

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
الكيمياء الصناعية :

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement ou Génie Chimique

Titre :

***Etude du comportement acido-basique du l'acide
di-(2-ethylhexyl)phosphorique***

Présenté par :

LAIADHI FAYROUZ

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} ALMI Sana

Encadreur : M^{eme} GHEBGHOUB Fatima

Examineur : M^{eme} AIDI Amel

Remerciement

Je tiens à présenter mes remerciements au plan, à mon Dieu qui m'accompagner et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreuse M^{eme} GHEBGHOUB Fatima , pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

J'adresse mes remerciements à M^{eme} ALMI Sana qui ont accepté de juger ce travail ainsi qu'à M^{eme} AIDI Amel . de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime mon remerciement vif aux enseignements du département de chimie industrielle.

Que toutes les personnes et tous mes amis qui m'ont soutenu moralement soient assurés de l'expression de ma reconnaissance.

Merci...

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II :

Figure II.1: Formule semi-développée du M2EHPA	15
Figure II.2: Spectre infrarouge de D2EHPA.....	17
Figure II.3: Spectre RMN du proton du Référence interne/ solvant: tétraméthylsilane: CCl ₄	18
Figure II.4: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M) dans un système à deux phases En absence de H ₂ SO ₄	26

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

Tableau I.1 : Principaux métaux extraits par le D2EHPA.....05

Tableau I.2 : Valeurs des constantes de dimérisation du D2EHPA.....08

CHAPITRE II :

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.....14

Tableau II.2: Valeurs de pK_A dans plusieurs systèmes.....23

Tableau II.3 : Les concentrations des deux formes monomériques et dimériques dans tous
les systèmes25

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des Tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....02

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'ACIDE DI(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

I. L'acide di (2-éthylhexylphosphorique).....04

I.1 Généralités-utilisations.....04

I.2. Bibliographies sur l'extraction des métaux par D2EHPA.....07

I.3. Applications de D2EHPA.....09

CHAPITRE II

EFFET DU DILUANT SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIDE DI (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

II.1.CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIQUE14

II-1-1-Propriétés physiques et chimiques.....14

II.1.2 Purification du D2EHPA.....15

a. Séparation par extraction liquide-liquide.....15

b. Séparation par précipitation sélective.....16

SOMMAIRE

II-1-2-Techniques d'analyse de D2EHPA.....	16
a- Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge.....	16
b- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	17
II-1-3-Comportement du D2EHPA dans les solvants.....	18
II-2-PARTIE EXPERIMENTALE.....	20
II-2-1-Produits.....	20
II-2-2-Techniques et appareillages.....	20
II-2-3-Mode opératoire.....	20
II-2-3-1-Titrage dans un système à deux phases	20
II-3-DISCUSSION DES RESULTATS.....	21
II-3-1-Etude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases.....	21
- Titrage de D2EHPA	23
<i>CONCLUSION GENERALE.....</i>	28
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i>	30

Introduction générale

L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique(D2EHPA) est un acide phosphorique commercialement utilisé. Il a été employé couramment dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant les divers métaux.

L'objectif de ce travail est de rechercher un diluant, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable.

La présente étude a été donc entreprise pour évaluer entièrement la nature de l'interaction avec le diluant pour ce système d'extraction.

Plusieurs solvants polaires, particulièrement (alcool, cétone), ont été utilisés comme diluants en plus des solvants non polaires d'hydrocarbures.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en deux chapitres dont le premier concerne les généralités sur l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique .

Le second chapitre traite de l'étude du comportement acido-basique dans un système à deux phases par titrage pH-métrique de l'extractant D2EHPA dans différents diluants.

Une conclusion générale clora ce travail.

I. L'acide di (2-éthylhexylphosphorique)

I.1 Généralités-utilisations :

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques, tels les acides minéraux, par extraction liquide-liquide ou par chromatographie, en tant que produits d'imprégnation de la phase stationnaire ou en tant que constituant des solvants d'élution [1-2] (tableau I.1). son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa faible solubilité dans la phase aqueuse, sa grande disponibilité et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux. Dans les opérations d'extraction par le solvant, le D2EHPA est généralement mélangé avec d'autres substances qui jouent le rôle de diluant, de modificateurs ou autres rôles diverses. Comme diluants, on cite : les coupes pétrolières paraffiniques (kérosène) ou aromatiques, qui sont très utilisées en pratique industrielle. Cependant, des diluants, tels le toluène, le benzène, l'heptane, l'octane et le chloroforme, sont aussi utilisés. Comme modificateurs, on cite le TBP (tributylphosphate), l'isodécanol, le 2-éthylhexanol et le p.nonylphénol [3-4-5-6].

Les premières utilisations du D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les environs de l'année 1949 [3]. En 1955, l'usine Kerr Mc Gee à Shiprock-New Mexico, utilise déjà le D2EHPA comme extractant pour récupérer l'uranium à partir de ses minerais [4]. L'emploi de cette extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de s'accroître même en ces dernières années. Ainsi, aux débuts des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé encore un procédé de récupération de l'uranium à partir de l'acide o-phosphorique en utilisant le mélange D2EHPA-TOPO (l'oxyde de trioctylphosphine). Ce procédé a été exploité ultérieurement (1978) par les usines Free Port Minerals en Louisiane et Wyoming Minerals en Floride. Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [3-7].

Le pouvoir d'extraction des métaux par le D2EHPA augmente avec la charge des ions métalliques correspondant. Ainsi l'extraction des cations tels le Ce^{4+} ou le Th^{4+} par le D2EHPA est favorisée par rapport à ceux des métaux alcalins monovalents. Cette propriété rend possible l'utilisation des sels de sodium ou d'ammonium du D2EHPA pour extraire les cations de charges supérieures. Le D2EHPA acide engendre, par échange de protons, l'accroissement de l'acidité de la solution aqueuse au cours de l'extraction. Ses sels, par

contre, n'échange que des cations (sodium, ammonium) qui forment des sels neutres d'anions présents dans la solution aqueuse en engendrant un effet tampon. L'utilisation des sels du D2EHPA est parfois indispensable pour un meilleur contrôle du pH au cours de l'extraction de certains métaux. Plusieurs exemples, mentionnés dans le tableau I.1, indiquent l'utilisation des sels de D2EHPA ; on cite, notamment l'exemple de l'extraction du cobalt où le pH de la phase aqueuse doit être maintenu entre 5 et 6 ; dans ce cas, une étape d'équilibration du solvant, qui consiste à convertir le D2EHPA en un sel, est nécessaire avant l'étape d'extraction [3-4-6].

