidu.

Tableau 4.II. Préparation des échantillons d'américium métallique par deux méthodes différentes



### 4.3. Les échantillons

Les mesures ont été réalisées sur deux types d'échantillons d'américium métallique préparés suivant des voies totalement différentes et à partir d'oxyde d'américium d'origine différente (ORNL [USA] et ALKEM [Allemagne fédérale]).

Les échantillons I ont été préparés par lanthanothermie de l'oxyde d'américium acheté aux USA (ORNL) et purifié par chromatographie sur résine ionique. Tableau 4.II.

Les échantillons II ont été préparés par thermolyse sous vide du composé intermétallique  $AmPt_5$  obtenu par réduction sous courant d'hydrogène d'un mélange de noir de platine et d'oxyde d'américium acheté en Allemagne fédérale (ALKEM) et purifié par précipitation du complexe de carbonate d'américium V par l'ozone et par chromatographie extractive sur colonne d'amine quaternaire.

Le métal sublimé 5 fois est extrait du condenseur de tantale sous forme de copeaux de quelques milligrammes. Les analyses et les caractéristiques des échantillons ont été exposées au chapitre 3.2.

Les chaleurs de dissolution ont été mesurées 15 jours après la préparation du métal. La teneur en neptunium 237, produit de décroissance de l'américium 241 ne dépasse pas 60 ppm.

Un échantillonnage de copeaux dont la pureté est estimée à 99,9 %, est introduit dans une série de capillaires et analysé par diffraction des rayons X. Tous les échantillons sont monophasés et de structure double hexagonale compacte qui est la forme stable à la température ordinaire. Les résultats sont donc bien des valeurs thermodynamiques se rapportant à l'état standard.

No. des essais	Poids des échantillons mg	Chaleur dégagée J	kJ mole <sup>-1</sup>	
1	8,486	2,0837	-29,744	moyenne
2	8,522	2,0925	-29,744	-29,724
3	8,490	2,0827	-29,728	+ 0,030
4	8,521	2,0883	-29,685	
5	8,509	2,0874	-29,719	

Tableau 4.I. Chaleur de dissolution du tris (hydroxyméthyl) aminométhane à  $298,15 \pm 0,05^\circ K$ .

Concentration en HCl mole.l <sup>-1</sup>	Type de l'échantillon	Poids de l'échantillon mg	Concentration de la solution en Am <sup>2+</sup> mole. l <sup>-1</sup>	Effet calorifique J	$\Delta H_{\text{dissol}}$ kJ. mole <sup>-1</sup>	moyenne kJ. mole <sup>-1</sup>
	I	1,099	5,363	1,5322	- 616,3	
	I	0,667	3,231	1,6852	- 615,7	- 615,6
	I	1,926	9,399	4,8988	- 615,2	I 0,7
1,00	I	1,102	5,378	2,8043	- 615,4	
+ 0,01	II	0,711	3,470	1,8136	- 616,9	
	II	0,704	3,435	1,7956	- 616,9	- 616,6
	II	0,709	3,463	1,8103	- 617,1	I 1,0
	II	1,196	5,837	3,0445	- 615,7	
	I	2,098	10,240	5,3446	- 616,0	- 615,1
1,50	I	1,066	3,202	2,7077	- 614,2	
+ 0,01	II	1,073	5,236	2,7189	- 612,2	- 613,1
	II	1,172	5,722	2,9775	- 613,5	
6,00	II	0,860	4,197	2,1803	- 612,5	+ 1,4
+ 0,05	II	1,615	7,882	4,1052	- 614,1	

Tableau 4.III. Chaleurs de dissolution de l'américium à 298,15 + 0,05 K.

#### 4.4. Résultats

Les résultats des mesures de la chaleur de dissolution de l'américium métallique sont représentés dans le tableau 4.III.

La réaction de dissolution de l'américium dans l'acide chlorhydrique se formule



a = 2.000      b/a = 54,41    dans HCl 1 M

a = 3.000      b/a = 35,86    dans HCl 1,5M

a = 12.000     b/a = 8,16     dans HCl 6 M

La concentration en américium après dissolution est inférieure à  $10^{-3}$  mole par litre. Les solutions peuvent être considérées comme infiniment diluées.

La moyenne des valeurs des mesures effectuées sur les deux types d'échantillons dans l'acide chlorhydrique 1 molaire est de  $-616,1 \pm 0,8 \text{ kJ mole}^{-1}$ . La chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique 1,5 molaire calculée par interpolation linéaire entre les valeurs obtenues dans l'acide 1 molaire et l'acide 6 molaire est de  $615,8 \text{ kJ mole}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec les 2 mesures effectuées dans l'acide chlorhydrique 1,5 molaire. La moyenne calculée entre ces trois valeurs  $615,4 \pm 0,8 \text{ kJ mole}$  est choisie comme valeur la plus probable de la chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique 1,5 molaire. La chaleur de formation de l'ion trivalent hydraté d'américium  $\text{Am}^{3+}(\text{aq})$  est obtenue par extrapolation linéaire à concentration nulle en acide chlorhydrique entre toutes les valeurs expérimentales. Nous obtenons  $\Delta H_f^0 \text{ Am}^{3+}(\text{aq}) = -616,7 \pm 1,2 \text{ kJ mole}^{-1}$ .

Cette nouvelle détermination est de 10 % inférieure aux valeurs mesurées antérieurement.

Elle confirme les présomptions émises par Morss (148) et est particulièrement bien en accord avec les prédictions de Nugent basées sur l'étude des corrélations existant entre les propriétés et les grandeurs thermodynamiques des actinides et des lanthanides exposée au chapitre I.

