

THÈSE

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

Mention : Chimie

Spécialité : Radiochimie

présentée par

Violaine PHILIPPINI

Titre de la thèse :

**Mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate
limite au sein de la série des lanthanides(III)**

Soutenance prévue le 10 Décembre 2007

Mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides(III)

Deux stœchiométries ont été utilisées par différents laboratoires pour interpréter des mesures faites sur les complexes carbonate limite d'actinides et de lanthanides au degré d'oxydation +3. L'étude de la solubilité carbonates doubles ($\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$) dans des solutions aqueuses de carbonate à température ambiante et force ionique élevée, a montré d'une part que La et Nd, les deux lanthanides étudiés les plus légers, forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, alors que les deux plus lourds, Eu et Dy, forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, et d'autre part et d'autre part que la cinétique de précipitation dépend de l'alcalin (Alc) et du lanthanide (Ln). L'existence de deux stœchiométries pour les complexes carbonate limite a été confirmée par électrophorèse capillaire couplée à la spectrométrie de masse (EC-ICP-MS), utilisée pour étendre l'étude à tous les lanthanides(III) (exceptés Ce, Pm et Yb). Les mobilités électrophorétiques varient en sens inverse de celui attendu d'après les charges des complexes limite, ce qui suggère que les alcalins forment des paires d'ions avec $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$. L'association du complexe de sphère interne avec l'alcalin augmente de Cs^+ à Li^+ . De La à Tb, les Ln(III) forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ alors que de Dy à Lu, ils forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ dans le milieu ionique étudié. Des mesures par spectroscopie laser résolue en temps (SLRT) sur Eu(III) suggèrent de petites variations de la géométrie de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, particulièrement en présence de Cs^+ . Bien que des analogies soient couramment utilisées pour les Ln^{3+} , une spéciation différente a été mise en évidence en milieu carbonate concentré selon la position du Ln dans la série lanthanidique.

Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes of lanthanides(III)

Two stoichiometries have been proposed by different laboratories to interpret measurements on the limiting carbonate complexes of An^{3+} and Ln^{3+} cations. The study of the solubility double carbonates ($\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$) in concentrated carbonate solutions at room temperature and high ionic strengths has shown that on the one hand the lightest lanthanides (La and Nd) form $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ whereas the heaviest (Eu and Dy) form $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ in the studied chemical conditions, and on the other hand, that the kinetics of precipitation of double carbonates depends on the alkali metal and the lanthanide ions. The existence of two stoichiometries for the limiting carbonate complexes was confirmed by capillary electrophoresis hyphenated to an inductively coupled plasma mass spectrometer (CE-ICP-MS), used to extend the study to the whole series of lanthanides (except Ce, Pm and Yb). The most anionic species are slower than the least anionic ones while the opposite tendency is expected : this suggests that alkali metals form ion pairs with $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ and the ion association increases from Cs^+ to Li^+ . Two behaviours have been put forward comparing the electrophoretic mobilities : La to Tb form $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ while Dy to Lu form $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Measurements by time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) on Eu(III) indicate small variations of the geometry of $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex, specially with Cs^+ . Although analogies are currently used among the 4f-block trivalent elements, different aqueous speciations are evidenced in concentrated carbonate solutions across the lanthanide series.

Table des matières

Introduction	9
1 Description des techniques utilisées	13
1.1 Caractérisation des solides et dosages en solution	13
1.1.1 Diffraction des rayons X	13
1.1.2 Thermogravimétrie-Analyse thermique différentielle	15
1.1.3 Microscopie électronique à balayage.	17
1.1.4 Spectrométrie d'émission optique et spectrométrie de masse	18
1.1.5 Spectrométrie γ	21
1.2 Spectroscopie laser résolue en temps	23
1.2.1 Principe de la SLRT	23
1.2.2 Les propriétés de luminescence des lanthanides	25
1.2.3 Montage expérimental	28
1.3 Électrophorèse capillaire couplée à la spectrométrie de masse	29
1.3.1 L'électrophorèse capillaire	29
1.3.2 Le couplage EC-ICP-MS	31
 Solubilité de carbonates doubles de lanthanides : mise en évidence de stœ- chiométries différentes du complexe limite suivant le lanthanide	 37
2 Précipitation de carbonates doubles de lanthanides	37
2.1 Introduction	42
2.2 Experimental details	46
2.2.1 Materials	46
2.2.2 $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ syntheses	47
2.2.3 Solid characterisation	49
2.3 Results	51
2.3.1 Syntheses	51
2.3.2 The solid stoichiometries	52
2.3.3 Solid phase identification and lattice parameters	56
2.4 Discussion	62
2.5 Acknowledgements	66

3	Solubilité de carbonates doubles de lanthanides : mise en évidence de stœchiométries différentes du complexe limite suivant le lanthanide	67
3.1	Introduction	70
3.2	Experimental details	73
3.2.1	Materials	73
3.2.2	Solids preparation	73
3.2.3	Potentiometric measurements	73
3.2.4	Solubility measurements	74
3.2.5	TRLFS	74
3.3	Data treatments	75
3.3.1	Solubility equilibria	75
3.3.2	Ionic strength corrections	76
3.3.3	pH and $[\text{CO}_3^{2-}]$ calculations	78
3.3.4	Auxiliary data	78
3.4	Results	81
3.4.1	Solubility measurements	81
3.4.2	Spectroscopic measurements	87
3.5	Discussion	89
3.6	Acknowledgements	94
3.7	Supplementary materials	94

Confirmation de la différence de stœchiométrie du complexe limite entre les lanthanides et influence du contre-ion en solution **99**

4	Etude de lanthanides par électrophorèse capillaire en milieu carbonate concentré	99
4.1	Introduction	103
4.2	Experimental Details	105
4.2.1	Capillary electrophoresis	105
4.2.2	CE-ICP-MS interface	105
4.2.3	Chemicals	105
4.2.4	Data acquisition	106
4.2.5	Procedures	106
4.2.6	Calculated aqueous speciations of La(III) and Dy(III).	107
4.3	Results and Discussion	108
4.3.1	Electrophoretic mobilities of the lanthanides in Na_2CO_3 solutions.	108
4.3.2	Electrophoretic mobilities of the lanthanides in Li^+ , K^+ and Cs^+ solutions. . .	113
4.3.3	Estimation of the stepwise formation constants K_3 and K_4	115
4.4	Conclusion	119
4.5	Acknowledgements	119

5 Etude SLRT de Eu(III) en solution carbonate concentrée	121
5.1 Introduction	121
5.2 Partie expérimentale	122
5.2.1 Réactifs	122
5.2.2 Modes opératoires	122
5.2.3 Décomposition spectrale	123
5.2.4 Traitement des données	123
5.3 Résultats	124
5.3.1 Spectres de fluorescence	124
5.3.2 Spectres du complexe limite	126
5.3.3 Détermination de la constante partielle de formation du complexe limite . . .	128
5.4 Discussion	131
5.5 Conclusion	132
Conclusion	133
Annexes	139
Annexe 1 : Coprécipitation de ^{139}Ce, ^{152}Eu et ^{241}Am par $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd et Eu)	139
6.1 Dimensionnement des expériences	140
6.2 Mode opératoire	141
6.3 Résultats	144
6.4 Conclusion	148
Annexe 2 : Mesures potentiométriques	151
7.1 Equations utilisées pour calculer le pH	151
7.2 Description de la chaîne galvanique	152
7.3 Estimation du potentiel de jonction	153
7.4 Erreur alcaline	154
Bibliographie	155

Table des figures

1.1	Schémas relatifs à la diffraction des rayons X	14
1.2	Schémas relatifs à la thermogravimétrie	16
1.3	Schéma de principe d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS".	17
1.4	Schéma de principe d'un spectromètre couplé à une torche à plasma.	19
1.5	Schéma de principe d'un ICP-MS quadripolaire.	20
1.6	Schéma de l'analyseur de masse de l'ICP-SFMS	20
1.7	Interactions des photons γ avec le détecteur et schéma des spectres obtenus.	22
1.8	Principe de la résolution temporelle	25
1.9	Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour un ion Ln^{3+}	26
1.10	Spectres de fluorescence de Eu(III)	27
1.11	Spectres de fluorescence de Dy(III)	28
1.12	Schéma de principe du montage SLRT.	29
1.13	Principe du déplacement des espèces chargées en électrophorèse capillaire	31
1.14	Interface commerciale Mira Mist CE	32
2.1	Thermogravimetric and mass spectrometry analysis of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	53
2.2	XRD analysis on $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ residuum after its thermal decomposition.	54
2.3	Thermogravimetric analyses of lithium, sodium and ammonium double carbonates.	55
2.4	Powder XRD patterns of hydrated $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ solid compounds.	59
2.5	Comparison of $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ diffraction patterns.	62
2.6	Relationships between $r_{\text{Ln(III)}}$ and the unit cell parameters of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	64
3.1	Values of $\log_{10}K_1^{*0}$ and $\log_{10}\beta_3^{*0}$	79
3.2	Solubilities of the 4 lanthanides in concentrated carbonate solutions.	82
3.3	Solubilities of the 4 lanthanides in concentrated carbonate solutions without the discarded points.	84
3.4	Eu lixiviation in the $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ reference medium after 1 day.	86
3.5	Eu and Dy TRLFS spectra.	88
3.6	Comparison of the literature values of $\log_{10}K_3^0$ and $\log_{10}K_4^0$	93
3.7	Calculated aqueous speciations for the 4 lanthanides in carbonate solutions.	96
4.1	Electropherograms of a mixture of lanthanides in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$	110
4.2	Effective electrophoretic mobilities of 12 lanthanides in Na_2CO_3	111
4.3	Effective electrophoretic mobilities of 12 lanthanides in 7 Alk_2CO_3 solutions.	114

4.4	Variation of $\log_{10}K_3$ and $\log_{10}K_4$ estimated from our CE-ICP-MS study.	118
5.1	Spectres SLRT de Eu en milieu carbonate avec différents électrolytes	125
5.2	Bande hypersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu en milieu carbonate avec différents électrolytes. .	126
5.3	Spectres SLRT de Eu en milieu $[K_2CO_3]$ et $[Cs_2CO_3]$ 6 mol.L ⁻¹	127
5.4	Décomposition spectrale du complexe limite.	128
5.5	Modélisation des intensités de fluorescence en vue de déterminer K_3	129
6.1	Activité restant dans les échantillons de la première série en fonction du temps. . . .	146
6.2	Activité restant dans les échantillons de la deuxième série en fonction du temps. . . .	147
7.1	Description de la chaîne galvanique de l'électrode de verre combinée.	152

Liste des tableaux

2.1	Synthèse et caractérisation des solides $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2$.	39
2.2	Experimental conditions of the $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2$ syntheses.	48
2.3	Temperatures of water and carbon dioxide emissions during the TG analyses.	56
2.4	Analyses of the solid stoichiometries.	56
2.5	Experimental X-Ray diffraction lines for Li, Na and K double carbonates.	60
2.6	Experimental X-Ray diffraction lines for Cs double carbonates.	61
2.7	Experimental X-Ray diffraction lines for NH_4 double carbonates.	62
2.8	Experimental X-Ray diffraction lines and their hkl indices for $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	63
3.1	Molar-to molal conversion factor (p) used in this study.	79
3.2	Specific interaction coefficients used in this study.	80
3.3	Formation constants at 25°C and zero ionic strength used in this study.	80
3.4	Solubility products and stepwise formation constants measured for the 4 lanthanides.	85
3.5	Comparison of the K_3 and K_4 literature data.	89
3.6	Experimental conditions of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissolution experiments.	94
3.7	Solubility data for dissolution experiments of $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2$.	95
3.8	Solubility data for dissolution experiments of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2$.	95
4.1	Overall formation constants for all the carbonate and hydroxide complexes.	109
4.2	Calculated aqueous speciation of La(III) and Dy(III).	117
5.1	Valeurs des paramètres utilisés pour extrapoler K_3 à force ionique nulle.	130
5.2	Constante partielle de formation des complexes $\text{M}(\text{CO}_3)_3^{3-}$.	131
6.1	Dimensionnement des expériences de coprécipitation.	141
6.2	Caractéristiques des sources commerciales.	142
6.3	Composition des batches.	143
6.4	Résultats bruts (première série).	149
6.5	Résultats bruts (deuxième série).	150
7.1	Mesure du potentiel de jonction.	154

Introduction

Les lanthanides (Ln) au degré d'oxydation +3 (Ln(III)) sont généralement analogues entre eux. En effet, ce sont des acides durs dans la classification des acides durs et mous de Pearson [63PEA]. Ils ont tendance à former des édifices stables, par des liaisons ioniques plutôt que des liaisons covalentes, du fait de la faible expansion radiale de leurs orbitales f. Ils vont réagir préférentiellement avec des bases dures, contenant par exemple des atomes donneurs d'oxygène tels que ceux des ions carbonate, phosphate, sulfate, hydroxyde... Eu(III) et Nd(III), par exemple, sont souvent pris comme analogues chimiques de Am(III), Cm(III) et Pu(III) car ils possèdent des rayons ioniques proches, et que les actinides (An) donnent eux aussi des ions durs. Ainsi, des analogies sont couramment utilisées pour estimer des constantes de complexation ou des produits de solubilité, en faisant l'hypothèse que tous ces analogues possèdent la même stœchiométrie [97ALL/BAN, 07VIT/PHR]. Il semble intéressant de tester les analogies sur une famille d'éléments chimiques tels que les lanthanides, car ils constituent une grande série. Notons qu'ils n'ont pas tous le même nombre d'électrons de valence, ils sont donc différents. Ceci n'est pas contradictoire avec une analogie, dont l'origine est la prédominance d'interactions ioniques.

Un examen de la littérature laisse néanmoins apparaître des différences de stœchiométrie entre les complexes carbonate limite des Ln(III) et An(III). Deux stœchiométries ont en effet été proposées : $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$ pour $M^{3+} = \text{La}^{3+}$ [66FAU/FRO], Pr^{3+} [64FRI/DOL, 66FAU/FRO], Nd^{3+} [61POL/KON, 64FRI/DOL, 66FAU/FRO], Ce^{3+} [83FER/GRE], Sm^{3+} [66FAU/FRO], Eu^{3+} [66FAU/FRO, 89CHA/RAO, 91RAO/CHA], Gd^{3+} [66FAU/FRO] et Cm^{3+} [98FAN/WEG, 99FAN/KON] et $M(\text{CO}_3)_3^{3-}$ pour $M^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ [96RAO/RAI], Eu^{3+} [05VER, 05VER/VITb], Er^{3+} [64FRI/DOL], Am^{3+} [87ROB, 94GIF, 95SIL/BID], Cm^{3+} [05VER/VITa]. $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ semble être stable pour les Ln(III) légers uniquement, puisque sa formation n'a jamais été rapportée pour des Ln(III) plus lourds que Gd(III), sauf dans une étude ayant attribué $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ comme complexe limite à l'ensemble des Ln(III) [79DUM]. Le rayon ionique des Ln(III) varie de façon monotone dans la série des Ln(III) ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.16 \text{ \AA}$ à $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0.97 \text{ \AA}$ pour un nombre de coordination de 8 [02LID]), ainsi les Ln(III) les plus légers (les plus gros) pourraient accepter plus de ligands dans leur première sphère de coordination. Remarquons que la récente mise à jour de la base de données de l'Agence pour l'Energie Nucléaire [03GUI/FAN] propose $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ comme complexe limite pour $^{96}\text{Cm}(\text{III})$ et $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ pour $^{95}\text{Am}(\text{III})$, alors que $^{95}\text{Am}(\text{III})$ est le plus léger des deux, et que pour les An(III), comme pour les Ln(III), le rayon ionique décroît au fil de la série. Dans le cas de Eu(III), les deux stœchiométries ont été proposées : $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ en solution concentrée de K_2CO_3 ($4,2 > [\text{K}^+] > 3,8 \text{ mol.L}^{-1}$, sel de fond

KCl) [66FAU/FRO] et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ en solution concentrée de Na_2CO_3 ($[\text{Na}^+]=3 \text{ mol.L}^{-1}$, sel de fond NaClO_4) [05VER/VITb]. Ces deux résultats ont été obtenus par mesure de solubilité. On peut ainsi se demander si le contre-ion en solution peut stabiliser des complexes plus chargés, par formation de paires d'ions par exemple.