Par ailleurs, de nombreux procédés d'extraction utilisent le D2EHPA en combinaison avec d'autres extractants. Ces systèmes sont souvent caractérisés par des rendements d'extraction très supérieurs à ce que l'on obtient avec chacun des extractants utilisés seul. Ce phénomène, appelé synergisme, est dû généralement à la formation d'une entité extractible mixte à laquelle participent deux extractants simultanément dans la phase organique [8-9].

Tableau I.1. Principaux métaux extraits par le D2EHPA

Métaux	phases
U [4-10] [7-6] [11]	phase aqueuse : solution de lixiviation de H_2SO_4 phase organique : extractant : D2EHPA, modifieur : TBP, diluant : kérosène, phase de réextraction : Na_2CO_3 , ou HCl
	phase aqueuse : solution H_3PO_4 phase organique : D2EHPA-TOPO, diluant ; kérosène phase de réextraction : H_3PO_4 , puis Na_2CO_3 (2 ^{ème} cycle)
	phase aqueuse : H_3PO_4 phase organique : D2EHPA-TOPO imprégnant une résine. phase de réextraction : Résine (copolymère DVB)
Va [4-6] [12]	phase aqueuse : solution d'acides HCl+ H_2SO_4 phase organique : extractants : mélange : D2EHPA-acide AHDP-amine tertiaire-n-déccanol, Diluant : kérosène phase de réextraction : Na_2CO_3
Eu [4,13] [14]	phase aqueuse : solution HCl phase organique : extractant : D2EHPA, diluant : kérosène phase de réextraction : HCl

Co, Ni [4-6]	phase aqueuse : solution acide de H ₂ SO ₄ phase organique : extractant * : D2EHPA, modifieur : l'isodécane, ou TBP, diluant : kérosène phase de réextraction : HCl , HNO ₃ OU H ₂ SO ₄
Cu [4-15]	phase aqueuse : solution H ₂ SO ₄ phase organique : extractant : D2EHPA-LIX63,diluant phase de réextraction : H ₂ SO ₄
Be [4]	phase aqueuse : solution acide de H ₂ SO ₄ phase organique : extractant : D2EHPA, modifieur : n-décane, diluant : kérosène ,phase de réextraction : NaOH
Mo [4]	phase aqueuse : solution acide HCl+ H ₂ SO ₄ ou HNO ₃ phase organique : extractant : D2EHPA, diluant phase de réextraction : NH ₄ OH ou NH ₄ OH- NH ₄ NO ₃
Mn, Zn, Cu [4]	phase aqueuse : solution acide de H ₂ SO ₄ phase organique : extractant* : D2EHPA-LIX 63 ,diluant phase de réextraction : H ₂ SO ₄
Al et Cs [4]	phase aqueuse : solution acide HCl phase organique : extractant* : D2EHPA, diluant : kérosène phase de réextraction : mélange HCl-HF ou (NH) ₂ CO ₃ ,

LIX 63 : 5,8-diéthyl-7-hydroxy-6-dodécane,BAMBP : 4-sec-butyl-2-(-méthylbenzyl)phénol, le signe * indique que le solvant est équilibré par une solution alcaline (ammoniacale),AHDP :acide heptadécyl phosphorique, DVB : divinylbenzène.

Les phénomènes chimiques impliqués dans la synergie sont souvent compliqués car l'interprétation des mécanismes d'extraction nécessite de tenir compte de plusieurs interactions entre les différents espèces constituant le milieu d'extraction [3-4-13-16]. Parmi les procédés industriels d'extraction qui utilise ce phénomène, on cite celui de la récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA-TOPO [17]. Il existe d'autres mélanges synergistiques où le D2EHPA est impliqué, tel le mélange TBP- D2EHPA, utilisé aussi pour extraire l'uranium [3-4-6].

I.2. Bibliographies sur le D2EHPA :

Le D2EHPA est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium, les terres rares, les métaux de transitions ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques.

Son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages :

- ❖ Stabilité thermique (inférieur à 50 °C).
- ❖ Faible solubilité dans la phase aqueuse.
- ❖ Bonne cinétique d'extraction.
- ❖ Grande souplesse dans l'extraction de divers métaux.

Dans les opérations d'extraction par solvant, le D2EHPA est généralement mélangé avec d'autres substances qui jouent le rôle de diluant ou d'agents synergiques.

- Comme diluant, on cite : le kérosène, qui est très utilisé en pratique industrielle. Cependant, des diluants tels que le toluène, le benzène, l'heptane, l'octane et chloroforme sont aussi utilisés.

- Comme agent synergique, on cite : le TBP (tri-butyl phosphate), TOPO (l'oxyde tri-n-octyl phosphine), l'isodécane, le 2-éthyl hexanol et le p.nonylphénol [18-19].

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie sur l'extraction du cuivre(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par le D2EHPA. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des systèmes simples d'extraction, c'est-à-dire à des systèmes ne faisant intervenir que le D2EHPA seul. Puis dans un second temps, nous avons voulu mettre à profit les phénomènes de synergisme qui ont lieu lorsqu'un second extractant est ajouté au mélange.

L'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) existe sous forme dimère dans la plupart des diluants de faibles polarités, qui ne forment pas avec cet acide des liaisons hydrogènes forts [20].