## 5. CONCLUSION

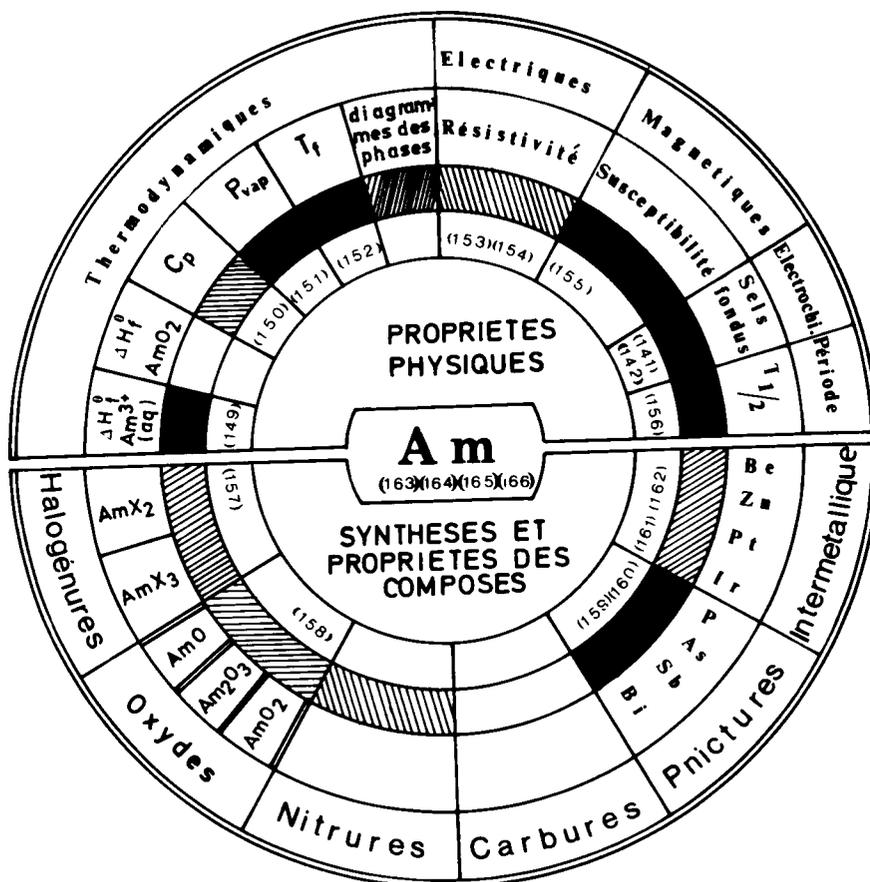
L'équipement d'un laboratoire a été conçu et réalisé pour permettre la préparation et le raffinage des actinides à l'état métallique. Le laboratoire contient :

- Une chaîne de boîtes-à-gants pour la purification des oxydes par voie chimique.
- Une boîte-à-gants avec une enceinte de travail sous argon pour préparer, raffiner et manipuler les métaux.

Plusieurs gammes d'américium métallique ont été préparés dans un état de pureté encore jamais atteint qui permet d'entreprendre l'étude des propriétés thermodynamiques et des propriétés liées à la structure cristallographique. L'américium métallique est préparé par réduction sous vide de l'oxyde par le lanthane. Le compactage du mélange de réactifs soigneusement mélangés et broyés permet d'atteindre un rendement moyen supérieur à 95 %.

Tableau 5.I. Travaux de recherche sur l'américium préparé à l'Institut des Transuraniens.

Travaux publiés:   
 Travaux en cours:   
 Travaux en projet:



Une nouvelle méthode de préparation des métaux des transplutoniens de grande pureté a été mise au point et testée lors de la préparation d'américium à l'échelle du gramme. L'oxyde est réduit sous un courant d'hydrogène très pur en présence de poudre de métal du sous groupe VIII. Le métal pur est obtenu par thermolyse sous vide du composé intermétallique formé.

La technique de raffinage par évaporation et condensation sélective sous vide a été appliquée pour la première fois à la préparation des métaux des actinides. Les quantités d'impuretés métalliques contenues dans le métal raffiné par évaporation sous vide sont inférieures aux limites de détection des méthodes actuelles d'analyse quelle que soit la pureté du produit de départ.

La grande sélectivité de la méthode de préparation permet d'envisager son application à la récupération et à la séparation des actinides dans les déchets radioactifs et dans les combustibles irradiés. Très pur et très réactionnel, le métal est la substance de départ idéale pour préparer les composés d'américium par synthèse directe. Le tableau 5.I. donne le résumé des travaux de synthèse en cours.

Les échantillons de métal préparés par les techniques mises au point dans ce travail ont permis l'étude de quelques propriétés de l'américium à l'état cristallin. Les recherches en cours sont résumées dans le tableau 5.I. Une nouvelle détermination calorimétrique de la chaleur de dissolution de l'américium dans l'acide chlorhydrique a permis de calculer la chaleur de formation de l'ion trivalent hydraté. La nouvelle valeur de  $-616,7 \text{ K.J mole}^{-1}$  est en accord avec la valeur approximative de Morss (1969) et avec les corrélations de Nugent et Al (1973).