Avant d'examiner de telles hypothèses, il convient de considérer que la différence de stœchiométrie pourrait aussi être le résultat de différentes interprétations, issues de différents laboratoires. En effet, certaines méthodes expérimentales ne permettent pas d'obtenir des informations directes sur la charge ou la nature des espèces en solution. L'interprétation des résultats expérimentaux peut donc parfois conduire à la prise en compte d'une espèce n'existant pas en solution (pour améliorer la reconstruction théorique du signal expérimental, en introduisant plus de paramètres ajustables dans le modèle utilisé pour la re-construction en question) ou au contraire à l'omission d'une espèce. De plus, la stabilisation des complexes limite nécessite l'utilisation de solutions très concentrées. Il faut donc prendre en compte l'activité des espèces chimiques. Ces activités reposent sur l'utilisation de formules semi-empiriques (Debye-Hückel, Davies, TIS, Pitzer) nécessitant l'utilisation de plus ou moins de paramètres ajustables, qui peuvent eux aussi conduire à des problèmes d'interprétation si ces paramètres sont trop nombreux.

Ce problème d'analogie peut avoir des conséquences importantes sur la prédiction du comportement des radionucléides (RN) dans la géosphère, lorsque les bases de données thermodynamiques sont établies à partir d'analogies. En France, une solution étudiée pour l'évacuation définitive des déchets radioactifs de "haute activité et à vie longue" (HAVL) est le stockage dans une formation géologique profonde de faible perméabilité : les argilites du Callovo-Oxfordien. Ces déchets HAVL représentent une faible part du volume total des déchets radioactifs (0,2%) mais 96% de leur radioactivité totale. Les performances de sûreté à long terme d'un tel centre de stockage dépendent des caractéristiques de la formation géologique choisie. Le relâchement des RN dans la géosphère devrait être limité durant plusieurs dizaines de milliers d'années grâce à la redondance des dispositifs "multi barrières" de sécurité. Après cette période, les eaux souterraines pourraient transporter les RN vers la biosphère. La vitesse du transport dépendra de la forme chimique des RN. Ceux-ci peuvent en effet être stabilisés sous formes complexées, adsorbées, colloïdales, particulaires, et à de degrés d'oxydation variés, en fonction des conditions chimiques du stockage. Les An sont relativement abondants dans les déchets HAVL. Ces éléments chimiques peuvent être stabilisés à différents degrés d'oxydation compris entre +III et +VII. Les eaux souterraines présentes dans les argilites du Callovo-Oxfordien ont un caractère réducteur. Les An devraient être majoritairement stabilisés aux degrés d'oxydation +III et/ou +IV. De nombreuses études ont été menées dans des solutions synthétiques, contenant un ou plusieurs ligands représentatifs de ceux attendus dans les eaux souterraines, afin d'évaluer la cinétique de migration des RN. Quelques données thermodynamiques, nécessaires pour modéliser la migration des RN dans la géosphère, présentent encore des incohérences, notamment pour le système An(III)/CO_3^{2-} .

L'objectif de ce travail est d'étudier la complexation des Ln(III) dans des solutions concentrées en carbonate afin de lever l'incertitude existant sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite.

Les Ln(III) ont été choisis plutôt que les An(III), afin de limiter les phénomènes d'oxydo-réduction, puisque peu de Ln(III) sont oxydables ou réductibles. De plus, ils ne sont pas radioactifs, ce qui élargit l'éventail des techniques utilisables avec des appareils non nucléarisés. L'influence de quatre contre-ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite a aussi été étudiée.

Il n'existe pas de technique universelle utilisable pour les études de spéciation. Cependant, il semble que des mesures de solubilité soient une approche efficace pour déterminer la stœchiométrie des complexes carbonate limite. En effet, une étude menée au laboratoire a récemment montré qu'il était difficile de déterminer sans ambiguïté, par méthode spectroscopique, la stœchiométrie des complexes de Eu(III) formés en milieu $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ lorsque plusieurs espèces sont présentes en solution. Ainsi, la variation de la fluorescence de Eu(III) dans différentes solutions concentrées en carbonate pourrait s'expliquer par la formation de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, alors que des mesures de solubilité réalisées sur $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ ont montré, par analyse de pente, que $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ était le complexe carbonate limite de Eu(III) [05VER]. Toutefois, l'équilibre chimique n'est atteint qu'après quelques jours à quelques semaines pour les équilibres de solubilité.

La première étape des mesures de solubilité est la précipitation, et la caractérisation, des solides stables dans les solutions concentrées en carbonate d'alcalin (dans lesquelles seront ensuite faites les études de solubilité), à pression atmosphérique et température ambiante. Ces solides sont des carbonate doubles $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2$ [66FAU/FRO, 83FER/GRE, 87ROB, 94GIF, 05VER/VITb]. La bibliographie montre que la synthèse des solides $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ est relativement bien connue, alors que pour les carbonates doubles à base d'autres alcalins, très peu d'études sont disponibles. Il apparaît que diverses méthodes sont employées pour la synthèse, mais celles-ci ne sont parfois décrites que sommairement. De plus, nombre d'auteurs ne font que l'analyse chimique de leurs solides, et ne caractérisent pas leurs précipités par diffraction des rayons X. Ces études ne permettent donc pas de conclure sur la présence d'une unique phase solide.

La complexation de Eu(III) a aussi été étudiée par SLRT dans des solutions de carbonate d'alcalins. Cette technique, qui permet de travailler sous la limite de solubilité de Eu, sonde la sphère interne de complexation du cation Eu^{3+} . Une variation du nombre de ligands, dans la sphère interne de complexation, se traduit par des changements de temps de vie de fluorescence, et par des modifications de l'allure des spectres. Le comportement des complexes limite de lanthanides sera aussi observé par électrophorèse capillaire (EC), technique sensible à la taille et surtout à la charge des solutés. Cette technique permet d'étendre l'étude à la quasi totalité des Ln(III), car contrairement à la SLRT qui repose sur la fluorescence des éléments chimiques, elle repose uniquement sur le fait que les espèces à analyser doivent être chargées pour pouvoir être séparées. Mais l'utilisation de l'EC comme outil de spéciation est relativement récente. Elle n'a, à notre connaissance, jamais été utilisée pour étudier des complexes inorganiques en solution aqueuse concentrée. Enfin, quelques essais de coprécipitation des An(III) par les Ln(III) ont été entrepris dans ce travail.

Ce mémoire est composé de trois parties. La première partie présente le principe des différentes techniques utilisées pour caractériser les solides, ou pour analyser la composition des solutions étu-

diées (*cf.* chapitre 1). La deuxième partie est consacrée à la précipitation et à la caractérisation de solides stables dans des solutions concentrées en CO_3^{2-} , à température ambiante et pression atmosphérique (*cf.* chapitre 2), ainsi qu'aux mesures de solubilité réalisées avec ces solides en milieu Na^+ (*cf.* chapitre 3). La troisième partie rassemble l'étude de l'influence du contre-ion en solution sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite par EC (*cf.* chapitre 4) et SLRT (*cf.* chapitre 5). Des essais de coprécipitation sont aussi proposés en annexe (*cf.* annexe 1).

Les parties en anglais correspondent à des publications soumises dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture :

- Violaine Philippini, Thomas Vercouter, Annie Chaussé, Pierre Vitorge (2007) - PRECIPITATION OF $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ AND $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS FOR $\text{Alk}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ AND $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$, **Journal of Solid State Chemistry** (soumis)
- Violaine Philippini, Thomas Vercouter, Pierre Vitorge and Annie Chaussé (2007) - EVIDENCE OF DIFFERENT STOICHIOMETRIES FOR THE LIMITING CARBONATE COMPLEXES ACROSS THE LANTHANIDE(III) SERIES, **New Journal of Chemistry** (soumis)
- Violaine Philippini, Jean Aupiais, Sylvain Topin, Chrystel Ambard, Thomas Vercouter, Annie Chaussé, Pierre Vitorge (2007) - EVIDENCE OF DIFFERENT STOICHIOMETRIES FOR THE LIMITING CARBONATE COMPLEXES AMONG THE LANTHANIDE(III) SERIES, A CAPILLARY ELECTROPHORESIS-MASS SPECTROMETRY STUDY, **Electrophoresis** (soumis).

Chapitre 1

Description des techniques utilisées

Les méthodes et techniques utilisées dans le cadre de cette étude sont présentées ici. Dans un premier temps, les techniques employées pour caractériser les solides et les solutions lors de mesures de solubilité et de coprécipitation : diffraction des rayons X, thermogravimétrie, microscopie électronique à balayage, dosage élémentaire ou isotopique des cations métalliques présents en solution par spectrométrie γ , spectrométrie de masse ou spectrométrie optique (*cf.* §1.1). Ensuite, les deux techniques permettant de différencier plusieurs complexes aqueux à base de lanthanides(III), présents simultanément en solution, grâce à leurs propriétés de fluorescence (spectroscopie laser résolue en temps) ou grâce à leur mobilité dans un champ électrique (électrophorèse capillaire) sont décrites (*cf.* §1.2 et §1.3).

1.1 Caractérisation des solides et dosages en solution

1.1.1 Diffraction des rayons X

Principe

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique (**FIG. 1.1 (A)**). Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (=diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg (**FIG. 1.1 (B)**). Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. A chaque famille de plans (hkl) de distance inter-réticulaire d_{hkl} , correspond un pic du diffractogramme donné par l'angle 2θ , θ étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (**FIG. 1.1 (C)**). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Les ondes diffusées interfèrent alors entre elles. Dans le cas d'un cristal, les atomes sont ordonnés, ils sont placés à des intervalles réguliers, les interférences peuvent alors

être constructives dans certaines directions de l'espace (les amplitudes s'additionnent) et destructives dans d'autres (les amplitudes s'annulent). Les angles de déviation correspondant aux interférences constructives, sont donnés par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (1.1)$$

où d_{hkl} est la distance entre les plans, θ est la moitié de l'angle de déviation et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Dans le cas d'une poudre, les orientations des grains sont aléatoires, toutes les orientations cristallines sont présentes. Pour une incidence donnée, quelques cristallites, pour lesquelles les conditions de Bragg sont respectées, vont diffracter les rayons X incidents (**FIG. 1.1 (D)**). L'organisation de la matière cristalline peut-être sondée : les symétries cristallines, les paramètres de maille, la taille des cristallites. Une analyse plus poussée peut permettre de décrire les micro-distorsions des matériaux cristallins voire même la position des atomes (par exemple par modélisation de Rietveld) [96BRO].

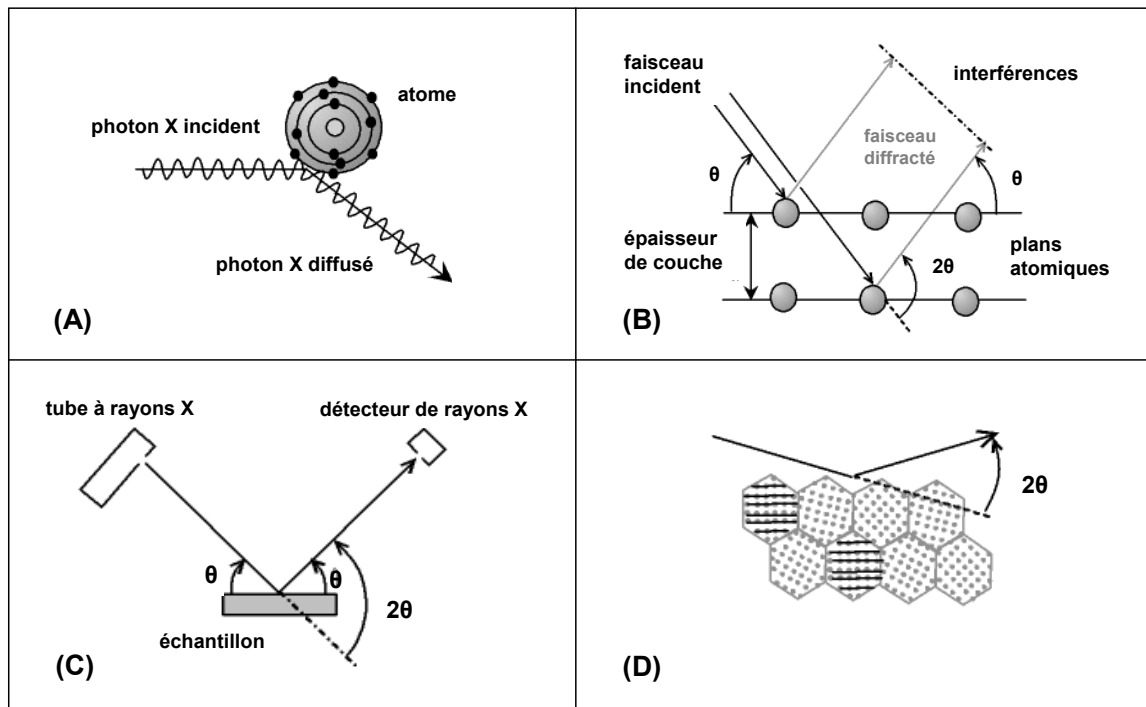


FIG. 1.1 – (A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C) Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre.

Montage expérimental

L'appareillage utilisé est un diffractomètre Bragg-Brentano (Panalytical X'Pert Pro, Philips) en configuration $\theta - 2\theta$ piloté par les logiciels *X'Pert data Collector* qui assure l'acquisition des données et *X'Pert High Score* qui assure le traitement des données. Dans cette géométrie, l'échantillon est horizontal, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement, l'angle 2θ correspond

à la déviation du faisceau (**FIG. 1.1 (C)**). Le dispositif expérimental est muni d'un monochromateur arrière, placé après l'échantillon, devant le détecteur. Celui-ci se présente comme un monocristal sélectionnant une étroite gamme de longueurs d'onde (longueurs d'onde du cobalt $K_{\alpha 1}=1,78901$ nm et $K_{\alpha 2}=1,79290$ nm).

Traitement des résultats

Dans un premier temps, la diffraction des rayons X a été utilisée pour faire de l'identification de phase cristalline. Les diffractogrammes de poudres obtenus expérimentalement ont été comparés avec des diffractogrammes contenus dans une base de données (base de données PDF-2).

Grâce à la relation de Bragg, il est possible de relier directement la position ($2\theta_{hkl}$) des pics obtenus sur un diffractogramme à la distance inter-réticulaire (d_{hkl}) de la famille de plans correspondant. Connaissant le système cristallin, il est possible de calculer les paramètres de maille de la structure. Les paramètres identifiés par le logiciel *X'Pert High Score* sont : la position des pics (2θ), l'aire des pics (A), la largeur à mi-hauteur (H). La position de la raie $K_{\alpha 1}$ de chaque plan est ainsi déterminée de façon précise. La détermination des structures cristallines des carbonates doubles $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés en vue des mesures de solubilité (cf. §2.3.3) a été réalisée par la minimisation de la somme des écarts quadratiques entre les positions théoriques et les positions expérimentales des pics. La position théorique des pics étant celle déterminée par Mochizuki *et al.* pour $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Sm, Gd et Dy) pour un réseau quadratique P4/mmm [74MOC/NAG]. Les pics supplémentaires ont été indexés grâce au programme U-FIT [92EVA].

1.1.2 Thermogravimétrie-Analyse thermique différentielle

La thermogravimétrie (TG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de la variation de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps, dans une atmosphère contrôlée. Elle permet d'analyser de faibles quantités d'échantillon (quelques mg). Deux techniques sont couplées à la TG : l'analyse thermique différentielle (ATD) et la spectrométrie de masse (SM) en phase gazeuse. La première consiste en une simple mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et un creuset de référence, donnant des informations sur les phénomènes thermiques associés aux pertes de masse (réactions endothermique ou exothermique par exemple) [92EYR/ACC]. La TG fournit une indication précise concernant la perte de masse globale, mais ne fournit aucune indication sur la nature des gaz émis. La spectrométrie de masse complète la TG en mesurant la masse molaire des molécules de gaz émises. La connaissance des masses molaires des gaz dégagés, alliée à la connaissance chimique de l'échantillon, permet de déterminer presque systématiquement la nature exacte de ces gaz, lorsque plusieurs composés gazeux ont la même masse molaire. Un capillaire relié au spectromètre de masse permet le prélèvement des gaz au voisinage de l'échantillon. La différence de pression entre les deux extrémités du capillaire entraîne les gaz vers la chambre d'analyse du spectromètre dans laquelle le vide est assuré par un groupe de pompage. Les

espèces gazeuses y sont ionisées, fractionnées et finalement séparées aux moyens de divers champs électriques et magnétiques en fonction de leur rapport masse/charge (*cf.* §1.1.4). Les informations obtenues sont donc les variations de masse, le caractère endothermique ou exothermique des réactions associées aux pertes de masse et la nature des gaz émis.