Dans la phase organique, le D2EHPA se dimérise selon la réaction suivante :



Les valeurs des constantes de dimérisation K_2 du D2EHPA dans différents diluants et dans différents milieux aqueuse tirées de la bibliographique sont résumées dans le tableau (I.2)

Tableau (I.2) : Valeurs des constantes de dimérisation du D2EHPA

phase aqueuse	t °C	Diluent	Log (K_2) M ⁻¹	Ref.
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) ClO ₄ ⁻	20	n-octane	4.47	[21-22]
		n-hexane	4.53	
		isooctane	4.59	
		chloroforme	4.32	
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) ClO ₄ ⁻	25	toluène	5,10	[21-22]
		n-dodecane	4.43	
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) Cl ⁻	30	kérosène	4.53	[23]
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) NO ₃ ⁻	25	heptane	4.5	[24-25]
0.5 M (Na ⁺ , H ⁺) SO ₄ ⁻²	25	kérosène	4.42	[26]
1 M (Na ⁺ , H ⁺) SO ₄ ⁻²	20	n- hexane	4.5	[27]
0.05 M (Na ⁺ , H ⁺) SO ₄ ⁻²	25	chloroforme	2.76	[28]
		dichloro éthane	3.91	
		benzène	3.94	
		cyclohexane	4.61	
		toluène	4.47	
		n-octane	5.29	
		CCl ₄	4.47	
MIBK	1			

On remarque que les valeurs des constantes de dimérisation dépendent de la nature du diluant et du milieu aqueux utilisé. Les valeurs des logarithmes des constantes de dimérisation augmentent dans les solvants non polaires.

I.3. Applications de D2EHPA :

Les nouvelles études effectuées dans le domaine de l'extraction liquide - liquide montrent de plus en plus l'importance du D2EHPA dans le traitement des minerais et dans le domaine de la récupération.

D. D. Pereira et coll. [29] ont étudié l'extraction du zinc par le D2EHPA. Ils ont étudié la récupération du sulfate de zinc à partir d'un effluent industriel produit par Votorantim Co. (Brésil), qui contient plusieurs espèces métalliques tels que le cadmium, le cobalt, le fer, le plomb, le calcium, le magnésium, le manganèse et le nickel.

Ils ont montré que le zinc peut être sélectivement et quantitativement éliminé de l'effluent (environ 98%) en utilisant trois étapes d'extraction.

Hung-Sheng Tsai et coll. [30] ont effectué l'extraction de l'indium (III) en milieu acide nitrique par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique dilué dans le kérosène. Par une analyse graphique et numérique, ils ont examiné les compositions de complexes d'indium-D2EHPA dans la phase organique et la stoechiométrie de la réaction d'extraction. Ils ont montré aussi que le coefficient de distribution de l'indium (III) entre la phase organique et la solution aqueuse augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse et / ou la concentration de l'agent d'extraction en phase organique.

M. A. Olazabal et coll.[31] ont étudié dans un système biphasique l'extraction du nitrate de cuivre par le mélange d'extractants le "1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (HL)" dilué dans toluène. Ils ont prouvé la formation du complexe mixte $CuRL(HL)$ en plus de ceux formés avec chacun des extractants $CuL_2(HL)_2$ et CuR_2 . Ils ont également montré que le complexe mixte formé était responsable de l'effet de synergie du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergie optimal correspondait au rapport des concentrations $C_{HL}/C_{HR} = 5$.

R. S. Juang et coll. [32] ont réalisé la même étude que précédemment avec de légères modifications dans les conditions expérimentales (milieu sulfaté) et ont montré que le complexe majoritairement formé est le $\text{CuR}_2(\text{HR})_2$. La vitesse d'extraction est décrite comme étant l'effet combiné de la réaction interfaciale, de la diffusion du complexe dans le film organique stagnant et de la vitesse d'agitation.

Son-Ki Ihm et coll. [33] ont effectué l'étude cinétique de l'extraction du cuivre (II) par le D2EHPA en milieu nitré, en utilisant comme extracteur la cellule de Lewis et comme solvant le kérosène. Ils ont montré que la résistance au transfert de masse ou diffusionnel joue un rôle très important dans le mécanisme de la réaction interfaciale et cela en faisant varier différents paramètres physico-chimiques comme le pH de la phase aqueuse, la concentration en cuivre (II), la concentration en D2EHPA,... Ils ont proposé un mécanisme d'extraction passant par la formation d'un complexe intermédiaire CuR^+ ($\text{R} = \text{D2EHPA-H}$) à l'interface.

T. Hirai et coll. [34] ont étudié l'extraction et la séparation liquide-liquide du molybdène et du vanadium en milieu acide sulfurique faible et milieu chloré par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont montré que dans le cas du vanadium, l'ion VO_3^- est réduit en VO^{+2} par contact avec la phase organique.

Y. Nagaosa et coll. [35] ont testé l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphinique, l'ester mono-2-éthylhexyl de l'acide 2-Ethylhexyl phosphonique et le D2EHPA dans l'extraction multiple en continue du sulfate de nickel contenu dans un mélange de métaux de transition. En se basant sur les propriétés physico-chimiques de ces extractants, la séparation de nickel a été discutée en terme de valeur de $\text{pH}_{1/2}$ (50 % de métal extrait) et c'est l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphinique qui a donné le meilleur résultat.

L'extraction par ultrafiltration du nickel en milieu aqueux chloré par le D2EHPA dilué dans l'hexane a eu lieu à travers une membrane liquide (IRIS 3026) contenant le polysulfone, cela en faisant varier le pH de la phase aqueuse. L'étude a permis aux auteurs.

[36] de déterminer les coefficients de transfert de masse, les facteurs qui limitent la vitesse de transport du nickel et la structure du complexe formé dans la membrane ($\text{NiR}_2.4\text{HR}$).

A. Hino et coll. [37] ont réalisé le processus de séparation par extraction liquideliquide des éléments de terres rares (Pr / Nd et Y / Er) avec l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Les formules des complexes formés à l'équilibre d'extraction pour ces éléments ont été établis, l'espèce $MR_3 (RH)_3$ est formée à faible rapport d'alimentation; et les espèces plus volumineuses telles $(MR_3)_2 (RH)_4$ apparaissent pour un rapport d'alimentation plus élevé.