L'intérêt qu'elle présente l'étude des propriétés électriques et magnétiques de l'américium métallique pour avoir accès aux caractéristiques électroniques fondamentales nécessite la préparation d'échantillons monocristallins de grande perfection et de haut degré de pureté (pureté 99,99 %). Le raffinage par évaporation sélective dans l'ultraviolet et par électrotransport en phase solide sont les techniques les plus adéquates. Le programme de recherche actuel est orienté dans cette

## References

- (1) E.F. Westrum, L. Eyring, The Preparation and Some Properties of Americium Metal, J. Am. Chem. Soc., 73, 3396, (1951).
- (2) H. R. Lohr, B.B. Cunningham, Heat of Reaction of Americium Metal with 1.5 M Hydrochloric Acid and a Note on the Heat of Formation of  $\text{La}^{3+}(\text{aq})$  and  $\text{Pr}^{3+}(\text{aq})$ . J. Am. Chem. Soc., 73, 2025, (1951).
- (3) P. Graf, B.B. Cunningham, C.H. Dauben, J.C. Wallmann, D.H. Templeton H. Ruben, Crystal Structure und Magnetic susceptibility of Americium Metal, J. Am. Chem. Soc., 78, 2340, (1956).
- (4) D.B. McWhan, Crystal Structure and Physical Properties of Americium Metal, U.C.R.L. 9695, (1961).
- (5) D.B. McWhan, B.B. Cunningham, J.C. Wallmann, Crystal Structure, Thermal expansion and Melting Point of Americium Metal, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1025, (1962).
- (6) K. W. Johnson, J.A. Leary, A.N. Morgan, Preparation of Np 237 and Am 241 Metal on the Multigram Scale, LA 2992, (1964).
- (7) W.Z. Wade, T. Wolf, Preparation of Macro-Amounts of Pure Americium Metal, U.C.R.L. 14513, (1966).
- (8) W.Z. Wade, T. Wolf, Preparation and Some Properties of Americium Metal, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2577, (1967).
- (9) D.R. Stephens, H.D. Stromberg, E.M. Lilley, Phase Diagram, Compressibility and Resistance of Americium as a Function of Pressure, J. Phys. Chem. Solids, 29, 815, (1968).
- (10) S.C. Carniglia, B.B. Cunningham, The Vapor Pressure of Americium Metal, J. Am. Chem. Soc., 77, 1502, (1955).
- (11) J.L. Ryan, Evidence for Error in the Published Heats of Formation of Am (aq) and  $\text{AmCl}_3\text{c}$ , Private Communication, (1972).
- (12) L. R. Morss, Ph.D. Thesis, Crystallography and Thermochemistry of Some Chlorocomplex Compounds of the Lanthanide and Actinide Elements, U.C.R.L. 18951, (1969).
- (13) L.J. Nugent, J.L. Burnett, L.R. Morss, Correlation of some Thermodynamic Properties of the Lanthanide and Actinide Metals, J. Chem. Therm. 5, 4750, (1973).
- (14) A.E. van Arkel, Reinste Metalle, XVII International Kongress für reine und angewandte Chemie, München, August 1959, Verlag Chemie Weinheim, 1, 217, (1959).
- (15) B. Tangarinoff, Nouveaux métaux et matériaux, SRBI, 910, 428 (1966).
- (16) A.E. van Arkel, Reine Metalle, Julius Springer Verlag, Berlin (1939).

- (17) H.W. Keller, R.P. Ericson, C. Hach, U.S. Atomic Energy Commission Publ., (1945).
- (18) F.H. Spedding, H.A. Wilhem, W.H. Keller, A.H. Daane, Production of Pure Rare Earth Metals, Ind. Eng. Chem., 44, 553, (1952).
- (19) F.H. Spedding, A.H. Daane, The Preparation of Rare Earth Metals, J. Chem. Soc., 74, 2783, (1952).
- (20) A.H. Daane, F.H. Spedding, Preparation of Yttrium and Some Heavy Rare Earth Metals, J. Electrochem. Soc., 100, 442, (1953).
- (21) F.H. Spedding, A.H. Daane, The Rare Earths, John Wiley and Sons, New York, (1961).
- (22) H.J. Nolting, C.R. Simmons, J.J. Klingenberg, Preparation and Properties of High Purity Yttrium Metal, J. inorg. and Nucl. Chem., 14, 208, (1950).
- (23) C.E. Haberman, A.H. Daane, P.E. Palmer, Improved Methods for the Preparation of the Rare Earth Metals, Trans. of Met. Soc. of Aime, 233, 10381, (1965).
- (24) L. Eyring, B.B. Cunningham, Preparation of Pure Rare Earth for Chemical and Nuclear Work, U.C.R.L. 264, (1948).
- (25) F.H. Spedding, W.J. McGinnis, Preparation of Rare Earth Metals, I.S.C., 149, (1951).
- (26) F.H. Spedding, A.H. Daane, The Rare Earth Metals, Metall Review, 5, 297, (1960).
- (27) O.N. Carlson, F.A. Schmidt, F.H. Spedding, Preparation of the Yttrium Metal by Reduction of Yttrium Trichloride with calcium, I.S.C. 744, (1956).
- (28) F. Trombe, les métaux des Terres rares, Revue de métallurgie, 1, 1-36, (1956).
- (29) F.H. Spedding, A.H. Daane, Production of Rare Earth Metals in Quantity Allows Testing of Physical Properties, J. of Metals, 6, 504, (1954).
- (30) S. Fried, E.F. Westrum, H.L. Baumbach, P.L. Kirk, The microscale Preparation and Micrometallurgy of Plutonium Metal, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 182, (1958).
- (31) W.V. Conner, Preparation of Isotopically pure Plutonium 241 Metal, RFP 1007, (1967).
- (32) J.A. Mowat, W.D. Yuille, The Laboratory Preparation of Actinide Elements on the 50 g Scale, J. Less. Comm. Metals, 2, 295, (1964).