Dans la configuration utilisée, (1) l'échantillon introduit dans un creuset en alumine et un creuset en alumine vide (**FIG. 1.2 (A)**) et (2) un creuset en alumine vide (référence) sont placés au bout de deux cannes, dans deux fours séparés subissant les mêmes variations de températures (**FIG. 1.2 (B)**). Les éléments chauffants des fours verticaux symétriques sont des résistors en graphite permettant de travailler dans une gamme de températures comprises entre 20 et 1600 °C. Les résistors, isolés de la chambre d'analyse par un tube d'alumine, sont protégés par un gaz inerte : l'argon. La régulation de la température est pilotée par un thermocouple placé dans la chambre d'analyse, à proximité de l'échantillon. Un circuit d'eau permet de refroidir les parois externes des fours. Les variations de températures sont mesurées grâce à un ensemble de thermocouples. Les variations de masse induites par le cycle de température programmé sont mesurées grâce à un dispositif constitué d'un fléau (auquel sont reliées les deux cannes en position verticale suspendue), et d'un moteur électromagnétique [01DAU] (**FIG. 1.2 (C)**). Un volet optique à fente occulte le faisceau d'une source lumineuse qui éclaire deux photorésistances fixes. Le volet répartit l'intensité lumineuse sur les deux photorésistances. En cas de déséquilibre du fléau, cette intensité est inégalement répartie sur les photorésistances. Le déséquilibre mécanique se transforme en déséquilibre électrique et des bobines électromagnétiques de rappel ramènent le fléau dans sa position d'équilibre. Le courant nécessaire au maintien du fléau dans sa position d'équilibre est proportionnel à la force à compenser. Ainsi le module de mesure est une balance dite "compensée". Un tel capteur est utilisé pour éviter un déplacement de l'échantillon, qui pourrait être soumis à des gradients thermiques dans le four.

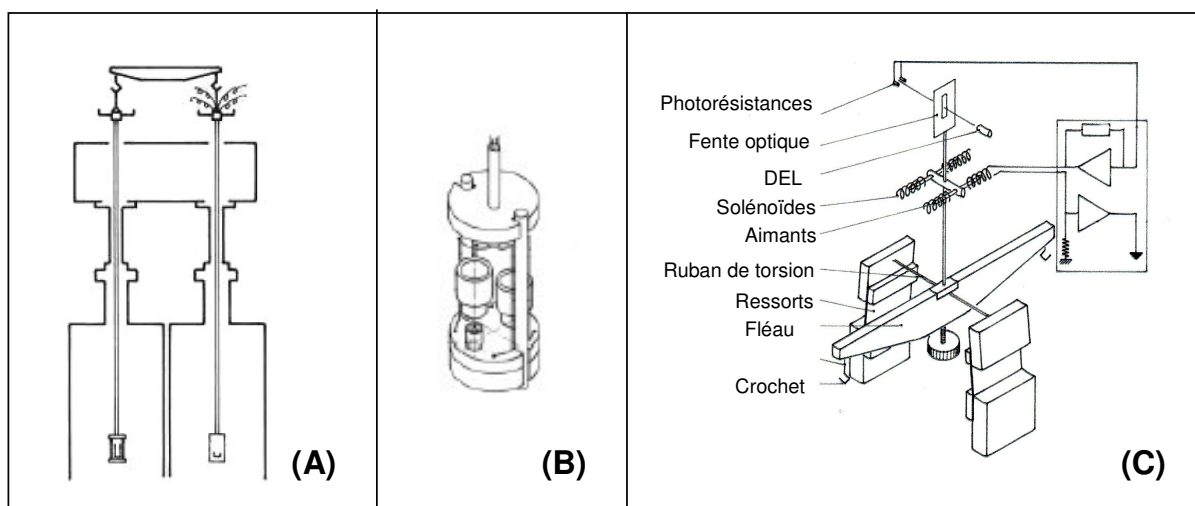


FIG. 1.2 – (A)Schéma de la canne ATD tricouple. (B) Schéma des fours en graphite et des cannes TG-ATD. (C) Schéma de la microbalance.

Les carbonates doubles $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés en vue des mesures de solubilité (*cf.* §3) ont été caractérisés par TG-ATD-SM. Les coefficients stoechiométriques $\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$ et $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ des solides

ont été déterminés en imposant des gradients de températures compris entre 40 et 1200 à 1400°C.

1.1.3 Microscopie électronique à balayage - Spectrométrie de rayon X à sélection d'énergie

La microscopie électronique à balayage, couplée à la spectrométrie de rayon X à sélection d'énergie (MEB-EDS), est une méthode non destructive capable de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition élémentaire des échantillons.

Un MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire un fin faisceau d'électrons, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. De plus, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide (**FIG. 1.3**) [06PAQ/RUSb].

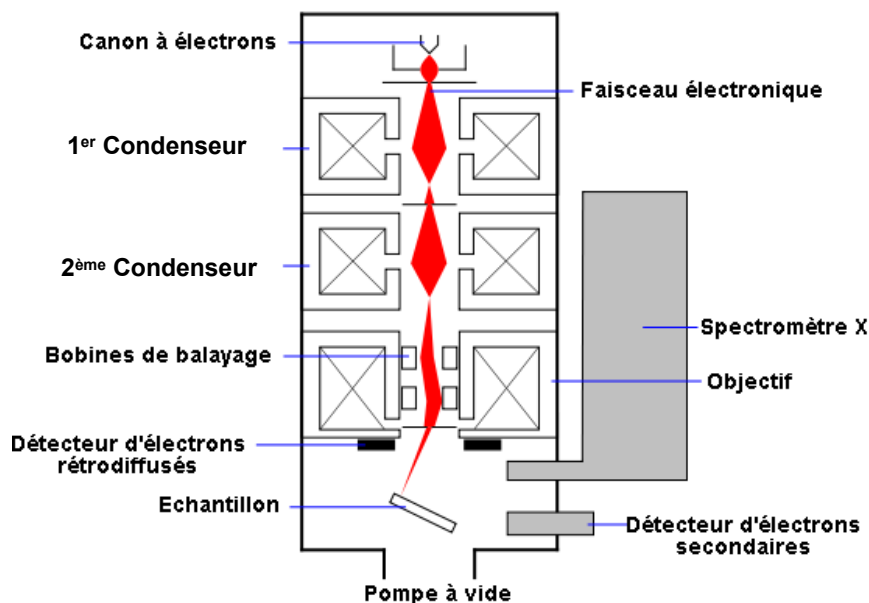


FIG. 1.3 – Schéma de principe d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS".

Un échantillon, déposé sur un disque de carbone adhésif, est bombardé sous vide par le faisceau d'électrons. Ces électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Les interactions électrons-échantillon engendrent un spectre d'émission de rayons X caractéristique de la composition chimique élémentaire de l'échantillon. Le détecteur de rayons X "EDS" (à sélection d'énergie) est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Un photon X d'énergie E_0 produit dans le cristal un nombre N de paires électron-trou proportionnel à l'énergie du photon : $N = E_0 / E_i$, E_i étant l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou. La charge collectée par les électrodes aux bornes d'une capacité en série avec le préamplificateur, est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident. Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre

d'émission de l'échantillon. Il est nécessaire de maintenir le détecteur à basse température, par refroidissement à l'azote liquide. Le rapport des intensités du pic d'émission de l'élément considéré dans l'échantillon et du pic d'émission dans un échantillon témoin permet de déterminer une concentration apparente. Cette concentration doit être corrigée de facteurs de matrice (le faisceau d'électrons est ralenti de façon différente suivant la composition des matrices), de facteurs d'absorption (les rayonnements émis peuvent être réabsorbés) et de la fluorescence (le rayonnement émis par un élément A peut provoquer la fluorescence d'un élément B de la matrice : ainsi la concentration de A est sous estimée alors que celle de B est surestimée). Cette technique est utilisée dans cette étude pour faire de l'analyse qualitative plutôt que quantitative.

Des électrons secondaires de basse énergie sont aussi produits lors du balayage de l'échantillon par les électrons. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit puisque la zone de réémission fait environ le même diamètre que le faisceau. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. Le signal est amplifié. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image topographique de la zone balayée [06PAQ/RUSa].

La pureté et la morphologie des carbonates doubles $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés en vue des mesures de solubilité (cf. §3) ont été caractérisées par MEB-EDS (JEOL JSM-6100, équipé d'une diode Noran, système d'acquisition Spirit). Cette analyse permet de s'assurer de l'absence d'impuretés à base d'autres alcalins ou d'autres lanthanides que ceux attendus dans chacun des solides. Certains résidus des analyses thermogravimétriques ont été caractérisés par MEB-EDS afin de connaître leur composition élémentaire qualitative.

1.1.4 Spectrométrie d'émission optique et spectrométrie de masse

Les spectromètres d'émission optique (AES : "atomic emission spectroscopy") et les spectromètres de masse (MS : "mass spectroscopy") permettent de doser simultanément et rapidement la quasi totalité des éléments présents dans un échantillon, à l'état de traces, voire d'ultratraces. Ces deux appareils sont composés d'un système d'introduction, d'une source d'excitation ou d'ionisation, d'un analyseur et d'un ensemble de détection. Ils sont pilotés par un système informatique, qui permet aussi de traiter les données obtenues (**FIG. 1.4**). La même source d'excitation/d'ionisation est mise en oeuvre par tous les appareils utilisés dans cette étude : une torche à plasma. Cependant, les analyseurs utilisés sont différents, il s'agit d'un spectromètre de masse ou d'un spectromètre d'émission optique.

Pour les deux appareils, le système d'introduction des échantillons sous forme liquide est identique. Un passeur automatique d'échantillons, couplé à une pompe péristaltique, introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes, à l'aide d'un fort flux d'argon. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (comprise entre 6000 et 10000 K), suffisante pour vaporiser,

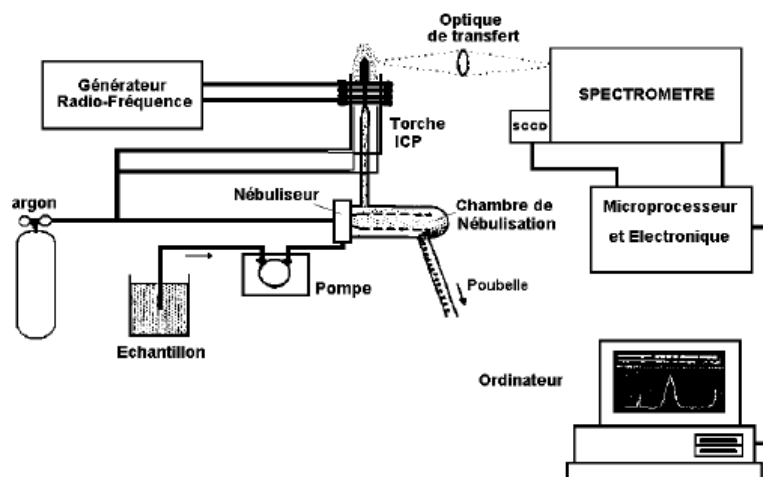


FIG. 1.4 – Schéma de principe d'un spectromètre couplé à une torche à plasma.

dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Les molécules sont totalement dissociées dans la décharge, et les ions produits sont généralement monoatomiques.

Spectromètre de masse

Une partie du plasma est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou platine ("le sampler"), puis se détend sous l'effet du vide modéré (1 à 2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel et passe ensuite dans un deuxième orifice ("le skimmer"). Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques (appelé lentille ionique), extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire (FIG. 1.5) ou à double focalisation (FIG. 1.6).

Filtre quadripolaire : Ce filtre de masse transmet uniquement les ions présentant un rapport masse/charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu et alternatif. Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive les ions trop légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans le plan de la paire négative, les ions trop lourds sont déviés. La combinaison de ces quatre barres sélectionne les ions ayant le rapport masse/charge désiré. Ils sont transmis au détecteur.

Filtre à double focalisation : Un secteur électrostatique est un élément dispersif en énergie tandis qu'un secteur magnétique est dispersif en vitesse (pour des ions de même masse). En combinant convenablement un secteur magnétique et un secteur électrostatique, le faisceau d'ions est focalisé à la fois en direction et en énergie. De tels instruments sont dits "à double focalisation". Les ions ayant le bon rapport masse/charge sont transmis au détecteur.

La première partie du détecteur consiste en un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. A

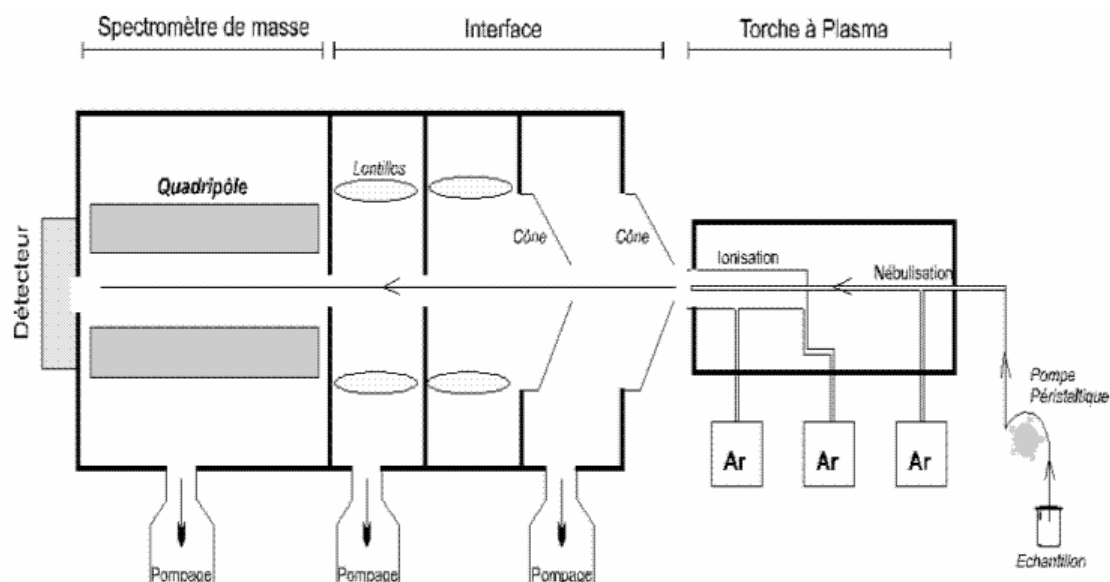


FIG. 1.5 – Schéma de principe d'un ICP-MS quadripolaire.

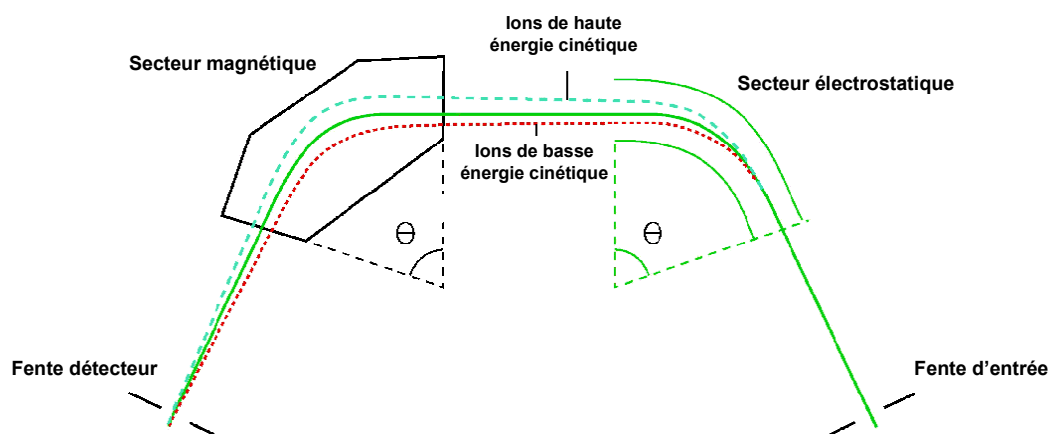


FIG. 1.6 – Schéma de l'analyseur de masse de l'ICP-SFMS (d'après [07AMB]).

l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups). Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à un étalonnage réalisé dans les mêmes conditions que l'analyse des échantillons.

