

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDROLYSE DU NIOBIUM

R. Guillaumont^{*}, J.C. Franck^{**}, R. Muxart^{**}

Division de Radiochimie, Institut de Physique
Nucléaire

^{*} Laboratoire Joliot-Curie, Bâtiment 100, Orsay - 91

^{**} Laboratoire d'Arcueil, 4, Avenue de la Convention,
Arcueil - 94, France

Reçu le 17 Avril 1970

Accepté le 24 Avril 1970

Distribution coefficient of tracer $^{95}\text{Nb}/\text{V}$ in the systems $/\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{ClO}_4^-/$ $\mu = 0.1$ or 3 - $\text{HA} \equiv \text{TTA}$ or DBM - benzene have been measured as a function of $[\text{H}^+]$ and $[\text{HA}]_{\text{org}}$. The data are consistant with the existence of aqueous ions NbO_2^+ and NbO_2OH in the range $[\text{H}^+] : 3\text{N} - 10^{-9}\text{N}$. Hydrolysis constant of NbO_2^+ is equal to 6×10^{-4} for $\mu = 0.1$.

Peu de données concernant la nature des espèces de niobium pentavalent présentes dans les milieux acides non complexants.

Le cation NbO_3^{3+} semble être l'ion le moins hydrolysé de Nb/V susceptible d'être décelé dans l'acide perchlorique concentré,¹ mais son domaine d'existence ainsi que ceux des hydro-complexes du type $\text{NbO}/\text{OH}/_n^{3-n/+}$ ou $\text{NbO}_m/\text{OH}/_n^{5-2m-n/+}$ auxquels il peut donner naissance lorsque l'acidité du milieu diminue, ne sont pas connus. Nous avons abordé l'étude de l'hydrolyse de Nb/V dans les conditions où l'on peut espérer la formation unique d'espèces monomères, c'est-à-dire dans les solutions extrêmement diluées en élément. Pour cela, on a étudié le partage de $^{95}\text{Nb}/\text{V}$ entre des phases aqueuses $/\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{ClO}_4^-/$ de force ionique constante et des solutions benzéniques de thénoyltrifluoroacétone

/TTA/ ou de dibenzoylméthane /DBM/. Pour les solutions $\mu = 0.1$ on a exploré le domaine de pH 1 à 9; pour les milieux $\mu = 3$, la concentration en ions hydrogène $[H^+]$ a varié entre 1 et 3M.

Cette méthode d'investigation, extraction d'un élément à l'état de chélates, conduit généralement à des résultats facilement exploitables.²

Les solutions de ^{95}Nb ont été préparées soit par dilution directe d'une solution stock HCl 1M dans un milieu aqueux approprié, soit en reprenant par ce milieu le résidu d'évaporation à sec d'une liqueur mère fluorhydrique de Nb/V/. Le pH de ces solutions était ajusté puis elles étaient centrifugées pendant 30 min à 6000 tmin^{-1} . Entre pH 7 et 9 les milieux aqueux étaient tamponnés en utilisant la base aminée "trihydroxyaminométhane" à la concentration de 10^{-2}M , concentration pour laquelle nous avons vérifié que ce réactif n'a aucune influence sur le partage de Nb/V/. Enfin, en deçà de pH 2 nous avons utilisé la TTA en raison de la dégradation du DBM à ces acidités.

Les équilibres de partage étaient réalisés à température de 25°C en agitant pendant 15 h dans des tubes en verre des volumes égaux des phases aqueuses et organiques. Le pH de la phase aqueuse après établissement de l'équilibre de partage était déterminé avant la séparation des phases. Le coefficient de distribution D a été mesuré selon les techniques radiochimiques habituelles.

L'adsorption de Nb/V/ sur les parois des tubes d'extraction varie suivant le pH et la concentration en chélatant, mais ce phénomène ne perturbe pas le partage du niobium, qui reste indépendant de la quantité adsorbée et de la nature des parois.

Les premières expériences ont été réalisées par extraction directe dans la phase organique. Mais dans ce cas les résultats, irreproductibles pour les milieux dont le pH est supérieur à 4, laissent supposer que les solutions aqueuses non complexantes de $^{95}\text{Nb}/\text{V}$ alors étudiées contiennent des espèces extractibles et inextractibles.