- (33) W.V. Conner, D.L. Baaso, S.G. Proctor, A Double Crucible System for one Gram Scale Plutonium Reductions, Transactions of the Metall. Society of Aime, 245, 1983, (1969).
- (34) W.V. Conner, Preparation of Americium Metal using a Bomb Reduction Technique, J. Less Common Metals, 34, 301, (1974).
- (35) D.A. Orth, Plutonium Metal from Trifluoride, Ind. Eng. 2, 121, (1963).
- (36) O.N. Carlson, J.A. Haefling, F.A. Schmidt, F.H. Spedding, Preparation and refining of Yttrium Metal by YMg Alloy Process, J. Electr. Soc., 107, 540, (1960).
- (37) O. Winkler, R. Bakish, Vacuum Metallurgy, Elsevier Publishing Company, London, (1971).
- (38) A.V. Seyboldt, J.E. Borke, Procedures in Experimental Metallurgy John Wiley, New York, (1953).
  
- (39) D.B. Me Whan, J.C. Wallmann, B.B. Cunningham, L.B. Asprey, Preparation and Crystal Structure of Americium Metal
- (40) E.F. Westrum, L.R. Eyring, The Preparation and Properties of Americium Metal, J.Am. Chem. Soc., 73, 3396, (1951).
- (41) B.B. Cunningham, J.C. Wallmann, Crystal Structure and melting point of curium Metal, J. Inorg, Nucl. Chem., 26, 271, (1964).
- (42) J.R. Peterson, J.A. Fahey, R.D. Baybarz, the Preparation and Some Properties of Berkelium Metal, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3345, (1971).
- (43) J.B. Knighton, R.K. Steunenberg, Distribution of Transuranium Elements between Magnesium Chloride and Zinc-magnesium Alloy, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1457, (1965).
- (44) J.B. Knighton, R.K. Steunenberg, Preparation of Metals by Magnesium Zinc Reduction, A.N.L. 5057, (1965).
- (45) W.Z. Wade, T.Wolf, The Production of Plutonium Metal by Direct Reduction of the oxide, UCRL 50403, (1968).
- (46) W.Z. Wade, T.Wolf, Preparation of Massive Plutonium Metal Directly from its oxides, Journal of Nuclear Science and Technology, 6, 402, (1969).
- (47) R.E. Felt, A Pyrochemical Process for the Reduction of Plutonium Dioxide to Metal, A.R.H. 1198, (1969).
- (48) J.D. Eubanks, M.C. Thompson, Preparation of Curium Metal, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, 187, (1969).

- (49) A.H. Daane, D.H. Dennison, F.H. Spedding, The Preparation of Samarium and Ytterbium Metals, J.Am. Chem. Soc., 75, 2272, (1953).
- (50) F.H. Spedding, J.J. Hanak, A.H. Daane, The Preparation and Properties of Europium, Trans. Aime, 212, 379, (1958).
- (51) F.H. Spedding, B.J. Beaudry, S.S. Croat, P.E. Palmer, The Preparation and Properties of Ultra pure Metals, Colloque international des Terres Rares, Paris, (1969).
- (52) T.T. Campbell, F.E. Block, Europium and Samarium Reduction, J. Metals, 11, 744, (1959).
- (53) M. Noe, S.R. Peterson, A paraitre, communication privée.
- (54) E. Meckelburg, Die Reindarstellung von Europium und Samarium, Metall, 15, 778, (1961).
- (55) R. Lesser, E.E. Erben, Europium und Europium Legierungen, Metall, 15, 30, (1961).
- (56) C.H. La Blanchetais, G. Chavelton, Etude sur les conditions de purification du samarium et de l'euporium métallique, Compte Rendu, 254, 2785, (1962).
- (57) G.G. Gveleziani, S.M. Bezarasvili, Lanthanothermie et cerothermie de l'oxyde d'euporium, Bul. acad. des sciences de Georgie SSR, 39, 669, (1965).
- (58) G.G. Gvelesiani, A.M. Nadiradze, , Thermodynamique de la lanthanothermie et de la cerothermie de l'oxyde d'ytterbium, Bul. acad. des sciences de Georgie SSR, 40, 407, (1965).
- (59) G.G. Gvelesiani, Lanthanothermie et cerothermie de l'oxyde de thulium, Bul. acad. des Sciences de Georgie SSR, 42, 427, (1966).
- (60) E.H. Kobisk, Review of Isotopes Target Program, ORNL, 3829, (1965).
- (61) E.H. Kobisk, W.B. Grisham, Application of the Reduction-Distillation Method for Preparing high-Purity Rare Earth Isotope Metals, Proceeding of the Seventh Rare Earth Conference Coronado, Vol. 1, 459, (1968).
- (62) G. Schiffmacher, G. Male, F. Trombe, Préparation des Métaux des Terres Rares par Réduction Métallothermique de leurs Oxydes, Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique n.180, les Eléments des Terres Rares, Paris Grenoble (1969). Edition du centre national de la Recherche Scientifique Paris, I, 89, (1970).
- (63) L. Westgaard, S. Bjornholm, Self Supporting Metal Foils Prepared from the oxides of the Separated Isotopes of Rare Earth Elements, Nuclear Instruments and Methods, 42, 77, (1966).
- (64) H.L. Aidair, Levitation-Melting and Americium Reduction Techniques for Preparation of Thorium-Americium Alloys, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1173, (1970).