Spectromètre d'émission optique

Les électrons des atomes excités (ionisés) dans le plasma, retournent à l'état fondamental en émettant des photons dont l'énergie est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. La séparation des radiations en fonction de leur énergie est réalisée avec un monochromateur. Un spectromètre UV-visible (165-900 nm) mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes par relaxation des éléments excités ou ionisés. Le détecteur est une caméra CCD qui transforme les photons du rayonnement UV-visible en un signal électrique analogique. Ce signal est

ensuite numérisé par un convertisseur analogique-numérique, puis amplifié, et traité pour obtenir le spectre d'émission. L'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité d'élément présent dans le plasma. Elle est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un étalon, analysé dans les mêmes conditions.

Pour ces deux techniques, il faudra veiller à choisir correctement la masse ou la longueur d'onde d'émission des éléments d'intérêts pour éviter les possibles interférences entre les divers éléments présents dans les échantillons.

Trois appareils ont été utilisés durant cette étude. Deux ICP-AES (Perkin Elmer Optima 2000 DV et Horiba Jobin Yvon Activa), le premier pour l'analyse des prélèvements de mesures de solubilité (*cf.* Chapitre 3) et pour la détermination du rapport $[Alc^+]/[Ln^{3+}]$ des carbonates doubles $AlcLn(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ (*cf.* chapitre 2), le second pour l'analyse des solutions radioactives issues des prélèvements des mesures de coprécipitation (*cf.* annexe 5.5). L'ICP-MS quadripolaire (Thermo Electron X7) a été utilisé pour certaines solutions radioactives issues des prélèvements des mesures de coprécipitation (*cf.* chapitre 5.5) et l'ICP-MS à double secteur (VG Elemental Axiom) a été utilisé lors du couplage avec l'électrophorèse capillaire (*cf.* §1.3).

1.1.5 Spectrométrie γ

Principe

Des photons γ accompagnent la plupart des désintégrations radioactives. Ils ont des énergies discrètes comprises entre 20 keV et quelques MeV, caractéristiques des transitions ayant lieu lors de la désexcitation des noyaux. Plusieurs photons γ d'énergies différentes peuvent être émis par un même noyau. La probabilité d'émission de chacun de ces photons (I) est tabulée. La mesure des photons au moyen d'un dispositif permettant de les classer en fonction de leur énergie, et l'analyse du spectre obtenu, permettent d'identifier et de quantifier, étalonnage à l'appui, les radionucléides présents dans l'échantillon. En effet, le nombre de photons émis à une énergie donnée est représentatif de la quantité d'émetteurs γ présents en solution. Ce nombre de photons est proportionnel à l'aire du pic enregistré à l'énergie caractéristique de la transition observée. Les spectres obtenus sont généralement constitués de plusieurs pics superposés à une distribution continue. Cette allure est due à plusieurs phénomènes liés aux interactions rayonnement-matière (**FIG. 1.7**) :

- l'effet photoélectrique : le photon interagit directement avec un électron d'un atome du détecteur et disparaît en lui transférant toute son énergie. C'est l'effet recherché en spectrométrie γ , il est prépondérant aux basses énergies.
- l'effet Compton : il représente la diffusion des photons par les électrons des atomes du détecteur, les photons perdent alors une partie, variable, de leur énergie. Le bruit de fond, cosmique ou autre, est principalement induit par cet effet. Il est représenté par un large front sur les spectres.
- la création de paires : le photon disparaît en créant simultanément un électron et un positon. L'énergie minimale nécessaire à l'amorce de cet effet doit être au moins égale à la masse au re-

pos de ces deux particules, à savoir 1022 keV. Le positon, ralenti dans la matière puis s'annihile rapidement avec un électron et la réaction donne lieu à la création de deux photons de 511 keV.

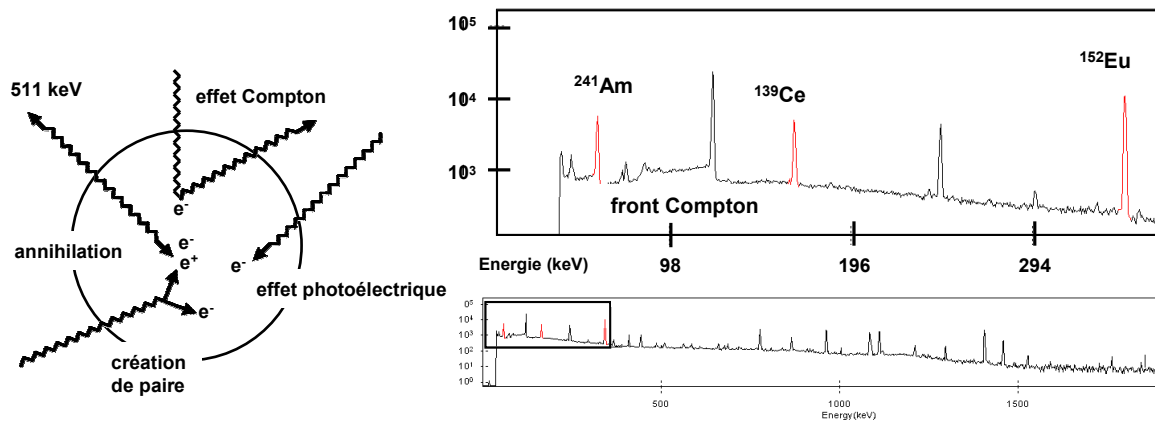


FIG. 1.7 – Interactions des photons γ avec le détecteur et schéma des spectres obtenus.

Si l'arrivée d'un photon dans le détecteur engendre l'ionisation d'un atome du cristal semi-conducteur par un des effets cités ci-dessus, un électron primaire est éjecté avec une certaine énergie cinétique qu'il va céder aux électrons rencontrés sur son parcours. Ces électrons secondaires vont alors passer de la bande de valence à la bande de conduction laissant des "trous" (lacunes) dans la bande de valence. Les électrons vont ensuite être collectés au niveau de l'anode tandis que les trous vont se déplacer vers la cathode sous l'application d'un fort champ électrique. Les électrons ainsi collectés vont être transformés par la chaîne de mesure en une variation de tension, puis en un signal numérique. Le détecteur choisi est un détecteur coaxial (détecteur germanium GC4018 de diamètre 61 mm, de longueur 60 mm, de distance jusqu'à la fenêtre de mesure 5 mm) utilisé sur une gamme d'énergie comprise entre 50 keV et 2 MeV.

Montage expérimental et traitement des résultats

Trois traceurs radioactifs sont présents simultanément dans les solutions à analyser : ^{139}Ce , ^{152}Eu et ^{241}Am . Les énergies (E), les probabilités d'émission (I) et les efficacités (ϵ) des raies gamma analysées sont :

- ^{139}Ce : $E=165,9$ keV, $I=79,90\%$ et $\epsilon=2,94\%$,
- ^{152}Eu : $E=344,3$ keV, $I=26,6\%$ et $\epsilon=1,70\%$,
- ^{241}Am : $E=59,5$ keV, $I=35,90\%$ et $\epsilon=0,98\%$.

L'efficacité (ϵ) est définie comme le rapport du nombre d'événements présents dans le pic d'absorption totale à l'énergie E, au nombre de photons émis par la source à cette énergie. Cette valeur est propre au détecteur pour lequel une courbe expérimentale est établie en fonction de l'énergie, à l'aide d'une source étalon multi élémentaire. De plus, la courbe obtenue est valable pour une configuration matérielle donnée, et pour une géométrie de mesure précise (ici des flacons de 50 mL et une mesure faite en géométrie rapprochée). Les mesures d'activité sont toutes ramenées à t_0 (date d'étalonnage de la source par le fournisseur). Ainsi deux phénomènes sont pris en compte : la décroissance de la source depuis sa fabrication (K_w) et la décroissance de la source pendant la mesure (K_c).

$$K_c = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)t_c} \left(1 - e^{-\frac{\ln(2)t_c}{T_{1/2}}} \right) \quad (1.2)$$

$$K_w = e^{-\frac{\ln(2)t_w}{T_{1/2}}} \quad (1.3)$$

avec $T_{1/2}$ la période radioactive du radionucléide, t_c la durée de la mesure, t_w le temps écoulé depuis la fabrication de la souce. L'activité (A) dans les échantillons dépend de K_w , K_c , t_c , I , ε et de la surface nette du pic (S) :

$$A = \frac{S}{\varepsilon I t_c K_c K_w} \quad (1.4)$$

Ainsi l'incertitude sur l'activité mesurée est définie par :

$$\sigma_A = A \sqrt{\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{K_c}}{K_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{K_w}}{K_w}\right)^2} \quad (1.5)$$

Les valeurs des activités en solution, ne seront jamais données nulles, mais inférieures à la limite de détection :

$$LD = \frac{8,8\sqrt{RB}}{\varepsilon I t_c K_c K_w} \quad (1.6)$$

avec R la largeur totale à mi-hauteur d'un pic (keV) et B la valeur moyenne du bruit de fond continu (en nombre d'impulsion/keV).

1.2 Spectroscopie laser résolue en temps

La spectroscopie laser résolue en temps (SLRT), développée au CEA dans les années 1980, est basée sur l'excitation d'un élément fluorescent par laser pulsé, suivie d'une mesure du signal de fluorescence pendant un intervalle de temps défini. Les principaux avantages de cette technique sont la rapidité d'analyse, la sensibilité et la sélectivité vis-à-vis de l'espèce étudiée. Nous l'utilisons en milieu aqueux où elle permet de sonder la première sphère de coordination de l'élément fluorescent. Ainsi, c'est un outil de choix pour les études de complexation. La fluorescence de deux lanthanides (Eu(III) et Dy(III)) est étudiée dans ce travail.

1.2.1 Principe de la SLRT

La fluorescence

La fluorescence est un phénomène de luminescence qui se traduit par "l'émission de radiations électromagnétiques sous l'exposition d'une radiation de même type ayant soit la même énergie (résonance) soit une énergie plus grande" [89BUN/CHO]. La fluorescence correspond à des transitions entre états de même spin à des temps très courts (10^{-12} à 10^{-6} s). Dans le cas des Ln ou des An, les temps caractéristiques des émissions sont le plus souvent de l'ordre de la microseconde ou supérieurs, et l'émission de radiations s'accompagne d'un changement de spin, comme dans le cas de

la phosphorescence. Le terme luminescence, plus général, serait donc mieux adapté aux éléments 4f et 5f. Historiquement, le terme de fluorescence a été retenu pour définir l'émission radiative de ces éléments, c'est celui qui est utilisé dans cette étude.

L'état électronique d'une molécule dépend de l'arrangement des électrons autour des noyaux, par l'intermédiaire des quatre nombres quantiques représentant chaque électron. A chaque niveau énergétique d'une molécule ou d'un ion correspond un terme spectroscopique noté $^{2S+1}L_J$, où S représente le moment résultant des couplages entre spins ($\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$), L représente le moment résultant des couplages entre orbitales ($\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et L=S, P, D, F, G...) et J représente le moment cinétique total ($\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$). Chaque couple (L,S) définit un terme spectroscopique, et pour une configuration électronique donnée, il existe autant de valeurs discrètes d'énergie que de couples (L,S). L'état correspondant à la plus faible énergie est appelé état fondamental, les autres étant des états excités. Pour Eu(III), l'état fondamental est représenté par le terme spectroscopique 7F_0 , et pour Dy(III) par le terme spectroscopique $^6H_{15/2}$. Un atome absorbe de l'énergie lumineuse si la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est égale au produit $h\nu$ (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière incidente). La désexcitation qui s'ensuit peut donner lieu à des émissions de fluorescence.

Les performances de la SLRT

Rapidité d'analyse Si les paramètres d'acquisition (intensité de la lumière incidente (I^0), temps de comptage (t_{int}), longueur du trajet optique (l)) sont judicieusement choisis, et si l'espèce considérée possède de bonnes propriétés de fluorescence (coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'excitation ($\epsilon_{\lambda_{\text{exc},i}}$), rendement quantique de fluorescence à la longueur d'onde d'émission ($\phi_{\lambda,i}$)), l'acquisition d'un spectre prend quelques dizaines de secondes et celui d'une courbe de décroissance temporelle de la fluorescence quelques minutes.

Sensibilité Les éléments f d'intérêt présentent des coefficients d'absorption relativement faibles dans la gamme UV-visible, ce qui rend leur analyse par fluorimétrie classique très limitée. Toutefois, l'utilisation d'une excitation laser pulsée, très intense et possédant une très faible divergence spatiale, permet d'accroître considérablement le gain par rapport aux lampes à excitation continue. La limite de détection pour les éléments f d'intérêt est très basse, et atteint par exemple $5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour Tm(III) et $4.10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$ pour Cm(III), en fonction du milieu chimique [91MOU/DEC].

Sélectivité En SLRT, la forme chimique d'un cation fluorescent en solution est caractérisée par son spectre d'absorption, son spectre de fluorescence, et son temps de vie de fluorescence du fait des couplages vibrationnels avec les ligands qui affectent la vitesse de désexcitation. Ainsi il est possible d'observer préférentiellement cette espèce par (1) le choix de la longueur d'onde d'excitation par rapport à ses bandes d'absorption en utilisant un laser accordable, (2) l'identification de ses longueurs d'onde d'émission de fluorescence, et (3) le choix des paramètres temporels de l'acquisition, c'est-à-dire le délai D et la largeur de la porte de mesure L [97MOU/DEC]. Une impulsion laser dure

environ quelques nanosecondes, ce qui est très faible devant le temps de vie de fluorescence des espèces aqueuses des éléments étudiés ici. Chaque tir laser définit le temps initial t_0 à partir duquel la fluorescence est mesurable. Les espèces étudiées peuvent parfois se trouver en présence d'ions ou de molécules organiques ou inorganiques fluorescentes possédant des temps de vie de fluorescence courts (quelques ns). L'acquisition de la fluorescence ne débutera qu'après un temps suffisant (délai D) pour permettre l'extinction du signal parasite, et ne mesurer que la fluorescence émise par les espèces d'intérêt (**FIG. 1.8**). Si plusieurs espèces d'intérêt coexistent en solution et ont des temps de vie suffisamment différents, ce paramètre D peut être ajusté afin de favoriser la fluorescence d'une seule des espèces. Lorsque plusieurs espèces contribuent à la fluorescence émise à une longueur d'onde (λ), l'intensité de fluorescence s'écrit :

$$F_{\lambda}(t) = \sum_i F_{0,\lambda,i} e^{(-\frac{t}{\tau_i})} \quad (1.7)$$

La modélisation des courbes de déclin de fluorescence par des fonctions exponentielles permet de déterminer les intensités de fluorescence à l'origine ($F_{0,\lambda,i}$) et les temps de vie (τ_i) de chaque espèce.

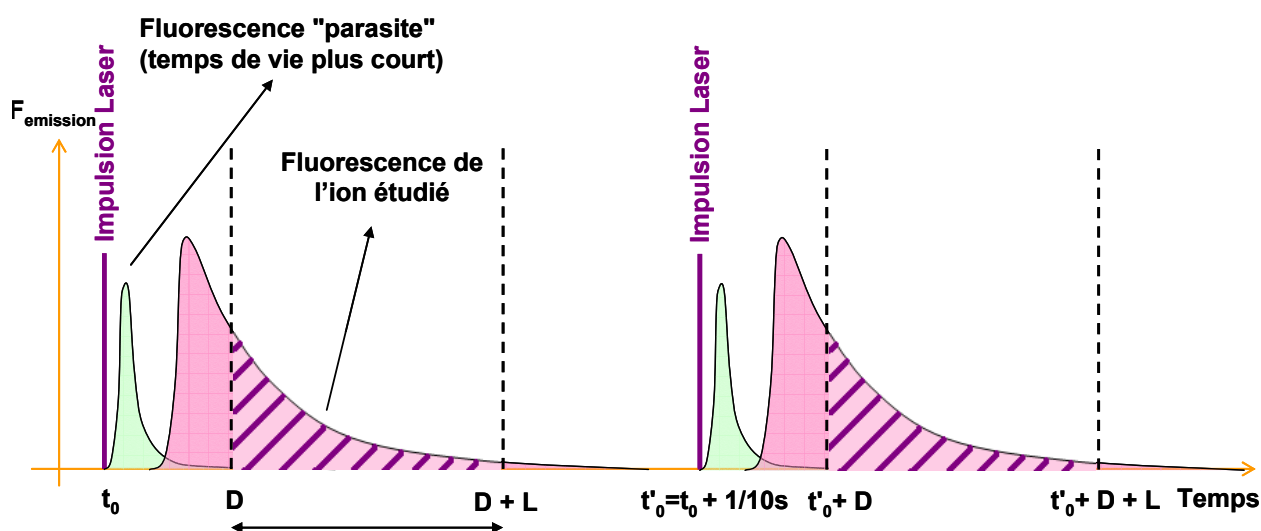


FIG. 1.8 – Principe de la résolution temporelle (d'après [05BUN/PIG]).