Miki Mashimo et coll. [38] ont mis au point une méthode de séparation par extraction liquide – liquide de l'aluminium et du béryllium en milieu sulfaté, en utilisant comme extractants le D2EHPA puis l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (DNNSA) ainsi que leur mélange. Avec le D2EHPA simple, les espèces extraites trouvées sont de type $AlR_3.HR$ et $Be.R_2.HR$. La séparation des deux métaux est satisfaisante. Le mécanisme d'extraction avec le mélange d'extractants est identique à celui obtenu avec le D2EHPA seul.

S. Nishihama et coll. [39] ont étudié le processus de séparation du mélange gallium / indium en milieu chlorhydrique par des extractants organophosphorés. Ils ont utilisé le D2EHPA, l'ester mono-2-éthylhexyl de l'acide 2-éthylhexyl phosphonique (EHPNA) et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphinique (PIA - 226) comme extractants et le kérosène comme diluant. Ce qui distingue ces systèmes d'extraction est l'inclusion des ions chlorures et hydroxydes dans les entités extraites pour compenser la charge positive du métal.

En plus dans un autre travail, ils ont étudié avec les mêmes extractants le mécanisme de purification photoréductive du fer (III) dans le processus d'extraction liquide-liquide par le D2EHPA, en utilisant le n-dodécane et le kérosène comme diluants, et la lampe de xénon comme source de lumière [40].

T. Hirai et coll. [41] ont effectué la séparation et la récupération du gallium et l'indium à partir d'un résidu de zinc par extraction liquide-liquide. La plupart des constituants à l'exception du zinc peuvent être extraits par extraction avec le tri-n butylphosphate (TBP) en milieu faiblement acide de la phase aqueuse. Tandis que le gallium et l'indium peuvent être séparés par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont établi les équations à l'équilibre d'extraction pour le système ternaire qui contient le gallium, l'indium et le zinc. Ils ont trouvé que le travail de simulation qui est basé sur les études d'équilibre, montre que l'indium peut être récupéré effectivement à partir d'un mélange de gallium et de zinc avec 98,9 % et 100 % de pureté en utilisant 0,05 mol / L de D2EHPA. Le gallium étant récupéré du zinc avec 87,9 % et 99,1 % de pureté en utilisant 0,01 mol / L de D2EHPA.

D. V. Koladkar et coll. [42] ont étudié l'équilibre de la distribution de vanadium (IV) en milieu sulfaté par le mélange d'acides di(2-éthylhexyl) phosphonique et di(2-éthylhexyl) phosphorique dissous dans le toluène. Les stoechiométries des espèces obtenues après extraction ont été mises en évidence à partir de l'analyse des pentes.

II-1-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

II-1-1-Propriétés physiques et chimiques

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau II.1. [43].

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.43
masse volumique (g/ml) à 25°C	0.976-0.977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique (poise) à 20°C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D ₂ EHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas.) à 20°C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	34.88 ± 0.5 10 ⁻²⁴
Indice de réfraction n_D^{20}	1,442
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	34.0 ± 3.0

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ($\cong 60^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées (70-80°C), la décomposition devient plus rapide [43].

Le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable.

Il contient généralement des impuretés telles que l'acide phosphorique monoéthylhexyl (M2EHPA) [44] (figure II.1), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

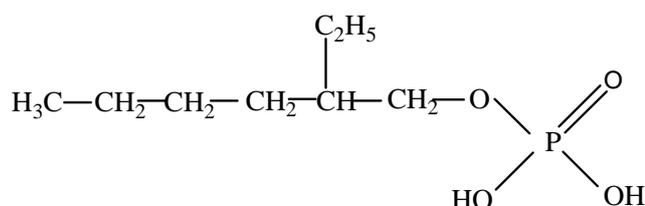


Figure II.1: Formule semi-développée du M2EHPA

Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool. Les autres impuretés, même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA [45], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

II.1.2 Purification du D2EHPA :

Nous présentons ici deux méthodes de purification du D2EHPA : une première, basée sur une séparation liquide-liquide et une seconde, faisant intervenir une précipitation sélective.

a. Séparation par extraction liquide-liquide

La première méthode de purification consiste à séparer sélectivement le M2EHPA du D2EHPA grâce à une extraction liquide-liquide. Cette technique de purification s'appuie sur la différence de solubilité du D2EHPA et de ses impuretés vis-à-vis de différents diluants.

Acharya et coll. [46] ont montré que le M2EHPA était plus soluble dans des diluants polaires que le D2EHPA. Ils ont ainsi montré que le coefficient de distribution du M2EHPA dans un diluant polaire augmente avec la diminution du constant diélectrique de celui-ci, alors que celui du D2EHPA augmente avec l'augmentation de la constante diélectrique. Une séparation optimale est alors obtenue pour une différence de constantes diélectriques la plus importante possible entre les deux diluants. Pour un diluant polaire donné, le coefficient de distribution du D2EHPA augmente avec les solvants non polaires dans le sens :

Kérosène > hexane > cyclohexane > benzène > toluène > tétrachlorure de carbone > diethyl éther > chloroforme.

Pour le M2EHPA dans un solvant apolaire donné, le coefficient de distribution est augmente dans le sens : glycol éthylène >> éthanol >> eau.

b. Séparation par précipitation sélective

Cette méthode est la plus courante, elle consiste à saturer le D2EHPA avec un métal, tel que le baryum(II) [46] ou le cuivre(II) [47].

La méthode de purification la plus couramment utilisée, est celle de la saturation avec le Cu(II). Après salification du D2EHPA par Cu(II), le complexe cuivrique est précipité par ajout lent d'acétone à la phase organique (diéthyl éther). Le produit pur est obtenu grâce à un lavage à l'eau, suivi d'une régénération par un acide concentré puis par élimination des traces d'eau par évaporation à basse pression et de température.

II-1-2-Techniques d'analyse de D2EHPA

a- Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge

Le D2EHPA absorbe dans le domaine ultraviolet, due à la transition électronique $n \rightarrow f$ de groupement P=O [48].