- (65) R.D. Baybarz, H.L. Adair, Preparation of High Temperature form of Curium Metal, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3127, (1972).
- (66) B.G. Haire, R.D. Baybarz, Cristal Structure and Melting Point of Californium Metal, *J. inorg. nucl. Chem.*, 36, 1295, (1974).
- (67) E. Eastman, B. Fontana, C. Thurmond, W. Wilmarth, The Preparation of Cerium by Electrolysis of Molten Salts, AEC TID 5212, (1955).
- (68) E. Morrice, C. Wyche, T.A. Henrie, Electrowinning Molten Lanthanum from Lanthanum Oxide, *Bur. Mines Rept. of Inv.*, 6075, (1965).
- (69) E. Morrice, E.S. Shedd, T.A. Henrie, Direct Electrolysis of Rare Earth Oxides to Metals and Alloys in Fluoride Melts, *Bur. Mines Rept of Inv.* 7146, (1968).
- (70) T.A. Henrie, Electrowinning Rare Earth and Uranium Metals from their Oxides, *J. Metals*, 16, 978, (1965).
- (71) F.H. Spedding, A.H. Daane, *The Rare Earth*, 131, John Wiley, (1961).
- (72) F. Trombe, F. Mahn, Preparation electrolytique et dissociation thermique des alliages Mg-Cd-Pr, Mg-Cd-Sm, Mg-Cd-Y, *Compt. rendu.*, 220, 778, (1945).
- (73) E. Morrice, S.E. Murphy, M.M. Wong, Preparation of Rare Earth and Yttrium Metals by Electrodeposition and Vacuum Distillation of alloys, *Seventh Rare Earth Research conference*, Vol. 1, Coronado, Conf. 681020, (1968).
- (74) F.H. Spedding, B.J. Beaudry, J.J. Croat, P.E. Palmer, *The Properties, Preparation and Handling of Pure Rare Earth Metals*, *Materials Technology*, Conf. on Materials Technology, San Antonio (1968).
- (75) I. Langmuir, The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption, *Physical Review*, 8, 149, (1916).  
W.J. Kroll, Melting and Evaporating Metals in a Vacuum *Transaction of the electro chemical Society*, 87, 571, (1946).
- (76) A.J. Martin, Vacuum Distillation of Metals, *Metal Industry*, 88, 473, (1956).
- (77) S. Richter, Beiträge zur Theorie der destillativen Feinreinigung von Metallen, *Freiberger Forsch. H.B.*, 102, (1965).
- (78) M. Onillon, M. Olette, Evaporation sous vide d'une Solution Binaire liquide et grandeurs thermodynamiques, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 6, 245, (1969).
- (79) I.I. Betcherman, L.M. Pidgeon, The Physical Nature of Solid Condensates Produced in the Distillation of Volatile Metals, *The Canadian Mining and Metallurgical*, 730, (1951).
- (80) V. Ivanov, I.I. Papirov, G.F. Tikhinskiy, V.M. Amamenko, Production of Pure and Ultrapure Metals by vacuum Distillation, *Izdatel'stava Metallurgiya*, (1965), UCRL 10036, (1966).

- (81) F.H. Spedding, A.H. Daane, The Rare Earth Metals, Met. Rev., 5, 297, (1966).
- (82) A.H. Daane, C.E. Haberman, D.H. Dennison, Distillation of rare Earth Metals, Proc. Conf. Rare Earth, (1961).
- (83) C.E. Haberman, A.H. Daane, P.E. Palmer, Improved Methods for the Preparation of the Rare Earth Metals, Transaction of the Metallurgical Society of Aime, 233, 1038, (1965).
- (84) K.A. Gschneider, I.S., 1195, (1965).
- (85) F. Trombe, G. Malé, Séparation des métaux des terres rares et du Fe par distillation au four à bombardement électronique, C.R. acad. des Sciences Paris, 264, 199, (1967).
- (86) F. Trombe, G. Malé, Séparation et purification des métaux des terres rares par distillation sous vide, Rev. Int. des hautes tempér. et réfract., 5, 287, (1968).
- (87) F. Trombe, G. Malé, Distillation des métaux des terres rares, Seventh Rare Earth Research Conference, Coronado, Vol 1, (1968).
- (88) D. Geiselman, The Metallurgy of scandium, J. of the Less Common Metals, 4, 362, (1962).
- (89) G. Busch, E. Kaldis, J. Muheim, R. Bischof, The Purification of Europium, J. Less Common Metals, 24, 453, (1971).
- (90) G.H. La Blanchetais, Etude sur les conditions de purification du Samarium et de l'Europium métallique, C.R. acad. Sc. Paris, 254, 2785, (1962).
- (91) G. Schiffmacher, F. Trombe, Préparation du dysprosium par réduction de son oxyde à l'aide du thorium, C. R. acad. Sc. Paris, 268, 159, (1969).
- (92) C.E. Haberman, A.H. Daane, The Preparation and Properties of Distilled Yttrium, J. of the Less Common Metals, 5, 134, (1963).
- (93) E. Morrice, J.E. Murphy, M.M. Wong, Preparation of Rare Earth and Yttrium Metals by Electrodeposition and Vacuum Distillation of Alloys, Seventh Rare Earth Conference, Coronado, Vol. I, 485, (1968).
- (94) R. Honig, D. Kramer, Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements, RCA Review, 30, 285-309, (1969).
- (95) O.N. Carlson, J.A. Haefling, F.A. Schmidt, F.H. Spedding, Preparation and Refining of Yttrium Metal by Y-Mg Alloy Process, J. Elect.-Soc., 107, 540, (1960).