Afin d'opérer sur des systèmes exempts de formes inextractibles, c'est-à-dire thermodynamiquement stables, nous avons utilisé la méthode d'extraction "en retour" qui consiste à établir l'équilibre de partage à partir de la solution organique de l'élément dans laquelle le niobium est chélaté. Pour cela, la solution

TABLEAU 1

μ	$[\text{HA}]_{\text{org}}, \text{M}$	pH	Valeur moyenne de $\partial \lg D / \partial \lg [\text{HA}]_{\text{org}}$
0.1	$3 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-1}$	DBM	
		2^{\times}	2
		2.5	2
		3^{\times}	2
		3.2	2
		4^{\times}	2
		7.4	1.3
		9	1
0.1	$3 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1}$	TTA	
		1 à 2	2
3	TTA	$1 < [\text{H}^{+}] < 3\text{M}^{\times}$	2

$^{\times}$ Extraction directe

benzénique de $^{95}\text{Nb/V/}$ de concentration appropriée en DBM ou en TTA était obtenue en effectuant une première extraction à partir d'une solution aqueuse LiClO_4 0.1M de $^{95}\text{Nb/V/}$ à un pH donné. De telles solutions benzéniques sont fraîchement préparées pour chaque expérience.

Nous avons regroupé dans le tableau 1 l'essentiel de nos résultats concernant les variations de $\lg D = f/\lg [\text{HA}]_{\text{org/}}$ pour $[\text{HA}]_{\text{org}} \equiv [\text{TTA}]_{\text{org}}$ ou $[\text{DBM}]_{\text{org}}$.

On voit que les chélates neutres Nb-DBM en équilibre avec les espèces de Nb/V/ présentes dans les phases aqueuses acides et basiques sont formés respectivement aux dépens de 2 et 1 molécules de DBM. Quant au chélate extrait par la TTA /pH ~ 1 à 2, $1 < [\text{H}^+] < 3\text{M/}$, c'est un complexe 1 / 2.

Les variations de $\lg D$ avec $\lg [\text{H}^+]$ sont représentés sur les figures 1 et 2 pour $[\text{HA}]_{\text{org}}$ constant.

Puisque dans le domaine de pH 1 à 7 ou pour $1 < [\text{H}^+] < 3\text{M/}$, le chélate présent dans les phases benzéniques est le même, ces variations indiquent l'existence dans les phases aqueuses d'un cation hydrolysé portant une charge positive en-deçà de pH 3 / $\partial \lg D / \partial \lg [\text{H}^+] = -1$, $\mu = 0.1$ et 3/ et d'une espèce neutre au-delà et jusqu'à pH 7 / $\partial \lg D / \partial \lg [\text{H}^+] = 0$, $\mu = 0.1/$.

L'interprétation des données expérimentales de pH 7 à 8 est plus délicate car deux chélates coexistent en milieu organique. Dans ces conditions, les valeurs de $\partial \lg D / \partial \lg [\text{H}^+]$ qui sont fonction de $[\text{DBM}]_{\text{org}}$ n'apportent pas de renseignement sur la charge des espèces.

En revanche, vers pH 9, $\lg D$ redevient indépendant de $[\text{H}^+]$ et $\partial \lg D / \partial \lg [\text{HA}]_{\text{org}} = 1$ ce qui montre que le domaine d'exis-

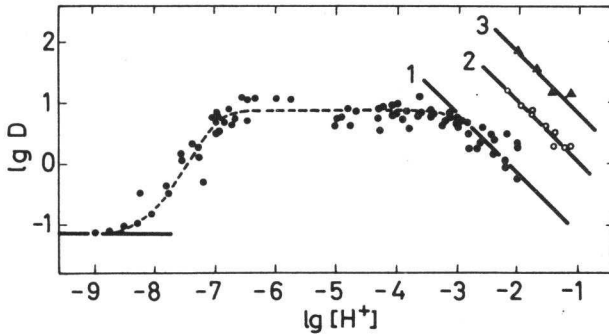


Fig.1. Variation de $\lg D$ en fonction de $\lg [H^+]$ pour le partage en retour de $^{95}\text{Nb}/\text{V}/$ entre des solutions aqueuses $/H^+, Li^+, ClO_4/$ $\mu = 0.1$ et des solutions benzéniques de chélatant. Courbe 1: \bullet solution benzénique de DBM 0.2M, Courbe 2: \circ solution benzénique de TTA 0.1M, Courbe 3: \blacktriangle solution benzénique de TTA 0.2M