Le D2EHPA n'absorbe pas de rayonnements dans le domaine visible mais certains de ses complexes métalliques absorbent dans le domaine du visible; c'est le cas du complexe D2EHPA-cobalt, qui présente une bande caractéristique très intense à 627 nm [49] et le complexe D2EHPA-cuivre, qui présente une bande caractéristique à 800 nm [48].

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H (2550-2750, $\approx 2280 \text{ cm}^{-1}$), P=O ($\approx 1225 \text{ cm}^{-1}$) et P-OC ($\approx 1040 \text{ cm}^{-1}$) et aux déformations de la liaison PO-H ($\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$) [50-51].

Le spectre de D2EHPA est présenté dans la figure II.2.

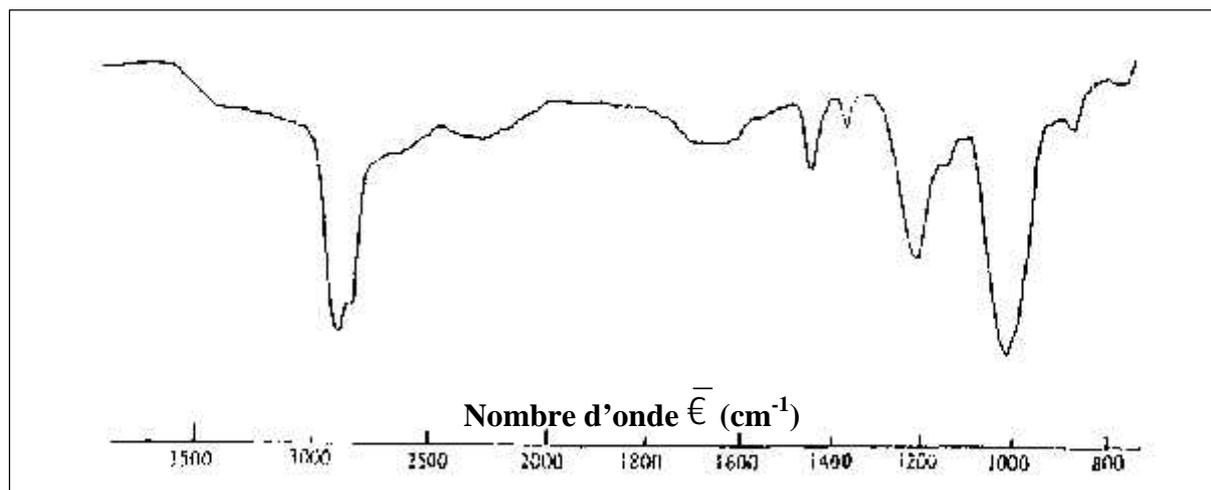


Figure II.2: Spectre infrarouge de D2EHPA.

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [52-53].

b- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

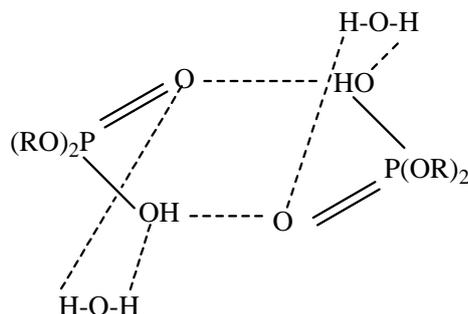
Les composés organophosphorés peuvent être analysés par diverses méthodes de spectrométrie RMN, notamment du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P)[54-55]. C'est le cas de la molécule du D2EHPA dont le spectre est présenté dans la figure II.3.

Le spectre RMN du proton du D2EHPA montre que les déplacements chimiques par rapport au TMS (tétraméthylsilane) des différents groupements de noyaux ^1H , constituant la molécule de ce composé, sont: 9-13 ppm (singulet), $\delta = 3.9$ ppm (multiplet), $\delta = 1.6$ ppm (multiplet), $\delta = 1.2-1.5$ ppm (multiplet) et $\delta = 0.9$ ppm (triplet), respectivement pour les groupements: -OH, $\text{CH}_2\text{-O-P}$, CH, $-\text{CH}_2$ et CH_3 - [12,56] (figure II.3).

Le degré de polymérisation peut devenir plus important dans certains milieux de nature polaire très faible, tel l'octane, mais il excède rarement celui du tétramère. Il augmente aussi avec la concentration du D2EHPA et la diminution de la température.

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier. Le D2EHPA se trouve alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [54]. Une étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate ou les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les d'autres molécules d'acides comme c'est indiqué par le schéma suivant [58].



L'eau se comporte ainsi comme un acide vis à vis du D2EHPA. D'autres structures sont, cependant proposées dans certaines conditions particulières [3].

A la saturation du D2EHPA par l'eau (rapport molaire D2EHPA/ H₂O (R) = 2.6), les dihydrates (D2EHPA-H₂O)₂ se forment encore mais au voisinage de R = 3.09, une large proportion des groupes P(O)(OH) ne se combinent plus avec l'eau.

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles ci [3]. Les acides se lient généralement par des liaisons hydrogène, soit indirectement, aux molécules d'eau liées déjà au D2EHPA pour des concentrations d'acide approximativement de 6M ou directement au molécules du D2EHPA pour des concentrations supérieures à 8 M [59].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En générale, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation de la concentration des sels et croit avec la température [3].

II-2-PARTIE EXPERIMENTALE

II-2-1-Produits

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté >99%, utilisé sans purification.
- Les diluants organiques, chloroforme, toluène, dichlorométhane, cyclohexane, méthylisobutylcétone et sont pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) fournit par Fluka.

II-2-2-Techniques et appareillages

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.