- (97) C. Huffine, J.M. Williams, Refining and Purification of the Rare Earth Metals, in F.H. Spedding, A.H. Daane, The Rare Earth, Wiley, New York (1960).
- (98) V.M. Amamenko, A.A. Kruglykh, V.H. Pavlov, Ukr. Fiz. zh, 11, 1023, (1966).
- (99) J.C. Heinink The Preparation of High Purity Rare Earth Metals by Zone Refining, AFCRL 63-36, (1963).
- (100) J.E. Murphy, M.M. Wong, Purification of Yttrium Metal by Zone Refining and Zone Freezing, J. Less Common Metal, 40, 65, (1975).
- (101) D.H. Dennison, M.J. Tschetter, K.A. Gschneider, The Solubility of Tantalum and Tungsten in Liquid Rare Earth Metals, J. Less. Common Metals, 11, 423, (1966).
- (102) G. Jayne, G. Cizeron, P. Lacombe, Purification de l'uranium par le méthode de la zone fondue horizontale et propriétés du métal purifié, Me. Sc. Rev. Metall. 62, 607, (1965).
- (103) K.W. Foster, G. Pish, H.W. Schamp, J.W. Goode, T.E. Yles, Preparation of Lanthanum and Metal by de Boer Process, Mound Laboratory, M.L.M. 686, (1952).
- (104) C.A. Hampel, Rare Metals Handbook, Reinhold New York (1961).
- (105) R.G. Bellang, N.A. Hill, Extraction and Metallurgy of Uranium and Beryllium, Pergamon Press, London (1963).
- (106) S.T. Jazwinski, J.A. Sisto, Candian Patent, 578.371 ,(1960).
- (107) O.N. Carlson, F.A. Schmidt, D.T. Peterson, Purification of Rare Earth Metals by Electrotransport, J. Less-Common Metals, 39, 277, (1975).  
J. Less Common Metals 26, 247, (1972).  
Proceeding of the Tenth Rare Earth Conference, Carefee, Arizona (1973).
- (108) D.T. Peterson, F.A. Schmidt, J.D. Verhoeven, Electrotransport of Carbon, Nitrogen and Oxygen in Thorium, Trans. AIME 236, 1311, (1966).  
10 Rare Earth Reseach Conference, Carefee (1973).
- (109) W.Z. Wade, T. Wolf, The Purification of Plutonium. by Electrolysis of the Solid Metal, UCRL 14128, (1965).
- (110) J.N. Williams, C.L. Huffine  
Solid State Electrolysis in Yttrium Metal, Nucl. Science and Eng.,9, 500, (1961).
- (111) R.G. Jordan, D.W. Jones, P.G. Mattocks  
The Quality of Gadolinium Single Crystals Grown During Solid State Electrolysis, J. less. Common Metals, 34, 25, (1974).
- (112) B. Blumenthal, R. Noland, High Purity Uranium, Progress in nuclear Energy, 1, V, 62, (1956)

- (113) L.J. Mullins, J.A. Leary, Plutonium 238 for Biomedical Application, Nuclear Application, 6, 287, (1969).
- (114) L.J. Mullins, J. A. Leary, Preparation of Ultra High Purity Plutonium, LA 3356, (1974).
- (115) B. Blumenthal, M. Brodsky, The Preparation of high purity Plutonium, Plutonium 60, Cleaver Humes Press, London, (1961).
- (116) I.S. Hirschhorn, Commercial Production of Rare Earth Metals by Fused Salt Electrolysis, J of Metals, 20, 19, (1968).
- (117) R.J. Ackermann, M.S. Chandrasekhataiah, Systematic Thermodynamic Properties of Actinide Metal-oxygen Systems at high Temperatures, Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna, 21-25 october, (1974).
- (118) B. Erdmann, Darstellung von Actiniden, Lanthaniden Edelmetall Legierungsphasen durch gekoppelte Reduction, KFK 1444, (1971).
- (119) H. Sunderman, H. Wagner, Empfindliche elektrische Direktbestimmung von Sauerstoff in Gasen und flüssigen Metallen zur technischen Anwendung bei höheren Temperaturen, KFK 819, (1968).
- (120) A.F. White, M. Schmith, Inert Atmospheres, Butterworth, (1962).
- (121) M. Thompson, Observation on the Atmospheric Oxidation of Plutonium Metal, Proceeding of the 3th Conference on Plutonium, London 1965, Chapman and Hall (1967).
- (122) J.S. Coleman, R.A. Penneman, T.K. Keenan, D.E. Armstrong, L.B. Asprey, An Anion Exchange Process for Gram-Scale Separation of Americium from Rare Earth, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 327, (1957).
- (123) R.M. Diamond, K. Street, G.T. Seaborg, An Anion Exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides, J. Am. Chem. Soc., 76, 1961, (1954).
- (124) J.P. Surls, G.R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 62, (1957).
- (125) V.A. Ryan, S.W. Pringle, Preparation of Pure Americium, R.F.P. 130, (1960).
- (126) T.K. Keenan, Rapid and Efficient Purification of Americium, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 185, (1961).
- (127) A. Hagan, J. Miller, Recovery and Preliminary Purification of Americium obtained from Waste Material, RFP 442, (1965).
- (128) J.R. Humphrey, Lawrence Radiation Laboratory, in Preparation of Macro Amounts of Pure Americium Metal UCRL, 14513, (1966).
- (129) W.E. Downing, Dow Chemical Company Rocky Flats, in UCRL, 14513, (1966).