1.2.2 Les propriétés de luminescence des lanthanides

Seuls six lanthanides présentent des propriétés de fluorescence adéquates pour des mesures par SLRT : Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) et Tm(III) [06BUN].

Les bandes d'émission correspondant aux transitions f-f des Ln(III) sont étroites et de faible intensité puisqu'elles sont interdites par les règles de parité de Laporte ($\Delta L=0$) [98CHO/PET]. Les orbitales 4f ont une faible expansion radiale, elles sont écrantées, vis-à-vis des ligands, par les couches 5s5p. Elles sont donc peu sensibles à la perturbation générée par un champ de ligand ou par les contre-ions présents en solution, mais les interactions entre spins et moments orbitaux sont fortes (**FIG. 1.9**). Certaines transitions montrent quand même de grandes variations d'intensité en fonction de l'envi-

ronnement du cation analysé. Ces transitions dites "hypersensibles" sont caractérisées par $\Delta J \leq 2$ et $\Delta L \leq 2$. L'origine de l'hypersensibilité n'est pas clairement identifiée [89BUN/CHO].

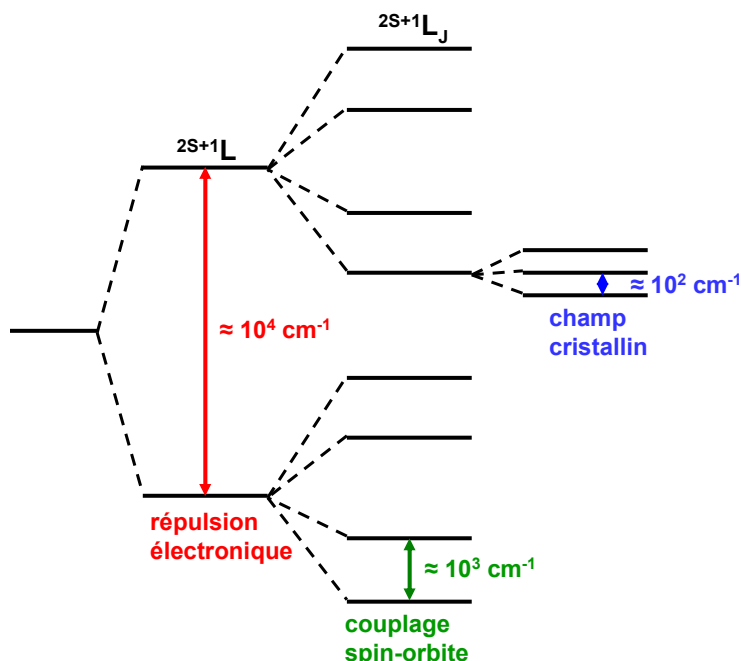


FIG. 1.9 – Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour un ion Ln^{3+} .

Corrélations temps de vie - nombre d'hydratation

La fluorescence des lanthanides libres en solution dans H_2O présente un temps de vie plus faible que dans une solution dans D_2O . Le couplage des états excités des $\text{Ln}(\text{III})$ avec les oscillateurs O-H des molécules d'eau présentes en première sphère de coordination du cation métallique fournit, en effet, un mécanisme efficace pour le transfert d'énergie, résultant en la désexcitation non-radiative des états excités du cation. Chaque oscillateur O-H agit indépendamment et le taux de désexcitation est directement proportionnel au nombre d'oscillateurs liés au cation. Les oscillateurs O-D sont nettement moins efficaces que les oscillateurs O-H pour inhiber la fluorescence.

Horrocks *et al.* ont proposé une méthode pour déterminer le nombre de molécules d'eau moyen en sphère interne ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) pour des lanthanides, par la mesure des temps de vie de fluorescence (en ms) de complexes cristallins possédant un nombre connu de molécules de H_2O et D_2O [79HOR/SUDa, 79HOR/SUDb]. Une relation linéaire entre le temps de vie et le nombre de molécules d'eau a été établie, en supposant que seul le couplage avec H_2O est efficace alors que le couplage avec D_2O ou des ligands est négligeable. Des relations empiriques ont ensuite été déterminées par Zhang *et al.* pour différents $\text{Ln}(\text{III})$, notamment $\text{Eu}(\text{III})$ et $\text{Dy}(\text{III})$ [04ZHA/KIM] :

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Eu}} = \frac{1,05}{\tau} - 0,44 \quad (1.8)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Dy}} = \frac{0,0211}{\tau} - 0,60 \quad (1.9)$$

L'incertitude sur la détermination du nombre de molécules d'eau présentes en première sphère de coordination est $\pm 0,5$.

Spectres de fluorescence de Eu(III)

Pour des longueurs d'ondes d'émission comprises entre 570 et 670 nm, les principales transitions radiatives sont issues de l'état excité 5D_0 vers les niveaux 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 et 7F_3 aux longueurs d'ondes respectives de 579, 592, 616 et 650 nm. Les spectres de Eu(III) en solution $HClO_4$ 0,01 mol.L⁻¹ et Na_2CO_3 2,5 mol.L⁻¹ illustrent l'effet de la complexation sur les spectres de fluorescence (**FIG. 1.10**). En milieu $HClO_4$, Eu(III) existe sous sa forme d'ion aquo libre : Eu^{3+} . En solution Na_2CO_3 il est présent sous une ou plusieurs formes complexées (complexes carbonate ou hydroxyde). L'intensité des différents pics est modifiée sous l'influence du champ de ligand sur les niveaux électroniques. Le rendement de fluorescence de Eu(III) complexé est largement supérieur à celui de l'ion libre (voir ci-dessus l'origine de cette règle mise à profit pour la détermination de n_{H_2O}). Les plus fortes variations sont observées au niveau des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. La complexation de Eu(III) n'induit pas de déplacements importants des pics, mais le changement d'environnement chimique peut modifier le champ de ligand et les levées de dégénérescence des termes. En solution aqueuse, la structure fine n'est pas résolue, mais elle peut se traduire par des variations de la forme des pics. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est peu intense et apparaît lorsque l'environnement de Eu(III) n'est pas centrosymétrique. Par conséquent, elle est très peu marquée sur le spectre de Eu^{3+} , mais peut révéler des abaïssement de symétrie autour du cation central lors de la complexation.

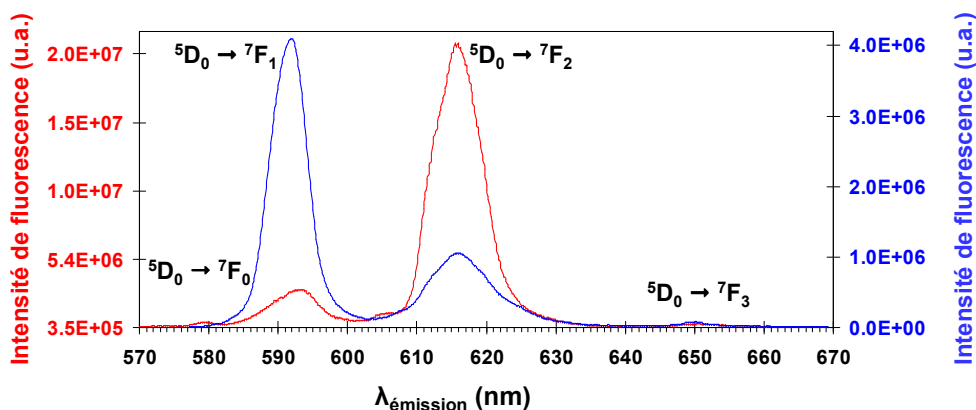


FIG. 1.10 – Spectres de fluorescence de Eu(III) en milieu $HClO_4$ 0,01 mol.L⁻¹ (bleu) et Na_2CO_3 2,5 mol.L⁻¹ (rouge). Paramètres d'acquisition : en milieu $HClO_4$ $[Eu(III)]=0,01$ mol.L⁻¹, $D=10$ μs , $L=300$ μs , en milieu Na_2CO_3 2,5 mol.L⁻¹ : $[Eu(III)]=1,2.10^{-6}$ mol.L⁻¹, $D=10$ μs , $L=1200$ μs .

Spectres de fluorescence de Dy(III)

Pour des longueurs d'ondes d'émission comprises entre 455 et 500 nm et 555 et 595 nm, les principales transitions radiatives sont issues de l'état excité $^4F_{9/2}$ vers les niveaux $^6H_{15/2}$ et $^6H_{13/2}$ aux longueurs d'ondes respectives de 480 et 575 nm. Les spectres de Dy(III) en solutions $HClO_4$ 0,01 mol.L⁻¹ et Na_2CO_3 2,5 mol.L⁻¹ illustrent l'effet de la complexation de Dy(III) sur les spectres de fluorescence (**FIG. 1.11**). L'intensité et la forme des pics sont modifiées sous l'influence du champ de ligand sur les niveaux électroniques. Le rendement de fluorescence de Dy(III) complexé est largement

supérieur à celui de l'ion aquo. Les deux transitions sont très influencées par l'environnement de Dy(III). Au niveau de la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ une contribution importante apparaît au centre de la bande et l'intensité des deux pics extrêmes est inversée. Le pic correspondant à la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ est décalé vers les grandes longueurs d'ondes d'environ 3 nm. L'intensité des pics correspondant aux deux transitions devient comparable alors que le pic centré à 480 nm est bien plus intense que celui centré à 575 nm pour l'ion libre.

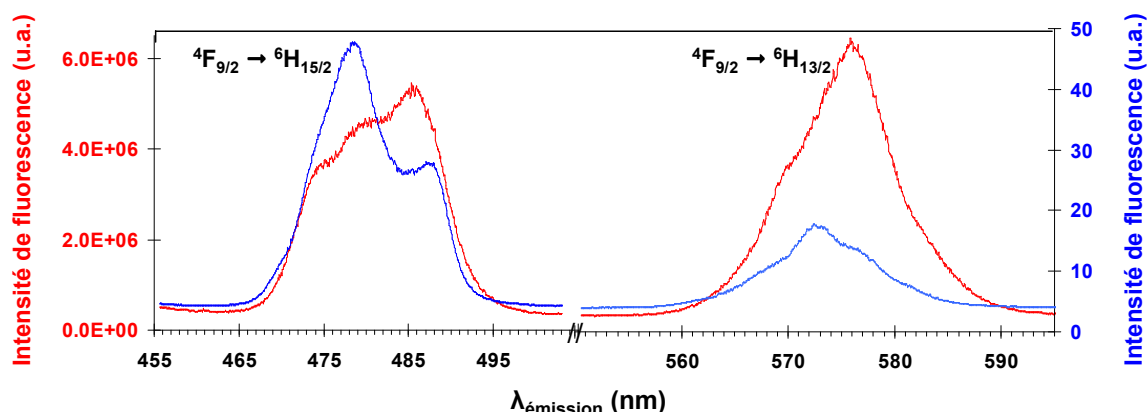


FIG. 1.11 – Spectres de fluorescence de Dy(III) en milieu HClO_4 : $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu) et Na_2CO_3 $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (rouge). Paramètres d'acquisition : $[\text{Dy(III)}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu HClO_4 ou $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2CO_3 , $D = 0,5 \mu\text{s}$, $L = 30 \mu\text{s}$.

1.2.3 Montage expérimental

L'excitation laser est générée par un laser Nd-YAG (Surelite II, Continuum, USA) équipé d'un oscillateur paramétrique optique délivrant un faisceau laser pulsé à 10 Hz, d'énergie 1,5 mJ aux deux longueurs d'ondes d'excitation 388,0 et 394,8 nm utilisées pour exciter Dy(III) et Eu(III), respectivement. Ces longueurs d'ondes d'excitation correspondent au maximum de fluorescence d'une solution $[\text{Na}_2\text{CO}_3] 1 \text{ mol.L}^{-1} / [\text{NaCl}] 1 \text{ mol.L}^{-1} / [\text{Ln}] 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à la longueur d'onde de la transition hypersensible. La durée des impulsions laser est de l'ordre de 5 ns. Les solutions à analyser sont placées dans des cuves en quartz de 1 cm (Hellma). L'émission lumineuse est recueillie à 90° de l'axe du faisceau laser incident et focalisée par un jeu de lentilles sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Acton 2358i). La détection est effectuée à l'aide d'une caméra CCD (FIG. 1.12). Deux réseaux dispersifs (600 tr/mm et 1800 tr/mm) ont été utilisés afin de mesurer les émissions des différentes transitions sur des plages de 20 ou 100 nm. Les paramètres de mesures (D , L) sont contrôlés avec le logiciel Andor Istar. 500 spectres sont accumulés pour obtenir un spectre moyen et limiter l'effet des fluctuations de l'énergie du laser. Les spectres sont normalisés par rapport à la fluorescence d'une solution référence de Ln(III) dans HClO_4 , mesurée régulièrement entre chaque série d'échantillons, et par rapport à la concentration en Ln(III) présente dans l'échantillon.

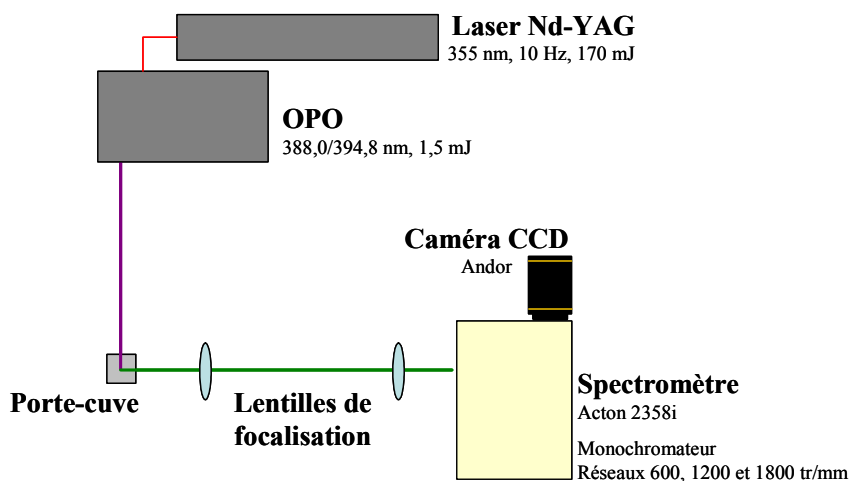


FIG. 1.12 – Schéma de principe du montage SLRT.

1.3 Électrophorèse capillaire couplée à la spectrométrie de masse

Commercialement, les électrophorèses capillaires (EC) sont associées à des spectrophotomètres UV-visible pour détecter les espèces chargées présentes en solution. Ce mode de détection n'est pas adapté aux Ln(III) qui sont très peu absorbants dans les gammes de longueurs d'onde des domaines UV et visible (coefficients d'extinction molaire compris entre 1 et 10 L.mol⁻¹.cm⁻¹ [98CHO/PET]). C'est pourquoi un autre mode de détection a été choisi : la spectrométrie de masse. Ce couplage va permettre de mesurer simultanément la mobilité de divers Ln(III) présents dans le même échantillon. Cette mobilité étant liée à la charge et à la taille de l'espèce analysée, la comparaison des mobilités peut fournir des renseignements qualitatifs sur les différents complexes carbonate des Ln(III).

1.3.1 L'électrophorèse capillaire

Principe de l'électrophorèse capillaire

L'électrophorèse désigne la migration d'espèces chargées sous l'influence d'un champ électrique. L'EC de zone a été utilisée, c'est le mode de séparation le plus simple à mettre en oeuvre, et le plus utilisé. La séparation des espèces est réalisée dans un capillaire rempli par un électrolyte aqueux. L'échantillon est injecté dans le flux d'électrolyte et les espèces présentes dans l'échantillon migrent avec une vitesse qui leur est propre, lors de l'application du champ électrique. La vitesse des espèces chimiques va être différente selon leur charge apparente et leur rayon hydrodynamique. La vitesse de migration d'un composé est la somme algébrique de sa vitesse électrophorétique et de la vitesse du flux électroosmotique.

Vitesse et mobilité électrophorétiques

La vitesse électrophorétique ($\vec{v}_{ep}$ en m.s^{-1}) est fonction du champ électrique ($\vec{E}$ en V.m^{-1}) et de la mobilité électrophorétique de l'ion (μ_{ep} en $\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) :

$$\vec{v}_{ep} = \mu_{ep} \vec{E} \quad (1.10)$$

La migration électrophorétique s'effectue dans le sens du champ électrique (mobilité électrophorétique positive) pour les cations et dans le sens opposé pour les anions (mobilité électrophorétique négative). Elle dépend principalement de la composition de l'électrolyte et de la température.