II-2-3-Mode opératoire

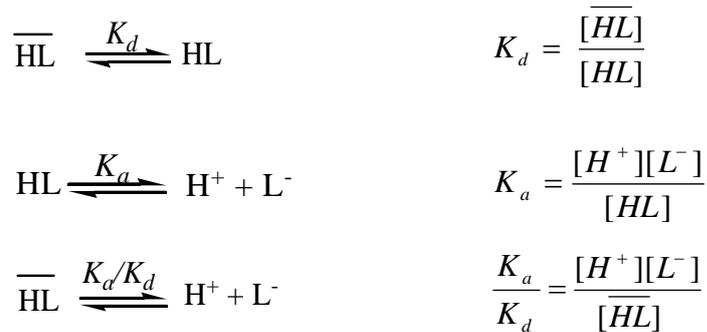
II-2-3-1-Titrage dans un système à deux phases :

Il s'agit d'un titrage acido-basique classique. Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution aqueuse contenant 0.33 M de Na_2SO_4 a été mélangé avec 25 ml d'une solution de D2EHPA 0.05M dans un diluant organique, le tous est sous agitation magnétique à la température 25°C. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude (0.1 M) de même force ionique.

II-3-DISCUSSION DES RESULTATS

II-3-1-Etude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases

Dans un système à deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique, le comportement d'un extractant HL est régi par les équilibres suivants:



K_d : Constante de distribution de HL d'une phase à une autre.

K_a : Constante de dissociation acide, appelée aussi constante d'ionisation.

$\frac{K_a}{K_d}$: Constante d'acidité dans le système à deux phases liquides, aqueuse et organique.

Le traitement des résultats peut se faire:

- Graphiquement (méthode de distribution).
- Directement (courbe titrage).

Soit

- V le volume total de la phase aqueuse.
- X le volume de la soude .
- \overline{V} le volume total de la phase organique.

On peut écrire:

$$[L^-] = \frac{X[OH^-]}{V} \quad (1)$$

$$[\overline{HL}] = [\overline{HL}]_0 - [L^-] \frac{V}{V} \quad (2)$$

$$d = \frac{[\overline{HL}]}{[L^-]} \quad (3)$$

a- Méthode graphique

On a:

$$K_a = K_d \frac{[L^-][H^+]}{[\overline{HL}]}$$

De l'équation (3), on tire l'égalité suivant:

$$d = \frac{K_d}{K_a} [H^+]$$

d'où:

$$\text{Log } d = \text{Log } \frac{K_d}{K_a} - pH$$

La courbe $\text{Log } d = f(pH)$ est une droite de pente -1, on peut donc déterminer la valeur de $\text{Log } K_d / K_a$.

b- Méthode directe

$$\text{si } d=1 \quad pH = pK_A = \text{Log } \frac{K_d}{K_a}, \text{ c'est-à-dire } [\overline{HL}] = [L^-] \quad (4)$$

On détermine le volume de soude qui remplit cette condition et la valeur de $\text{Log}(K_d / K_a)$ découle alors d'une simple lecture du pH correspondant au volume de soude sur la courbe de titrage.

Le développement de l'expression de ce volume de soude se fait comme suit:

$$[\overline{HL}] = [L^-] \Rightarrow \frac{X[OH^-]}{V} = [\overline{HL}]_0 - \frac{X[OH^-]}{\overline{V}} \quad (5)$$

Cette égalité conduit à l'équation:

$$X^2[OH^-] + ([OH^-](V_e + V_i + \overline{V}) - [(\overline{HL})_0])X - [(\overline{HL})_0]\overline{V}(V_i - V_e) = 0$$

L'équation a deux racines de signes contraires; la racine positive permet de déterminer le volume de soude recherché.

Titration de D2EHPA :

Les courbes de titrage $pH = f(V_{OH^-})$ (figure II.4) présentent une seule vague d'acidité qui correspond à la neutralisation de la D2EHPA.

Les valeurs de $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$ calculées par la méthode directe (titrage) sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Valeurs de pK_A dans plusieurs systèmes:

Phase aqueuse	Diluant	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$
0.33 M Na ₂ SO ₄	chloroforme	6,13
	dichlorométhane	6,09
	toluène	5,95
	cyclohexane	5,51
	méthylisobutylcétone	5,34

On remarque que les valeurs de pK_A calculées dans ce travail sont compatibles avec celles déterminées antérieurement, faisant intervenir d'autres systèmes [60,21].

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes, chloroforme, toluène, dichlorométhane, , méthylisobutylcétone, cyclohexane et a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant:

méthylisobutylcétone < cyclohexane < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme.

Un écart entre les valeurs de pK_A égal à 0.79 est observé lorsqu'on passe du chloroforme au MIBK, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants chloroforme ($\sim = 1.15$ D, $\epsilon = 4.89$) et MIBK ($\sim = 2.70$ D, $\epsilon = 13.11$). Cet écart varie avec la polarité des diluants. [43]

Contrairement aux autres systèmes, on remarque sur la figure II.4 que la neutralisation est plus rapide dans le cas du système toluène – eau (Na_2SO_4).

Pour le toluène qui est un solvant moins polaire que la MIBK, les deux formes monomériques et dimériques existent et sont en équilibre dans la phase organique. Selon le calcul du volume d'équivalence sur la courbe de titrage, la forme monomérique est majoritaire ($V_e = 7.6$ ml), une concentration de 0.03 M a été neutralisée et le 0.02 de la concentration initiale restante de l'extractant est sous forme dimérique.

Dans le tableau II.3 , nous représentons les valeurs des concentrations des deux formes monomériques et dimériques qui sont calculées à l'aide des volumes d'équivalences.

Tableau II.3 : Les concentrations des deux formes monomériques et dimériques dans tous les systèmes.

Solvants	V_e	$[D2EHPA]$	$[(D2EHPA)_2]$
toluène	7,61	0,03	0,02
chloroforme	10,72	0,04	0,01
cyclohexane	11,45	0,046	0,004
dichlorométhane	11,64	0,047	0,003
méthylisobutylcétone	15,92	0,05	0

On remarque, que lorsque le solvant devient plus polaire, la forme monomérique de l'extractant est majoritaire.

En présence de solvant polaire comme le MIBK, on peut dire que la nature de l'interaction entre l'extractant et le diluant est de type soluté-solvant au lieu du soluté-soluté dans les autres solvants non polaires.