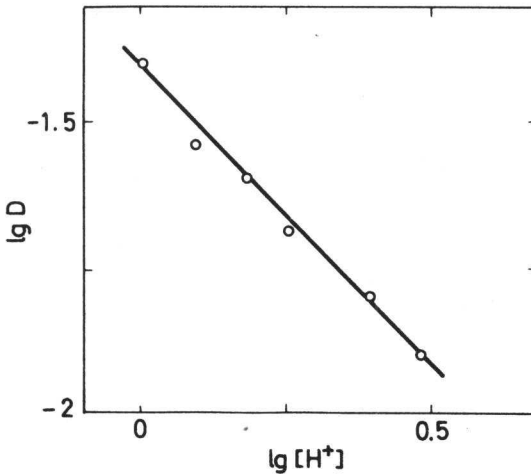
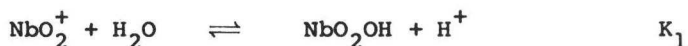


Fig.2. Variation de $\lg D$ en fonction de $\lg [H^+]$ pour le partage direct de $^{95}\text{Nb}/\text{V}/$ entre des solutions aqueuses $/H^+, Li^+, ClO_4/$ $\mu = 3$ et des solutions benzéniques de TTA $3 \times 10^{-2}\text{M}$

tence de l'entité neutre s'étend au moins jusqu'à ce pH, ceci en accord avec le fait que les niobates existent seulement en milieu très basique.

Si les espèces hydrolysées de niobium sont NbO_2^+ et NbO_2OH et si les chélates ont pour formule $\text{NbO}_2\text{A.HA}$ et $\text{NbO}_2\text{OH.HA}$, trois équilibres peuvent alors rendre compte du partage de Nb/V/:



Seule la valeur de la constante d'hydrolyse de NbO_2^+ , K_1 , est intéressante, car elle fixe le pH au-delà duquel NbO_2OH devient prédominant. Nos résultats permettent de l'estimer à $K_1 = 6 \times 10^{-4}$.

En conclusion, les solutions perchloriques de niobium à l'échelle des indicateurs, d'acidité comprise entre 3 et 10^{-9}M et fraîchement préparées par extraction de Nb/V/ d'une phase benzénique de dibenzoylméthane, renferment les espèces NbO_2^+ et NbO_2OH . Pour $\mu = 0.1$, $K_1 = [\text{NbO}_2\text{OH}][\text{H}^+]/[\text{NbO}_2^+] = 6 \times 10^{-4}$. La valeur de la constante d'hydrolyse correspondante au cation de charge 1 de Pa^{V} est égale à 3×10^{-5} / $\mu = 3/3$ et le domaine d'existence de $\text{Pa}/\text{OH}/_5$ s'étend jusque vers pH 9.5.⁴ Le cation MO_2^+ de Pa^{V} est donc moins hydrolysable que celui de Nb^{V} . Il disparaît pour faire place à PaOOH^{2+} ³ lorsque l'acidité devient supérieure à 1M, alors que NbO_2^+ est encore présent en milieu HClO_4 3M. Ces données indiquent que Nb/V/ est certainement plus hydrolysable que Pa/V/.

BIBLIOGRAPHIE

1. E.Lassner, R.Puschel, J.Less Common Metals, 12 /1967/ 146.
2. R.Guillaumont, R.Muxart, G.Bouissières, Bull.Soc.Chim.France, /1968/ 1952.
3. R.Guillaumont, Bull.Soc.Chim.France, /1968/ 168.
4. R.Guillaumont, 3ème conférence internationale sur le protactinium, R.F.A., Schlauss-Elmau, 1969 /sous presse/.