Vitesse et mobilité électroosmotiques

L'électroosmose correspond à l'écoulement d'un liquide remplissant un capillaire (dont la paroi interne possède une charge de surface) lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique tangentiel. Les groupements silanol situés sur les parois du capillaire en silice fondue commencent à s'ioniser lorsque le pH est supérieur à 2-3. Les cations de l'électrolyte sont attirés vers les charges négatives de la surface du capillaire, ils forment ainsi une double couche électrique [00KOK]. Les cations, de charge opposée à celles de la surface du capillaire, et présents en excès dans la couche de diffusion, migrent vers la cathode et entraînent avec eux les molécules de solvant, créant ainsi un écoulement de toutes les espèces présentes au sein du capillaire. L'écoulement électroosmotique dépend du potentiel zéta¹ (ζ en V), de la viscosité (η en Pa.s) et de la constante diélectrique de l'électrolyte (ϵ en $\text{C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$) :

$$\vec{v}_{eo} = \mu_{eo} \vec{E} = \frac{\zeta \epsilon}{\eta} \vec{E} \quad (1.11)$$

Vitesse et mobilité apparentes

La mobilité mesurée expérimentalement est la mobilité apparente, qui est la somme des mobilités électrophorétique et électroosmotique. Elle indique si l'ion se comporte, dans les conditions choisies, comme un cation ou un anion ; en effet les espèces cationiques, neutres et anioniques vont être séparées (**FIG. 1.13**). Nous avons choisi de comparer les mobilités électrophorétiques des différentes espèces, et non les mobilités apparentes. En effet, la force ionique influence plus fortement la mobilité électroosmotique que la mobilité électrophorétique. La comparaison des vitesses apparentes peut gommer les différences de mobilité électrophorétique, qui sont caractéristiques des espèces aqueuses.

¹Le potentiel ζ est la différence de potentiel entre la couche dense de Stern et le liquide. Il caractérise donc la répartition des charges électriques.

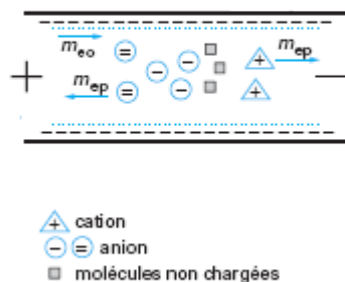


FIG. 1.13 – Principe du déplacement des espèces chargées en électrophorèse capillaire (d'après [03TAV/POTb]).

Détails expérimentaux

L'injection des échantillons est faite en mode hydrodynamique : pendant quelques secondes une différence de pression est appliquée entre les deux extrémités du capillaire, propulsant l'échantillon à l'intérieur du capillaire. Ce mode d'injection a été choisi car il est reproductible et n'est pas discriminant par rapport à l'injection électrocinétique (injection sous l'application d'une tension) qui favorise l'entrée des espèces ayant une mobilité électrophorétique importante dans le capillaire [03TAV/POTa].

L'électrolyte doit : (1) assurer le transport du courant électrique, (2) conserver la mobilité des ions et la mobilité électrophorétique constantes et (iii) limiter l'échauffement du capillaire par effet Joule. Il est important de contrôler la nature des électrolytes (le pH, la force ionique, la présence de modificateurs organiques) car ils influencent la mobilité des analytes. Les électrolytes utilisés sont composés uniquement de carbonate d'alcalin et d'un tensioactif. En effet, le flux électroosmotique peut être inversé de façon dynamique en ajoutant à l'électrolyte un tensioactif cationique (ici le bromure de tétradécylammonium). Il inverse la charge de surface par interaction avec les groupements silanol et permet de détecter des anions avec des temps d'analyse relativement courts. Le pH et la force ionique sont ainsi contrôlés et constants. Aucune autre espèce chimique n'est ajoutée afin d'éviter toute modification de la spéciation aqueuse des échantillons.

1.3.2 Le couplage EC-ICP-MS

Le premier couplage EC-ICP-MS a été réalisé en 1995 par Olesik *et al.* [95OLE/KIN]. Plusieurs conditions doivent être remplies afin de conserver les performances des deux appareils :

- l'adaptation du débit de sortie de l'EC (environ $0,1 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) avec le débit d'entrée de l'ICP-MS (1 à $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$),
- la fermeture du circuit électrique à chaque extrémité du capillaire,
- l'élimination de l'effet de succion du nébuliseur sur le capillaire entraînant un flux laminaire dégradant la séparation et
- l'élimination des volumes morts de l'interface [03COR/CAR].

Depuis 1995, de nombreuses études de développement instrumental ont été menées et ces quatre critères ont été respectés [02KAN/WRO, 04TIM, 05MIC, 05ALV/LAC]. L'utilisation d'un liquide de compensation conducteur introduit dans l'interface permet d'adapter les débits et d'assurer la connexion électrique. L'élimination de l'effet de succion et des volumes morts a été rendue possible par la commercialisation récente d'une interface adaptée (par Burgener Research sous le nom de Mira Mist CE). Cette interface a été utilisée lors de cette étude. Elle est constituée d'un nébuliseur parallèle et d'une mini chambre de nébulisation sans drain (**FIG. 1.14**). Le liquide de compensation (HNO_3 2%) est introduit à l'aide d'un pousse-seringue, ce qui élimine l'effet Venturi (succion). Le capillaire est introduit dans le corps du nébuliseur, un retrait de 1 mm par rapport à l'extrémité du nébuliseur est nécessaire pour ne pas ouvrir le circuit électrique. Une bouteille d'Argon a été installée pour alimenter le Mira Mist CE.

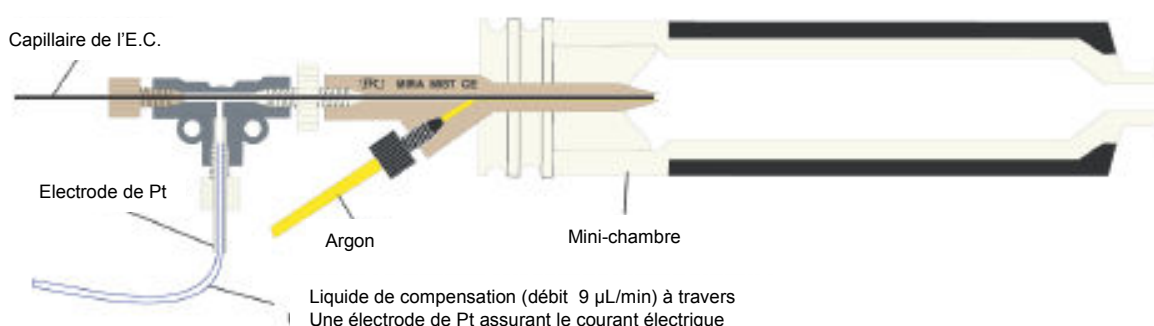


FIG. 1.14 – Interface commerciale Mira Mist CE (d'après Burgener).

La double détection

Lors de l'utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible comme détecteur, la mobilité électrophorétique d'une espèce, à la force ionique de l'expérience, peut être déterminée expérimentalement à partir de son temps de migration et de celui d'un marqueur neutre. Le marqueur neutre est une espèce non chargée absorbant dans l'UV-visible ; n'étant pas chargé il n'est soumis qu'à la migration électroosmotique. Cependant les molécules organiques utilisées comme marqueurs neutres ne sont pas détectables par ICP-MS. La méthode de la "double détection" a été mise au point par Ambard [07AMB]. Le principe est de réintroduire le détecteur UV-visible de l'électrophorèse dans le système EC-ICP-MS. Le marqueur neutre est détecté par le spectrophotomètre et les ions métalliques sont détectés par l'ICP-MS. Avec la "double détection", la mobilité apparente est déterminée par :

$$\mu_{ep} = \frac{L}{V} \left(\frac{L}{t_{ICP-MS}} - \frac{l}{t_{eof}^{UV-Vis}} \right) \quad (1.12)$$

avec l la distance entre le point d'injection et la fenêtre de détection UV-visible (m), L la longueur totale du capillaire (m), t_{ICP-MS} le temps mis par le cation métallique à être détecté par l'ICP-MS (s) et t_{eof}^{UV-Vis} le temps mis par le marqueur neutre à être détecté par le spectrophotomètre (s). La cartouche support a été modifiée pour permettre l'utilisation simultanée des deux détecteurs.

Application de l'EC-ICP-MS aux études de spéciation

L'EC reposant sur une séparation physique des espèces chargées, si la nature des électrolytes et des échantillons analysés est contrôlée, cette technique ne perturbe pas les équilibres chimiques, contrairement à d'autres méthodes chromatographiques qui nécessitent l'utilisation d'une phase mobile et d'une phase stationnaire.

Cependant, les exemples d'application du couplage EC-ICP-MS pour la spéciation des éléments 4f et 5f sont rares dans la littérature. Quelques études ont permis de séparer les différents états d'oxydation d'un même élément [03KUC/MAR, 05AMB/DEL], de déterminer la constante de formation du premier complexe carbonate du neptunyle, $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ [07AMB], de déterminer la mobilité absolue¹ de NpO_2^+ [03AUP/DEL]. Les seules études de spéciation sur les Ln(III) concernent leur complexation par des acides ou substances humiques [06SON/SAL, 07KAU/BEC].

Dans notre cas, différents lanthanides sont analysés simultanément. Si plusieurs espèces coexistent en solution, par exemple $\text{M}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $\text{M}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, on s'attend à ce que leur mobilité électrophorétique (qui dépend de leur charge) soient différentes. L'étude des lanthanides dans différentes conditions expérimentales doit permettre de sonder la stœchiométrie des complexes en solution.

¹mobilité électrophorétique à force ionique nulle

Etudes de solubilité de lanthanides en solution carbonate

Chapitre 2

Précipitation de carbonates doubles de lanthanides

Nous avons vu (*cf.* Introduction) que deux stœchiométries ($M(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$) sont proposées dans la littérature pour les complexes carbonate limite aqueux des actinides et des lanthanides au degré d'oxydation +3. Il apparaît également que l'étude de la solubilité de carbonates doubles de lanthanides et d'alcalins, $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, semble être une méthode bien adaptée à la détermination de la stœchiométrie de tels complexes limite [66FAU/FRO, 83FER/GRE, 87ROB, 94GIF, 05VER/VITb]. Or, à notre connaissance, il n'y a pas d'étude publiée utilisant cette méthodologie pour comparer plusieurs lanthanides d'une part, et vérifier l'influence de l'alcalin d'autre part, puisque certains travaux semblent indiquer que l'alcalin pourrait avoir une influence sur la stœchiométrie du complexe limite aqueux [66FAU/FRO, 05VER/VITb]. La bibliographie montre, en effet, que seuls les lanthanides les plus légers forment des complexes $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$. C'est pourquoi nous avons utilisé un mode opératoire similaire en faisant varier la nature du lanthanide et celle de l'alcalin. La première étape de telles mesures de solubilité, est la préparation et la caractérisation des solides $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. Elle est décrite dans ce chapitre. Quatre Ln(III) possédant des rayons ioniques assez différents ont été choisis pour mener cette étude : $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ et Dy^{3+} ($r_{\text{La}^{3+}}=1,16 \text{ \AA}$ à $r_{\text{Lu}^{3+}}=0,97 \text{ \AA}$ pour un nombre de coordination de 8 [02LID]). Quatre alcalins ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) et l'ion ammonium, qui possède des propriétés similaires à celles des alcalins lourds, ont été sélectionnés. Toutes les combinaisons possibles peuvent conduire à vingt (5×4) solides.

La bibliographie montre que la synthèse des solides $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ est bien connue, alors que peu d'études sont disponibles pour les carbonates doubles à base d'autres alcalins (**TAB. 2.1**). Diverses méthodes sont employées pour la synthèse (précipitation à partir de solutions de carbonate ou de bicarbonate d'alcalin, synthèse en autoclave, bullage de CO_2 dans des solutions contenant le Ln^{3+}) mais celles-ci sont parfois décrites sommairement. De plus, certains auteurs n'ont pas caractérisé leurs précipités par diffraction des rayons X, mais uniquement par analyse chimique. Cette analyse chimique ne permet pas de distinguer une unique phase solide, d'un mélange de phases solides (*cf.* §2.1).

Nous sommes parvenus à précipiter douze solides à l'aide de trois modes opératoires différents (cf. §2.2.2) : $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsLa}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Nd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. Nous avons aussi obtenu divers autres solides, dont $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$, qui semble n'avoir jamais été caractérisé, puisqu'il n'est pas référencé dans la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data). Sa caractérisation est donc elle aussi décrite. Tous ces solides ont été caractérisés, lorsque cela était possible, par diffraction des rayons X, par analyse élémentaire de Ln et Alc par ICP-AES ; les nombres de molécules d'eau et d'ions carbonate dans les solides ont été déterminés par thermogravimétrie, et l'absence d'impureté ainsi que la morphologie des grains, ont été étudiées par microscopie électronique à balayage - spectrométrie de rayon X à sélection d'énergie (cf. §2.3).

Nous avons dû utiliser deux procédures différentes pour précipiter les solides $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu en utilisant Na_2CO_3 alors que les trois autres $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés en milieu NaHCO_3 (cf. §2.2.2). Ceci montre leur différence de comportement face à la précipitation, et suggère une limite à l'analogie couramment employée. Cette différence a été attribuée à des cinétiques de précipitation différentes (cf. §2.4), ce qui ne remet donc pas forcément en cause l'analogie des stabilités thermodynamiques. De plus, la nature des complexes aqueux en équilibre avec le solide, peut varier avec le lanthanide. Ainsi, le schéma réactionnel correspondant à la précipitation pourrait être influencé par la nature du complexe aqueux en équilibre avec la phase solide.

Les diffractogrammes obtenus ont été indexés en se basant sur les travaux de Mochizuki *et al.* qui ont utilisé la classe de Laüe P4/mmm [74MOC/NAG] (cf. §2.3.3). Ceci nous a permis de montrer que pour une même alcalin (Na^+), les paramètres de maille augmentent linéairement avec le rayon ionique du Ln(III). Par contre pour un même Ln(III) (Nd(III)), nous n'avons pas pu trouver de corrélation entre les paramètres de maille et le rayon ionique de l'alcalin. Cette absence de corrélation pourrait s'expliquer par la différence d'hydratation des différents solides (**TAB. 2.4**). Si les molécules d'eau liées se placent entre les plans formés par les Ln(III) ou les CO_3^{2-} , alors la maille va être déformée expliquant l'absence de corrélations (avec la taille de l'alcalin) pour des nombres d'hydratation différents (cf. §2.4).