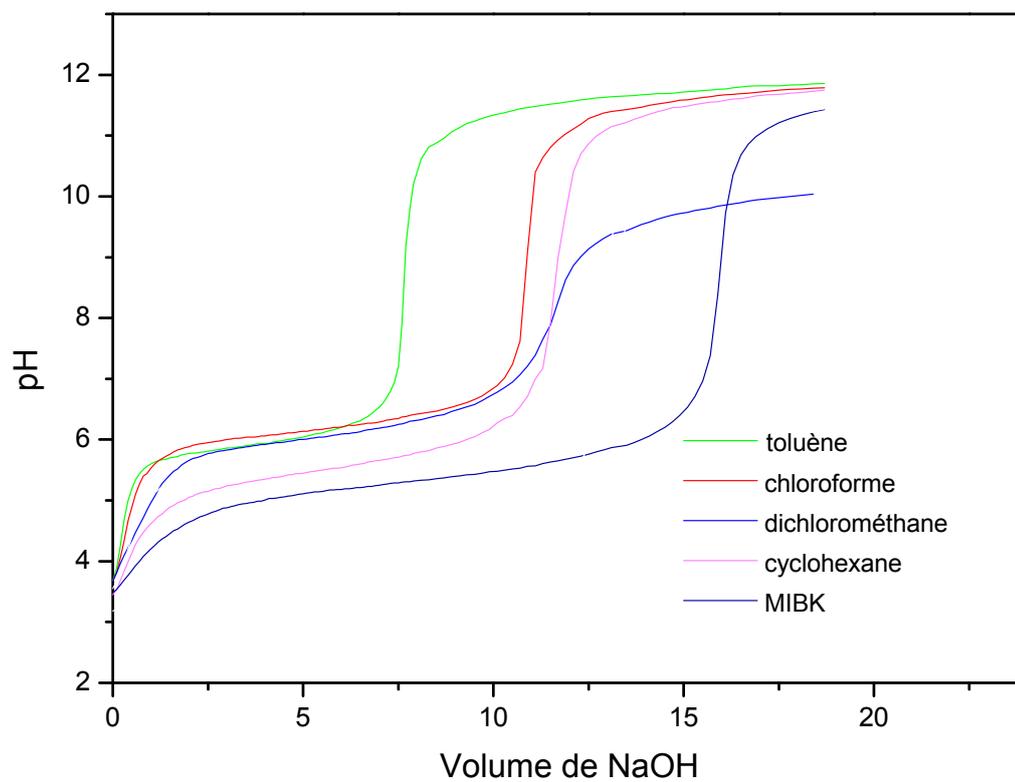


Figure II.4: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M) dans un système à deux phases

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes (chloroforme, toluène, dichlorométhane, méthylisobutylcétone, cyclohexane,)-eau (Na_2SO_4) a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant:

méthylisobutylcétone < cyclohexane < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme.

Un écart entre les valeurs de pK_A égal à 0.79 est observé lorsqu'on passe du chloroforme au MIBK, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants.

Cet écart varie avec la polarité des diluants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] R. Bhushan, S. P. Srivastava et R.S.Chauhan, *Anal.Lett.*,18(A12),1549-53,(1985),C.A.27995 f,104(4) ,(1986).
- [2] S.Ryszard ,M .Grazyna et R.Danuta, *Chem .Anal .(Warsaw)* ,27(1-2) ,89-95,(1982),C.A.43998t,99,(1983).
- [3] G.M.Ritcey et A.W.Ashbrook ,*Solvent Extraction* ,Vol.1,Ed.Elsevier Scientific Publishing Company,Amesterdam,Netherlands,90,(1984).
- [4] G.M.Ritcey et A.W.Ashbrook ,*Solvent Extraction* ,Vol.2,Ed.Elsevier Scientific Publishing Company,Amesterdam,Netherlands,167,(1979).
- [5] K. L. Cheng, Keihei Ueno et Toshiaki Imamura ,*Handbook of Organic Analytical Reagents*,Crc Press,Inc,Bokaraton,Florida,U.S.A. ,435-438,(1982).
- [6] L. Tehc, M. H. I. Baird et C. Hanson,*Handbook of Solvent Extraction*,Ed.John Wiley et Son,Inc,New York,U.S.A. ,633-771,(1983).
- [7] F. J. Hurst et D. J. Crouse,Dans :J.D.Navratil et W.W.Schulz Ed.,*Actinide Recovery from Wast and Low Grade Sources*,Harwood Academic Press,New York,201-224 ,(1982).
- [8] H.Shaoping ,W.U.Keming et L..Zhangji,*Huaxue Yu Fangshe Huaxue* ,10 (2),84-7,(1988),C.A.157396 a,109(9) ,(1988).
- [9] A.Elias,L.Rodehuser,A.Azzouz et M.Attou,*Hydrometallurgy*,40(1-2) ,(1996).
- [10] F. J. Hurst et F. A. Posey ,*Chem.Eng.Progr .Tech .Manual, Sulfuric / Phosphorique Acid Plant Operation* ,184-194,(1982).
- [11] B .Sofia,K. Emmanuel, *ISR. J. Chem.*, 26(1) ,71-5,(1985) ,C.A.6763 p,104(2),(1986).

- [12] T. Sato et T. Takeda ,J. Inogr. Nucl.Chem., 32, 3387 -96, **(1970)**.
- [13] J. H. Forsberg, Y.Markus et T. Moeller, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Vol.D6 ,Ed .Springer –Verlag ,Berlin,Heidelberg Germany, 88 ,(1983).
- [14] A. Leveque et J.Helgorskey, Schémas d'Unités ,Ed.Techniques de l'ingénieur / Génie Chimique (J6) ,2353,Paris ,France,(1987).
- [15] K. Son ,L. H. Young et L. D .Hui, J.Membr.Sci., 37 (2) ,181-91,(1988). C.A.96455 V ,109(6),(1988).
- [16] C. F.Baes Jr, Inorg.Nucl. Chem., 24, 707 -720, **(1962)**.
- [17] A. Maher et D. Pareauzveguintzoff, Bulletin de la Société de Chimie de France ,5, 718-724,(1985).
- [18] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 9, 115-133, **1982**.
- [19] I. Komasaawa, T. Otaka, Y. Ogawa, Journal of Chemical Engineering of Japan, 17(4), 410-417, **1984**.
- [20] C. F.Baes, R.A. Zingaro, C.F. Coleman, J. Phys. Chem, 62, 129, **1958**.
- [21] V.S. Ulyanov, R.A. Svidirova, Radoikhimiya, 5, 419-426, **1963**.
- [22] T. Wang, Y. Nagaosa, Analytical Sciences, 17, 401-404, **2001**.
- [23] R.K. Biswas, M.A. Habib, M.N. Islam, Ind. Eng. Chem. Res, 38, 155-160, **2000**.
- [24] I. Komasaawa, T. Otaka, Y. Higaki, J. Inorg. Nucl. Chem, 43, 3351-3356, **1981**.
- [25] I. Komasaawa, T. Otaka, Ind. Eng. Chem. Fundam, 22, 367-371, **1983**.
- [26] T.C. Huang, R.S. Juang, Ind. Eng. Chem. Fundam, 25, 752-757, **1986**.
- [27] R.K. Biswas, R.A. Banu, M.N. Islam, Hydrometallurgiy, 69, 157-168, **2003**.