- (130) G.A. Burnez, J.A. Porter, Solubilities of Pu, Am<sup>3+</sup> and Cm<sup>3+</sup> Oxalates, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 79, (1967).
- (131) T.L. Markin, The Thermal Decomposition of Americium Oxalates, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 290, (1958).
- (132) R.D. Baybarz, Preparation of Americium Dioxide by thermal Decomposition of Americium oxalate in Air, O.R.N.L. 3003, (1961).
- (133) Bartcher, Analyse complexométrique de l'américium, Euratom Karlsruhe, Communication privée, (1975).
- (134) E.P. Horwitz, K.A. Orlandini, C.A. Bloomquist, The Separation of Americium and Curium by extraction Chromatography using a High Molecular Weight Quaternary Ammonium Nitrate, J. Inorg. Nucl. Chem. letters, 2, 87, (1966).
- (135) E.P. Horwitz, C.A. Bloomquist, K.A. Orlandini, D.J. Henderson, The Separation of Milligram Quantities of Americium and Curium by Extraction Chromatography, Radiochemica Acta, 8, 127, (1967).
- (136) W. Müller, Zur Extraktion dreiwertiger Metallionen durch Alkylammoniumsalze, Chemiker Zeitung, 95, 499, (1971).
- (137) K. Buijs, F. Maino, W. Müller, J. Reul, J.C. Toussaint, Reinigung von 244 Cm in Grammbereich durch Extraktionschromatographie, Angewandte Chemie, 19, 766, (1971).
- (138) B. Erdman, C. Keller, Actinide Noble Metal Alloy Phases, Preparation and Properties, J. Solid state Chem., 7, 40, (1973).
- (139) A.C. Demidt, Anal. Chem., 35, 1228, (1963).
- (140) V.A. Ryan, J.L. Green, E.H. Löwenhaupt, Oxygen and Carbon Content of Lanthanide and Actinide Metals obtained by Reduction of wet and dry produced Trifluorides, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 581, (1967).
- (141) L. Martinot, J.C. Spirlet, G. Duyckaets, W. Müller, Chromopotentiometrie Study of the Reaction Am<sup>3+</sup> + 3 e - Am in Molten LiCl-KCl Eutectic, Analytical Letters, 6, 321, (1973).
- (142) L. Martinot, J.C. Spirlet, G. Duyckaets, W. Müller, Bull. Soc. Chim. Belge, In Press
- (143) J. Fuger, 1965 - 1966 Annual Reports Euratom, University of Liege, Research Contract 011-64-6 TPuB.
- (144) J. Fuger, D. Brown, J.F. Eusey, Thermodynamics of the Actinide Elements. Part I, J. Chem. Soc., 2995, (1969).
- (145) J. Sunner, I Wadso, Science Tools 13, 1, (1966).
- (146) J. O. Hill, G. Ojeklung, I. Wadso, J. Chem. Thermodynamics, 1, 111, (1969).

- (147) S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535, (1970).
- (148) L.R. Morss, Thermochemistry of some Chlorocomplex Compounds of the Rare Earth, J. Phys. Chem., 75, 392, (1971).
- (149) J. Fuger, J.C. Spirlet, W. Müller, A New Determination of the Heat of Solution of Americium Metal and the Heat of Formation of Various Americium Ions and Compounds, Inorg. Nucl. Chem. letters, 8, 709, (1972).
- (150) R.O.A. Hall, M.J. Mortimer, D.L. McElroy, W. Müller, J.C. Spirlet, The Specific Heat of Americium 24 Metal Between 15-300 K 4th Int. Transplutonium Elements Symposium, Baden-Baden, (1975).
- (151) J.W. Ward, W. Müller, G.F. Kramer, The Vapour Pressure of High purity Solid Americium, 4th Int. Transplutonium Elements Symposium, Baden-Baden (1975).
- (152) C. Sari, W. Müller, U. Benedict, Phase Transition of Americium Metal, J. Nucl. Mater., 45, 73, (1973).
- (153) W. Müller, R. Schenkel, J.C. Spirlet, Resistivity of Americium TUSR 19, (1975),
- (154) R. Schenkel, H.E. Schmidt, J.C. Spirlet, The Electrical Resistivity of Americium Metal, 4th Int. Transplutonium Element Symposium, Baden-Baden, (1975).
- (155) B. Kanelokopulos, J.M. Fournier, Blaise, W. Müller Solid State Comm. (In Press).
- (156) H. Ramthun, W. Müller, Kalorimetrische Neubestimmung der Halbwertszeit von  $^{241}\text{Am}$ , Int. J. Appl. Rad. Isotopes, In press.
- (157) W. Müller, R.D. Baybarz, Communication Privée.
- (158) L. Manes, B. Schippa, Investigation of actinide Oxides in the Infrared, 4th Int. Transplutonium Elements Symposium, Baden-Baden, (1975).
- (159) J.P. Charvillat, U. Benedict, D. Damien, W. Müller, Preparation et parametres de maille de quelques pnictures d'americium et de Curium, Radiochem. Radioanal. letters 20, 371, (1975).
- (160) J.P. Charvillat, U. Benedict, D. Damien, C.H. Denovion, A. Wogakowski, W. Müller, Preparation and Lattice Parameters of Actinide Monochalcogenides and Monopnictides, 4th Int. Transplutonium Elements Symposium, Baden-Baden, (1975).
- (161) K. Buys, J.C. Toussaint, G. Bottini, Preparation and neutron emission of  $^{241}\text{Am-Be}$  and  $^{244}\text{Cm Be}$  Alloys. Int.J. of Appl. Rad. and Isot., In Press.
- (162) W. Müller, C. Sari, Americium Platinum Phase Diagram TUSR 19, (1975).

- (163) J.C. Spirlet, W. Müller, The Preparation and Purification of Americium Metal by Evaporation, Journal of less Common Metals, 31, 35, (1973).
- (164) W. Müller, J. Fuger, J.C. Spirlet, The Preparation and Investigation of High Purity Americium Metal, J.I.N.C., In Press.
- (165) W. Müller, J. Reul, J.C. Spirlet, Herstellung von reinem Americium und Curium durch Zersetzung intermetallischer Verbindungen, Atomwirtschaft, 8.415, (1972).
- (166) W. Müller, J. Fuger, J.C. Spirlet, The Preparation and Investigation of High Purity Americium Metal, Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements, Moscow, (1972).

Publications et conferences issues de ce travail

J.C. Spirlet, W. Müller, The Preparation and Purification of Americium Metal by Evaporation, J. of the less Common Metals, 31, 35, (1973).

W. Müller, J. Reul, J.C. Spirlet, Herstellung von reinem Americium und Curium durch Zersetzen intermetallischer Verbindungen, Atomwirtschaft, 8, 415, (1972).