TAB. 2.1 – Etude bibliographique de la synthèse et de la caractérisation des solides de type $\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2$, hydratés ou non-hydratés.

solid	$[\text{Ln}^{3+}]_i$	$[\text{CO}_3^{2-}]_i$	méthode	caractérisation	Ref.
$\text{LiLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Ln=Ce, Pr, Nd, Sm, Eu			précipitation		[80KAL/SEI]
$\text{LiLn}(\text{CO}_3)_2$ sauf Pm			autoclave	TG, DRX, IR, Li^a , Ln^b , CO_3^c	[80KAL/SEI]
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ sauf Pm			précipitation	DRX, IR, TG, Na^a , Ln^d , CO_2^e , H_2O^e	[66FAU/FRO]
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sauf La, Ce, Pr, Pm^f			précipitation		[81SCH/SEI] ^g
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ Ln=La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy			précipitation ^h	DRX, IR, TG-DSC	[74MOC/NAG]
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,01	0,02	précipitation	DRX	[73NAG/WAK]
Ln=La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy	0,01		bullage CO_2		
	0,05	0,10	autoclave urée		
		2	autoclave		[81SCH/SEI]
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ Ln=La, Ho, Lu			précipitation	FTIR, DRX, Na^a , Ln^{ij}	[02FAN/EDW, 99FAN]
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Ln=Nd, Eu	0,01	0,040 and 0,05	bullage CO_2	DRX, FTIR, EXAFS, fluorescence	[00RUN/PEL]
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Ln=Nd, Eu			précipitation		[81SCH/SEI] ^g
$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Ln=La, Ce, Pr	0,005	0,675			
$\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,0250	0,0375	précipitation	Na, La, CO_3^{2-} , H_2O , TG	[86MZA/NAT]
$\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,01	0,98	précipitation	FTIR, DRX, Ce^k	[99FAN]
$\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,135	2,255	précipitation	Ce, H_2O , CO_3^{2-}	[58GOL/POS]
$\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^l$			précipitation	DRX, Na, Ce, CO_3^{2-}	[83FER/GRE]
$\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3, 5\text{H}_2\text{O}$	0,0250	[0,0375 ;0,2500]	précipitation	Na, Ce, CO_3^{2-} , H_2O	[87MZA/NAT]
$\text{NaPr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,025	$\geq 0, 050$	précipitation	Na, Pr, CO_3^{2-} , H_2O	[83MZA/DAVa]
$\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2	1,8	précipitation	Na^a , Nd^d , H_2O , CO_3^{2-}	[70TSE/DEI]
$\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^h$	0,03	0,801	précipitation	DRX	[96RAO/RAI]
$\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			précipitation	IR, DRX	[05VER/VITb]
$\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0250	0,0025	précipitation	Na, Eu, CO_3^{2-} , H_2O , spectrophotométrie	[73MZA/NAT]
$\text{NaGd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,025	[0,050 ;0,325]	précipitation	TG-ATD, Na, Gd	[68MZA/DAV]
$\text{NaGd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,090	précipitation	Na^a , Gd^d , H_2O , CO_3^{2-}	[70TSE/DEI]
$\text{NaGd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,025	[0,050 ;0,400]	précipitation	Na, Gd, H_2O , CO_3^{2-}	[90MZA]
$\text{NaTb}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,025	[0,050 ;0,250]	précipitation	TG	[74MZA/DAVa]
$\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2	0,4	précipitation	Na^a , Dy^d , H_2O , CO_3^{2-}	[70TSE/DEI]
$\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,025	[0,075 ;0,500]	précipitation	TG	[72MZA]
$\text{NaHo}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,025	[0,0625 ;0,500]	précipitation	TG	[72MZA]
$\text{NaEr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3, 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	[0,200 ;0,500]	précipitation	TG	[76MZA/NAT]
$\text{NaEr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3, 5\text{H}_2\text{O}$	0,0125	[0,0625,0,500]	précipitation	TG	[76MZA/NAT]
$\text{NaEr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3, 5\text{H}_2\text{O}$	0,025	[4 ;13]	précipitation	TG	[76MZA/NAT]
$\text{NaTm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,025	[0,075 ;0,325]	précipitation	Na, Tm H_2O , CO_3^{2-} , TG	[83MZA/DAVb]
$\text{NaEr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,500	précipitation	Na^a , Er^d , H_2O , CO_3^{2-}	[70TSE/DEI]

^aSpectrophotométrie de flamme

^bAnalyse gravimétrique de $\text{Ln}(\text{OH})_3$

^cAnalyse gravimétrique de chaux sodée après adsorption du CO_2

^dDosage complexométrique

^eTG

^fAddition d'une solution saturée de Na_2CO_3 à un mélange d'acide acétique et de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

^gLes solides hydratés ont été autoclavés (350°C et 3000 bar) pour déshydrater ces solides et les rendre plus cristallins

^hUn tampon réalisé à partir de d'acétate de sodium et d'acide acétique 1 mol.L⁻¹ a été ajouté à la solution

ⁱICP-MS

^jDosage colorimétrique

^kSpectrofluorimétrie

^lMélange de $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ et Na_2CO_3

TAB. 2.1 (suite...)

solid	[Ln ³⁺] _i	[CO ₃ ²⁻] _i	méthode	caractérisation ^a	Ref.
NaLu(CO ₃) ₂ , 2H ₂ O	0,025	[0,075 ; 0,125]	précipitation	<i>TG</i>	[74MZA/DAVb]
KLn(CO ₃) ₂ , aH ₂ O sauf Pm			précipitation	<i>DRX, IR, TG, K^a, Ln^d, CO₂^e, H₂O^e</i>	[66FAU/FRO]
KLn(CO ₃) ₂ sauf Pm			autoclave	<i>DRX, IR, TG</i>	[82KAL/SEI, 97KUT/KAL]
KLa(CO ₃) ₂ , 4H ₂ O	0,025	0,500	précipitation	<i>K, La, CO₃²⁻, H₂O</i>	[86MZA/NAT]
KCe(CO ₃) ₂ , 2, 5H ₂ O	0,025	[0,100 ; 0,250]	précipitation	<i>K, Ce, CO₃²⁻, H₂O</i>	[87MZA/NAT]
KNd(CO ₃) ₂ , xH ₂ O	0,005	0,0975	précipitation	<i>FTIR, DRX, Nd^b</i>	[99FAN]
KDy(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	0,025	[0,075 ; 0,500]	précipitation	<i>TG</i>	[72MZA]
KHo(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	0,0250	[0,0625, 0,2500]	précipitation	<i>TG</i>	[72MZA]
KLu(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	0,025	[0,1, 0,2]	précipitation	<i>TG</i>	[74MZA/DAVb]
CsLa(CO ₃) ₂ , 2H ₂ O	0,025	0,250	précipitation	<i>Cs, La, CO₃²⁻, H₂O</i>	[86MZA/NAT]
CsCe(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	0,025	[0,100 ; 0,250]	précipitation	<i>Cs, Ce, CO₃²⁻, H₂O</i>	[87MZA/NAT]
CsPr(CO ₃) ₂			thermolyse	<i>DRX, IR, TG</i>	[93LOS/MEY]
CsPr(CO ₃) ₂ , 6H ₂ O	0,025	≥ 0, 050	précipitation	<i>Cs, Pr, CO₃²⁻, H₂O</i>	[83MZA/DAVa]
CsEu(CO ₃) ₂ , 4, 5H ₂ O	0,0250	0,1125	précipitation	<i>Cs, Eu, CO₃²⁻, H₂O, spectrophotométrie</i>	[73MZA/NAT]
CsGd(CO ₃) ₂ , 5, 5H ₂ O	0,025	[0,050 ; 0,250]	précipitation	<i>Cs, Gd, H₂O, CO₃²⁻</i>	[90MZA]
CsTb(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	0,025	[0,050, 0,625]	précipitation	<i>TG</i>	[74MZA/DAVa]
CsHo(CO ₃) ₂ , xH ₂ O	0,0250	[0,0625, 0,2500]	précipitation		[72MZA]
CsEr(CO ₃) ₂ , 3, 5H ₂ O	0,025	[1,5, 2,5]	précipitation	<i>TG</i>	[76MZA/NAT]
CsLu(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	0,0250	[0,0375, 0,1500]	précipitation	<i>TG</i>	[74MZA/DAVb]
RbSm(CO ₃) ₂		2	autoclave	<i>DRX</i>	[98KUT/MEY]
RbPr(CO ₃) ₂ , H ₂ O	0,025	≥ 0, 050	précipitation	<i>Rb, Pr, CO₃²⁻, H₂O</i>	[83MZA/DAVa]
NH ₄ Ln(CO ₃) ₂ , aH ₂ O Ln=La, Nd, Gd	0,2	1,8	précipitation	<i>NH₄^c, Ln^{dd}, H₂O, CO₃^{2-e}</i>	[69TSE/DEIa]
NH ₄ Ln(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O Ln=Tb, Tm, Lu	0,2	[0,4 ; 1,8]	précipitation	<i>DRX, IR, TG-DTA, NH₄, Ln, H₂O, CO₃²⁻</i>	[72DEI/TSE]
NH ₄ Ce(CO ₃) ₂ , 2H ₂ O			précipitation	<i>Ce, H₂O, CO₃²⁻</i>	[58GOL/POS]
NH ₄ Ce(CO ₃) ₂ , 3, 5H ₂ O	0,025	[0,100 ; 0,200]	précipitation	<i>NH₄, Ce, CO₃²⁻, H₂O</i>	[87MZA/NAT]
NH ₄ Pr(CO ₃) ₂ , 2H ₂ O	0,025	≥ 0, 050	précipitation	<i>NH₄, Pr, CO₃²⁻, H₂O</i>	[83MZA/DAVa]
NH ₄ Eu(CO ₃) ₂ , H ₂ O	0,025	0,01125	précipitation	<i>NH₄, Eu, CO₃²⁻, H₂O, spectrophotométrie</i>	[73MZA/NAT]
NH ₄ Tb(CO ₃) ₂ , 3, 5H ₂ O	0,025	[0,050, 0,625]	précipitation	<i>TG</i>	[74MZA/DAVa]
NH ₄ Ln(CO ₃) ₂ , H ₂ O Ln=Dy, Er	0,005	0,09	précipitation	<i>NH₄^c, Ln^{dd}, H₂O, CO₃^{2-e}</i>	[69TSE/DEIa]
NH ₄ Ho(CO ₃) ₂ , xH ₂ O	0,0250	[0,0625, 0,2500]	précipitation		[72MZA]
NH ₄ Lu(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	0,025	[0,100, 0,500]	précipitation	<i>TG</i>	[74MZA/DAVb]

^aLes techniques expérimentales utilisées sont présentées en italique lorsque le résultat de l'analyse n'est pas publié.

^bSpectrophotométrie U,V, après complexation par AsO₂⁻

^cDistillation

^dSpectrophotométrie

^eDosage volumétrique

Precipitation of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ compounds from aqueous solutions

for $\text{Alk}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ and $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$

Violaine Philippini^{1*}, Thomas Vercouter¹, Annie Chaussé², Pierre Vitorge^{1,2**}

¹CEA Saclay DEN/DPC/SECR Laboratoire de spéciation des radionucléides et des molécules,
91191 Gif-sur-Yvette, France

²Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement UMR 8587

(Université d'Evry Val d'Essonne - CNRS) Bâtiment Maupertuis, Boulevard François Mitterrand,
91025 Evry cedex, France

*violaine.philippini(at)cea.fr

**pierre.vitorge(at)cea.fr

Tel : 33 (1) 69 08 26 59 ; Fax : 33 (1) 69 08 54 11

Abstract

$\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ compounds were precipitated from concentrated Alk_2CO_3 ($\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}(\text{La or Nd})(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4(\text{Nd, Eu or Dy})(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$) or AlkHCO_3 ($\text{Na}(\text{Nd or Eu})(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$) aqueous solutions at room temperature and atmospheric pressure. $\text{Li}(\text{Nd or Eu})(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ were obtained in an ice bath and in an inert atmosphere (N_2) respectively, in K_2CO_3 solutions. 12 out of the 20 targeted solid compounds precipitated, evidencing differences among the lanthanides toward precipitation in such conditions whereas they are often considered as analogs. It is proposed that these differences are of kinetic origin associated with small differences in the ionic radii. $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ was obtained as a by product. Its lattice parameters are in good agreement with that of $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$. The solid compounds were characterised by elemental analyses, thermogravimetry, XRD and SEM-EDS. The powder diffraction patterns of 9 solids were fitted using the tetragonal P4/mmm Laüé class : $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$: $a=(12.16\pm0.02)$ Å $c=(9.21\pm0.02)$ Å, $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$: $a=(12.201\pm0.007)$ Å $c=(9.23\pm0.01)$ Å, $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$: $a=(13.28\pm0.04)$ Å $c=(10.00\pm0.04)$ Å, $\text{CsLa}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$: $a=(10.82\pm0.02)$ Å $c=(8.18\pm0.02)$ Å, $\text{CsNd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$: $a=(10.81\pm0.07)$ Å $c=(8.16\pm0.07)$ Å for $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$: $a=(11.10+1.75r_{\text{Ln}^{3+}})$ Å and $c=(8.60+1.13r_{\text{Ln}^{3+}})$ Å, where $r_{\text{Ln}^{3+}}$ is the ionic radius of Ln^{3+} for a coordination number of 8 ($r_{\text{La}^{3+}}=1.16$ Å, $r_{\text{Nd}^{3+}}=1.12$ Å, $r_{\text{Eu}^{3+}}=1.07$ Å and $r_{\text{Dy}^{3+}}=1.03$ Å). It is proposed that all the $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ compounds are of very similar structure, as evidenced by their XRD patterns and the linear variations of the lattice parameters with $r_{\text{Ln}^{3+}}$. Conversely, structural changes were evidenced within the Alk^+ series for $\text{AlkNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$.

Keyword

alkali metals, ammonium, lanthanides, carbonate, XRD, thermogravimetry, precipitation

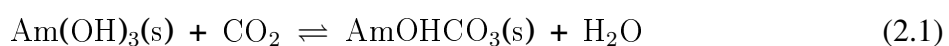
2.1 Introduction

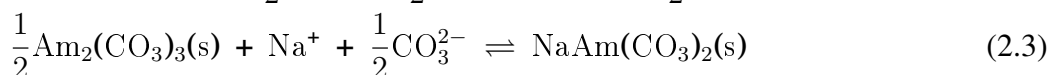
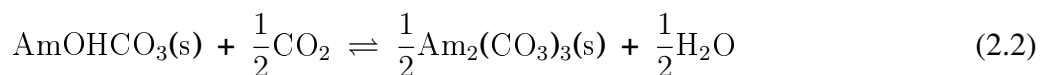
Elements belonging to the f-block at the same oxidation state usually have similar chemical behaviours. Such analogies are typically used to estimate the stabilities of their aqueous complexes and solid compounds, assuming they have the same stoichiometries [97ALL/BAN, 07VIT/PHR]. However, this type of analogy is still discussed for carbonate complexes of lanthanides (Ln) or actinides (An) at the +3 oxidation state in concentrated solutions : two stoichiometries have been proposed for their aqueous limiting carbonate complexes -the aqueous complex with the maximum carbonate per metal ratio- [05VER/VITb] : the $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$ stoichiometry has been proposed for $M^{3+} = \text{La}^{3+}$ [66FAU/FRO], Pr^{3+} [64FRI/DOL, 66FAU/FRO], Nd^{3+} [61POL/KON, 64FRI/DOL, 66FAU/FRO], Ce^{3+} [83FER/GRE], Sm^{3+} [66FAU/FRO], Eu^{3+} [66FAU/FRO, 89CHA/RAO, 91RAO/CHA], Gd^{3+} [66FAU/FRO] and Cm^{3+} [98FAN/WEG, 99FAN/KON], whereas other authors had considered that $M(\text{CO}_3)_3^{3-}$ would be the aqueous limiting complex for $M^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ [96RAO/RAI], Eu^{3+} [05VER/VITb, 05VER], Er^{3+} [64FRI/DOL], Am^{3+} [87ROB, 94GIF, 95SIL/BID], Cm^{3+} [05VER/VITa]. In a single study, $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$ was taken as the stoichiometry of the aqueous limiting complex for all the Ln^{3+} cations [79DUM]. In the case of Eu^{3+} , both stoichiometries $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ can be found in concentrated Na_2CO_3 aqueous solutions [05VER/VITb], and in concentrated K_2CO_3 aqueous solutions [66FAU/FRO]. Interestingly, such stoichiometries have been determined by solubility measurements of $\text{NaM}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds in concentrated carbonate aqueous solutions for $M(\text{CO}_3)_4^{5-} = \text{Ce}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [83FER/GRE], $\text{Nd}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [96RAO/RAI], $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [05VER/VITb] and $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [87ROB, 94GIF] at room temperature and atmospheric pressure. Unfortunately, the solubilities of $\text{AlkM}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds have not been studied for a wide range of alkali metal (Alk^+) cations and M^{3+} cations ; while it is tempting to use a similar methodology to determine the nature of the limiting complexes for a large set of Ln^{3+} cations. The interpretation of the solubility measurements is usually possible only when the $\text{AlkM}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compound is stable in the concentrated carbonate aqueous solutions, and in equilibrium with the soluble aqueous limiting complexes. Synthesis methods are here reviewed for the preparation of the solid compounds that actually control the room temperature solubility of lanthanides in concentrated carbonate aqueous solutions. Particularly, it is necessary to find out whether (i) the same type of solid controls the solubility whatever the alkali metal, and (ii) if the same precipitation procedure can be used for the whole Ln series. This study aims at preparing these solid phases in the experimental chemical conditions of the further solubility measurements.