- [28] G.X. Sun, C. Yu, S.X. Sun, Y.H. Yang, Y.Z. Yang, Solvent Extraction and Ion Exchange, 18(3), 517-531, 2000.
- [29] D. D. Pereira, S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Separation and Purification Technology*, 53, (2007), 89-96.
- [30] H.-S. Tsai, T.-H. Tsai, Extraction Equilibrium of Indium (III) from Nitric Acid Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Kerosene, *Molecules*, 17, (2012), 408-419.
- [31] M. A. Olazabal, M. J. Zapatero, M.P. Elizalde, J. M. Castresana, Synergic extraction of copper with LIX 54 and bis-(2 ethylhexyl) phosphoric acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10, (1992), 19-34.
- [32] R. S. Juang, Y.T. Chang, Kinetics and mechanism for Cu (II) extraction from sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, (1993), 207- 213.
- [33] Son-Ki Ihm, Kinetic study of the extraction of copper (II) by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in a Lewis-type cell, *Journal of membrane Science*, 37, (1988), 181-189.
- [34] T. Yirai, T. Hashimoto, I. Tsuboi and I. Komasaawa, Extraction and Separation of Molybdenum and Vanadium Using Bis(2-ethylhexyl)monothiophosphoric Acid and Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, *J. Chem. Eng. Japan*, 28, (1995), 85-90.
- [35] Y. Nagaosa et al. , Solvent extraction of metal ions and separation of nickel(ii) from other metal ions by organophosphorus acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 14, (1996), 849-870.
- [36] J. Sarrazin et al, Study of the mechanism of Ni (II) dialysis, by extraction with D2EHPA, through an ultrafiltration membrane, *Journal of membrane Science*, 137, (1997), 211-218.
- [37] A. Hino, T. Hirai, S. Nishihama and I. Komasaawa, Practical Study of Liquid-Liquid Extraction Process for Separation of Rare Earth Elements with Bis(2-ethylhexyl) phosphinic Acid, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, (1997), 1040-1046.

- [38] M. Mashimo, H. Sato, M. Ueda, I. Komasaawa, Extraction Equilibria of Aluminum and Beryllium from Sulfate Media by Mixture of Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid and Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, (1997), 706-711.
- [39] S. Nishihama, A. Hino, T. Hirai, I. Komasaawa, Journal of Chemical Engineering of Japan, 31 (5), 818-827, **1998**.
- [40] S. Nishihama, T. Hirai and I. Komasaawa, Mechanism of Photoreductive Stripping of Iron(III) in a Liquid-Liquid Extraction System and Its Application for a Hydrometallurgical Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999), 4850-4856.
- [41] T. Hirai, S. Nishihama and I. Komasaawa, Separation and Recovery of Gallium and Indium from Simulated Zinc Refinery Residue by Liquid-Liquid Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999), 1032-1039.
- [42] D. V. Koladkar and P. M. Dhadke, Liquid-liquid Extraction of Vanadium(IV) from Sulfate Media with HDEHP and PIA.8 in Toluene, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 47, (2002),
- [43] These de Doctorat ,ghebghoub fatima.
- [44] Y.R. Rao, S. Acharya, Hydromtallurgy, 32, 129-135, **1993**.
- [45] D.C. Stewart, H.W. Grandall, *J. Am. Chem. Soc*, 73, 1379-1388, **1950**.
- [46] S.Acharya , A.Nayak , Hydromtallurgy ,19,309-320 ,**1988**.
- [47] J.A. Partridge, R.C. Jensen, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 31, 2587-2589, **1969**.
- [48] T. Wang, Y. Nagaosa, Solvent Extraction and Ion Exchange, 21(2), 273-290, **2003**.
- [49] A. Elias, Thèse de magister, centre de matériaux/ LSO, Alger, 49, **1993**.
- [50] D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason, *Inorg. Nucl. Chem*, 7, 231-244, **1958**.
- [51] I.A. Vorsina, I.S. Levin, *Russain. J. Inorg. Chem*, 3, 415-416, **1969**.
- [52] L.I. Katzin, G.W. Mason, D.F. Peppard, *spectrochimica Acta*, (34A), 57-61,**1978**.
- [53] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, *Zh. Prikl.spektrosk*, 40(1), p.77-84, 1984, C. A.111342 R, p.100, **1984**.
- [54] A. Faure, Thèse Doctorat, Université de Nancy I, France, **1987**.

- [55] J.K.M. Sanders, B.K. Hunter, Modern NMR Spectroscopy, Oxford University press, Oxford University press, Oxford, p.252, **1987**.
- [56] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, G.W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem, 27, 2055-2063, **1965**.
- [57] S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, Journal of Colloid and Interface Science, 1, **1519, 1987**.
- [58] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Russain. J. Inorg. Chem, 12, 1742-1745, **1985**..
- [59] A.I. Mikhailichenko, N.G. Volchenkova, Russain. J. Inorg. Chem, 12, 1776-1780-1969.
- [60] D.H. Liem, Acta Chem.Scand. 26, 191-204, **1972**.