J. Fuger, J.C. Spirlet, W. Müller, A New Determination of the heat of Formation of various Americium ions and Compounds, J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 709, (1972).

J.C. Spirlet, W. Müller, Herstellung von Americiummetall in Gramm Masstab, Vortrag auf der Hauptversammlung des G.D.C. Karlsruhe, 14.Sept., (1971).

W. Müller, Present and future Research Actinides on Metals on Alloys at the European Institute for Transuranium Elements, Symposium ANL, October, (1971).

W. Müller, J. Fuger, J.C. Spirlet, The Preparation and Investigation of high Purity Americium Metal, Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements Moscow, Septembre (1972).

## Remerciements

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur Müller (Institut des Transuraniens, Karlsruhe), de Monsieur le Professeur Duyckaerts et de Monsieur le Professeur Fuger (Université de Liège).

Je tiens à remercier les membres du personnel de l'Institut des Transuraniens pour leur contribution à la réalisation des installations décrites dans ce rapport.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Monsieur Schrodt et Monsieur Dockendorf, à Monsieur Gueugnon, à Monsieur Westenfelder et à Monsieur Kalbusch du groupe "Céramiques", à Monsieur Gérin et Monsieur Bol du groupe "Radiochimie". Toute ma reconnaissance s'adresse à Monsieur Bottini, Monsieur Bednarczyk, Monsieur Toussaint et Monsieur Maino dont la collaboration fut des plus fructueuses.

Que Monsieur Kutter, Monsieur Heck et Monsieur Pel soient remerciés pour l'effort considérable consenti pour adapter et améliorer les techniques d'analyses des traces d'impuretés dans les éléments transplutoniens.

Je remercie Monsieur J.C. Carter (ORNL) et Monsieur G.V. Shalimoff (Berkeley) pour les analyses des échantillons d'américium.

Ce travail a été financé par l'EURATOM dans le cadre du Programme de recherche du C.C.R. de Karlsruhe.

# BUREAUX DE VENTE

Les documents publiés par la Commission des Communautés européennes sont vendus par l'Office des publications officielles aux adresses ci-après et au prix indiqué en page de couverture. Lors de la commande, bien indiquer la référence exacte et le titre du document.

## BELGIQUE — BELGIE

*Moniteur belge — Belgisch Staatsblad*  
Rue de Louvain, 40-42 — Leuvenseweg 40-42  
1000 Bruxelles — 1000 Brussel. — Tél. 512 00 26  
CCP 000-2005502-27 — Postrekening 000-2005502-27  
*Sous-dépôt — Agentschap :*  
Librairie européenne — Europese Boekhandel  
Rue de la Loi, 244 — Wetstraat 244  
1049 Bruxelles — 1049 Brussel

## DANMARK

*J.H. Schultz — Boghandel*  
Montergade 19  
1116 København K — Tel. 14 11 95

## DEUTSCHLAND (BR)

*Verlag Bundesanzeiger*  
5 Köln 1 - Breite Straße  
Postfach 108 006 — Tel. (0221) 21 03 48  
(Fernschreiber : Anzeiger Bonn 08 882 595)  
Postscheckkonto 834 00 Köln

## FRANCE

*Service de vente en France des publications  
des Communautés européennes — Journal officiel*  
26, rue Desaix — 75 732 Paris - Cedex 15  
Tél. (1) 578 61 39 — CCP Paris 23-96

## IRELAND

*Stationery Office — The Controller*  
Beggar's Bush — Dublin 4  
Tel. 76 54 01

## ITALIA

*Libreria dello Stato*  
Piazza G. Verdi 10  
00198 Roma — Tel. (6) 85 08  
CCP 1/2640  
*Agenzie :*  
00187 Roma — Via del Tritone  
61/A e 61/B  
00187 Roma — Via XX Settembre  
(Palazzo Ministero  
delle finanze)  
20121 Milano — Galleria  
Vittorio Emanuele 3  
80121 Napoli — Via Chiaia 5  
50129 Firenze — Via Cavour 46/R  
16121 Genova — Via XII Ottobre 172  
40125 Bologna — Strada Maggiore 23/A

## GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

*Office des publications officielles  
des Communautés européennes*  
Boîte postale 1003 — Luxembourg  
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90  
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

## NEDERLAND

*Staatsdrukkerij- en -uitgeverijbedrijf*  
Christoffel Plantijnstraat, 's-Gravenhage  
Tel. (070) 81 45 11 — Postgiro 42 53 00

## UNITED KINGDOM

*H.M. Stationery Office*  
P O Box 569  
London S.E. 1 9 N H — Tel. 01-928 6977, ext. 365

## UNITED STATES OF AMERICA

*European Community Information Service*  
2100 M Street, N.W. — Suite 707  
Washington, D C. 20 037 — Tel. 296 51 31

## SCHWEIZ — SUISSE — SVIZZERA

*Librairie Payot*  
6, rue Grenus — 1211 Genève  
CCP 12-236 Genève — Tél. 31 89 50

## SVERIGE

*Librairie C.E. Fritze*  
2, Fredsgatan — Stockholm 16  
Post Giro 193 — Bank Giro 73/4015

## ESPAÑA

*Libreria Mundi-Prensa*  
Castellò 37 — Madrid 1  
Tel. 275 46 55

## AUTRES PAYS

*Office des publications officielles  
des Communautés européennes*  
Boîte postale 1003 — Luxembourg  
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90  
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

Tous les rapports scientifiques et techniques publiés par la Commission des Communautés européennes sont signalés dans le périodique mensuel «**euro-abstracts**». Pour souscrire un abonnement (1 an : FB 1 025,—) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à l'adresse indiquée ci-dessous.

Prix : FB 250,—