Various lanthanide (hydroxy)carbonates were precipitated from aqueous alkaline carbonate solutions [58GOL/POS, 68MZA/DAV, 69TSE/DEIa, 69TSE/DEIb, 70TSE/DEI, 71MZA/DAV, 72MZA, 72DEI/TSE, 73MZA/NAT, 74MZA/DAVb, 74MZA/DAVa, 76MZA/NAT, 78RUZ/MAR, 90MZA, 83MZA/DAVa, 83MZA/DAVb, 86MZA/NAT, 87MZA/NAT]. Various stoichiometries were reported for the precipitated hydrated solid compounds : hydroxycarbonates ($\text{Ln}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$), normal carbonates ($\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2$), double carbonates ($\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$) and $\text{Alk}_3\text{Ln}(\text{CO}_3)_3$. Those various stoichiometries were proposed from the results of Ln chemical analysis of the precipitate and its mother liquor,

but the precipitates were not characterised by X-Ray Diffraction (XRD). Thermogravimetric (TG) and chemical analyses were performed, but not reported with enough experimental details to check the results and allow reinterpretation. The results were often discussed in terms of $n = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ini}}}{[\text{Ln}^{3+}]_{\text{ini}}}$ ratio in the initial solution : this is not a relevant parameter to predict the nature of the solid compound, since the same solid compound was not obtained using similar n ratios with different $[\text{Ln}^{3+}]$ initial concentrations. $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds were obtained varying the reactant concentration [73NAG/WAK, 74MOC/NAG]. The precipitation of Er^{3+} and Yb^{3+} from concentrated Na_2CO_3 solutions gave amorphous compounds at room temperature, whereas the same preparation method gave mixtures of $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds for La and Ce [74MOC/NAG]. For the other studied lanthanides (Nd, Sm, Gd and Dy) similar powder XRD patterns were obtained -but not shown- and the small differences in their lattice parameters ($12.90 \text{ \AA} < a < 13.11 \text{ \AA}$ and $9.65 \text{ \AA} < c < 9.93 \text{ \AA}$) are consistent with the lanthanide contraction. Conversely, Faucherre *et al.* claimed that the precipitation of hydrated $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds in sodium carbonate solutions showed analogous behaviours for all the lanthanides -except radioactive Pm which was not studied- [66FAU/FRO]. They precipitated $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ by slow addition of a slightly acidic solution of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ to a cooled solution of AlkHCO_3 . The composition of their solids were determined by Alk^+ , Ln^{3+} , CO_2 and H_2O analyses, but since no XRD analysis was carried out, it can neither be confirmed that each synthesis gave a single solid, nor that these compounds had similar structures whatever the Ln. This literature overview suggests that $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds might be stable, when equilibrated with concentrated Alk_2CO_3 aqueous solutions, but $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds have not been clearly characterised for a large set of Ln. Furthermore, it is not clear whether $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds can be obtained by precipitation from concentrated Alk_2CO_3 aqueous solutions for all the lanthanides. This might be due to (i) a lack of experimental studies, (ii) different kinetic behaviours or (iii) different thermodynamic behaviours among the f-block elements. This last aspect is examined here, *i.e.* the stability of the $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds in concentrated Alk_2CO_3 aqueous solutions, the thermochemical conditions, which are the chemical conditions where, by definition, the limiting complexes are expected to be stable.

$\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds are thermodynamically stable, when equilibrated at room temperature and atmospheric pressure with concentrated Alk_2CO_3 aqueous solutions. At lower Alk^+ or CO_3^{2-} concentrations, $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LnOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds can be the thermodynamically stable phases for high and low CO_2 gas partial pressures, respectively. The preparation conditions and the corresponding results are often presented and discussed in terms of reactant ratios [68FRO, 69TSE/DEIa, 72DEI/TSE, 72MZA, 73NAG/WAK, 74MZA/DAVb, 74MZA/DAVa, 76MZA/NAT, 78RUZ/MAR, 87MZA/NAT], while the relative stabilities of the solid compounds are governed by the Alk^+ , CO_3^{2-} and OH^- free aqueous concentrations or their ratios weighted by the stoichiometric coefficients. Relevant parameters are actually $p\text{CO}_2$, the CO_2 partial gas pressure equilibrated with the aqueous solution, and the $[\text{Na}^+]\sqrt{\text{CO}_3^{2-}}$ product, as pointed out for rationalizing Am solubility studies using the following chemical equilibria :





which are at the basis of predominance diagrams [92VIT, 94GIF, 95SIL/BID]. Nevertheless, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ can precipitate in concentrated Na_2CO_3 solutions, and slowly transforms into $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ within a few months at room temperature [87ROB, 94GIF]. Thus, predominance diagrams are not sufficient to choose the precipitation conditions when kinetics allows the precipitation of a metastable compound. $\text{AmOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hydroxycarbonates are metastable too [94GIF]. Unfortunately, it is not clear whether the kinetic behaviour for Am can be extrapolated to all An^{3+} and Ln^{3+} , since other published Am solubility measurements were interpreted by analogy with Eu, which has later been shown to be incorrect [87ROB, 95SIL/BID]. Published experimental studies give a few pieces of such kinetic information for $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds.

$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ synthesis and characterisation are well documented, while to our best knowledge, hydrated $\text{LiLn}(\text{CO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{CsLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds, except the non-hydrated $\text{LiLn}(\text{CO}_3)_2$ [80KAL/SEI] and $\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$ [93LOS/MEY] compounds, have never been characterised. The hydrated $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2$ seems to be amorphous according to the powder XRD patterns [72DEI/TSE]. For the synthesis of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [66FAU/FRO, 68MZA/DAV, 69TSE/DEIa, 69TSE/DEIb, 70TSE/DEI, 71MZA/DAV, 72DEI/TSE, 73NAG/WAK, 74MZA/DAVa, 74MOC/NAG, 74MZA/DAVb, 76MZA/NAT, 78RUZ/MAR, 80KAL/SEI, 81SCH/SEI, 82KAL/SEI, 87MZA/NAT, 94IRM/BER, 96RAO/RAI, 99FAN, 00RUN/PEL, 00RUN/NEU, 02FAN/EDW, 05VER/VITb] contradictory results can partly be attributed to preparatory difficulties, namely hydrolysis of Ln^{3+} in basic carbonate solutions, oxidation of Ce^{3+} into Ce^{4+} and a poor control of the aqueous preparation conditions. Three different methods were employed :

1. precipitation of the compounds in Alk_2CO_3 or AlkHCO_3 solutions containing the metal salt [58GOL/POS, 66FAU/FRO, 68MZA/DAV, 69TSE/DEIa, 70TSE/DEI, 72DEI/TSE, 72MZA, 73NAG/WAK, 74MOC/NAG, 76MZA/NAT, 74MZA/DAVb, 74MZA/DAVa, 80KAL/SEI, 81SCH/SEI, 83FER/GRE, 96RAO/RAI, 99FAN, 02FAN/EDW, 05VER/VITb],
2. bubbling CO_2 in an aqueous suspension of lanthanide hydroxide ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) [73NAG/WAK, 00RUN/PEL],
3. autoclaving mixtures of urea and lanthanide salts [73NAG/WAK].

They gave similar results [73NAG/WAK]. However, the nature of the precipitant ($[\text{CO}_3^{2-}]$ or $[\text{HCO}_3^-]$), the temperature, the pressure, Ln^{3+} and carbonate/bicarbonate concentrations and the ageing period influence the crystallisation, while the nature of the lanthanide salt does not seem to have any importance [65CHA]. Note that the crystal chemistry of lanthanide carbonates is very limited, because the crystals suitable for structure determination are difficult to synthesise [02WIC].

$\text{LiLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds were precipitated by mixing Li_2CO_3 and either LnCl_3 or $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ for Ce, Pr, Nd, Sm and Eu. For the other lanthanides, this method lead to $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and amorphous compounds for lanthanides heavier than Eu [80KAL/SEI]. Autoclaving a stoichiometric mixture of Li_2CO_3 and $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gave the non hydrated $\text{LiLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds for

all the lanthanides. The dehydrated compounds were characterised by elemental analyses, XRD and FTIR. Monoclinic lattices were proposed for all the lanthanides but with various Z -number of molecules per unit cell- : Z=4 for La to Gd and Z=8 for Tb to Lu.

$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ synthesis is well documented [66FAU/FRO, 74MOC/NAG, 81SCH/SEI, 99FAN, 00RUN/PEL, 05VER/VITb]. The hydrated compounds can be obtained by precipitation, and some XRD patterns are reported for hydrated double carbonates of $\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+}$, Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} and Dy^{3+} [74MOC/NAG, 99FAN, 00RUN/PEL, 05VER/VITb]. Dehydrated $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ were obtained by heating the hydrated compounds in autoclaves. The latter precipitated from mixtures of sodium carbonate solutions and either LnCl_3 or $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ solutions. This method failed for Lu. The dehydrated compounds prepared by this means are better crystallised and their structures were accurately determined [81SCH/SEI]. The hydrated polycrystalline compounds were not characterised. The hydrated compounds are supposed to crystallise in a tetragonal lattice [74MOC/NAG, 00RUN/PEL] whereas the non hydrated ones crystallised in orthorhombic (La to Gd) or monoclinic (Tb to Lu) lattices [81SCH/SEI]. The structure break was observed for Gd for non hydrated compounds [81SCH/SEI], it is less clear for the hydrated compounds.

The $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ synthesis was reported in five studies [66FAU/FRO, 71DEL/POL, 82KAL/SEI, 97KUT/KAL, 99FAN]. Non hydrated single crystals were obtained for Nd, Gd, Dy, Ho and Yb in an autoclave [97KUT/KAL]. Two different lattices were reported for polycrystalline compounds, an orthorhombic one for La to Nd, and a monoclinic one for Sm to Lu [82KAL/SEI]. Hydrated $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ were also precipitated for La, Ce, Pr and Nd, but they were characterised after dehydration in autoclave [82KAL/SEI]. 7 JCPDS files are referenced for the non hydrated compounds and one for $\text{KGd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [71DEL/POL]. The diffraction pattern of the latter is very different from the $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ones (JCPDS 00-030-1223, 00-030-1240, 00-031-1288, 00-031-1291, 00-054-0641 and 00-053-1065) and from the diffraction pattern of $\text{KGd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtained by Fannin [99FAN]. The latter looks like that of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Using the same procedure, Fannin failed to precipitate $\text{KEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ while Faucherre *et al.* claimed they obtained the potassium and sodium double carbonates for all the lanthanides using the same method [66FAU/FRO]. Starting from the polycrystalline powder prepared by Faucherre *et al.* single crystals of $\text{KGd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were precipitated after several months of equilibration in the mother liquor [71DEL/POL].

$\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$ was synthesised by thermolyzing $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ in an autoclave [93LOS/MEY]. No precipitation of such compounds in aqueous solutions was reported.

$\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ stoichiometry was proposed for $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm and Lu}$, but without XRD characterisation [58GOL/POS, 69TSE/DEIa, 72DEI/TSE, 72MZA, 73MZA/NAT, 74MZA/DAVb, 74MZA/DAVa, 83MZA/DAVa, 87MZA/NAT].

The literature clearly indicates that it is possible to precipitate some $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds from concentrated Alk_2CO_3 aqueous solutions at room temperature ; but it is less clear whether all of them can be obtained by this method. In the present study we will try to precipitate a set of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds from concentrated Alk_2CO_3 aqueous solutions at room tem-

perature. The lanthanide ions at the +3 oxidation state are often considered as chemical analogues since they frequently have a similar chemical behaviour in aqueous solutions. They are also known as chemical analogues of An at the same oxidation state, *i.e.* Am(III), Cm(III) and Pu(III) -Pu(III) can be stable in reducing conditions as typically expected in radioactive waste repositories-. Such analogies probably originate from the hard character of the stable f-element cations : their chemical behaviours are usually controlled by their charges -hence their oxidation states- and their ionic radii. The Ln crystal ionic radii smoothly vary along the series ($r_{La^{3+}}=1.16$ Å to $r_{Lu^{3+}}=0.97$ Å for a coordination number of 8 [02LID]), due to the increase of the nuclear charge [86DAV]. This radius contraction can lead to small variations of some properties of Ln compounds : for example the diminution of the hydration number [94RIZ/CHO] and the modification of the solid compounds lattice parameters [80KAL/SEI, 81SCH/SEI, 82KAL/SEI, 97KUT/KAL]. It has also been proposed to explain the higher stabilities of $Ln_2(CO_3)_3$ for the heaviest lanthanides compared to the lightest ones [97ALL/BAN]. The difference in the stoichiometries of the aqueous carbonate limiting complexes could *a priori* originate from the Ln radii, since bigger hard cations are expected to have higher coordination numbers. The nature of the aqueous alkali metal counter-ions might also change the stoichiometry of the aqueous carbonate limiting complex [66FAU/FRO, 05VER/VITb].

In the present study, we have chosen representative lanthanide ions with quite different ionic radii La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} and five counter-ions Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ and NH_4^+ .

Our main objective is to precipitate $AlkLn(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ compounds from concentrated Alk_2CO_3 or $AlkHCO_3$ aqueous solutions at room temperature. With such chemical conditions, well crystallised compounds are not specially expected, but the precipitation of those compounds is the preliminary step needed to deduce the stoichiometry of the aqueous limiting complexes from solubility measurements. It is not clear, from the literature survey, whether all the Ln^{3+} cations have analogous behaviours when precipitated from concentrated carbonate solutions, or why they would not be analogues. These analogies will be discussed since analogies are widely used for applications [97ALL/BAN]. Firstly, the methods used to synthesise and characterise the solid compounds are presented (Section 2.2). Then, the solid characterisation -elemental analyses, thermal analyses, XRD analyses and SEM-EDS analyses- is described (Section 2.3). Finally the results of the syntheses and the characterisations among the Ln and Alk series are discussed, since we succeeded in precipitating $NaLn(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ compounds for the four chosen Ln, and $AlkNd(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ compounds for the five counter-ions (Section 2.4).

2.2 Experimental details

2.2.1 Materials

All the experiments were performed at room temperature ($23 \pm 1^\circ C$). Millipore deionised water (Alpha-Q, 18.2 mΩ cm) was used throughout the experiments. The carbonate or bicarbonate solu-

tions were prepared from weighted amounts of Li_2CO_3 (Sigma, Sigmaultra $\geq 99\%$), Na_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99.9\%$), NaHCO_3 (VWR, Normapur $\geq 99.5\%$), K_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99.9\%$), KHCO_3 (Aldrich $\geq 99.99\%$), Cs_2CO_3 (Aldrich $\geq 99.95\%$), CsHCO_3 (Aldrich $\geq 99.9\%$) or $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_2\text{COONH}_4$ (VWR, Normapur) used without further purification. The resulting aqueous solutions were titrated with 1 mol L^{-1} HCl (Merck, Titrisol) or with 1 mol L^{-1} NaOH (VWR-prolabo, Normadose) aqueous solutions. the Ln solutions were prepared from weighted amounts of $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VWR, Rectapur $\geq 99.99\%$), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey $\geq 99.9\%$), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich $\geq 99.99\%$) and $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey $\geq 99.9\%$).

2.2.2 $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ syntheses

Three different methods were used to precipitate the twelve obtained solid compounds, since we did not succeed to use a single method for all the lanthanides. This was quite expected from the literature -as outlined in Introduction-. For clarity, the unknown hydration number, $x\text{H}_2\text{O}$, is omitted in the solid formula, unless necessary. Experimental conditions of the syntheses are summarised in **TAB. 2.2**. All the mixtures were kept in Polytetrafluoroethylene (PTFE) flasks and were continuously shaken -reciprocating motion-.

The Alk_2CO_3 and AlkHCO_3 methods

We systematically tried to prepare $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds by mixing 8 mL of $\text{Alk}(\text{CO}_3)_2$ or AlkHCO_3 solutions (0.5 to 2 mol L^{-1}) with 0.32 to 1 mL of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ solutions (0.7 to 3.6 mol L^{-1}). Finally, nine hydrated solid phases were obtained namely $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ and Dy^{3+}), $\text{CsLn}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{La}^{3+}$ and Nd^{3+}) and $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ and Dy^{3+}). The sodium double carbonates were kept at least for 82 days in their mother liquor before being analysed. The ammonium and caesium double carbonates were kept for 118 days in their mother liquor.

The frozen saturated Li_2CO_3 method

Since the Li_2CO_3 method failed, we used Kalz *et al.* method [80KAL/SEI] : $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ were obtained by a slow -2 hours- dropwise addition of 8 to 10 mL of a frozen saturated Li_2CO_3 solution to a frozen $0.1 \text{ mol L}^{-1}\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ solution. A frozen solution of Li_2CO_3 was used since the solubility of this salt increases when the temperature decreases. The solutions were magnetically stirred during twelve hours in an ice bath. The resulting lithium double carbonates were kept at least for 82 days in their mother liquor before being analysed.

The N₂ bubbling method

Since the K₂CO₃ method failed, we tried to precipitate KLn(CO₃)₂, xH₂O compounds following Fannin's procedure [99FAN], 195 mL of 0.1 mol L⁻¹ K₂CO₃ solution was mixed with 5 mL of 0.2 mol L⁻¹ Nd(NO₃)₃, 6H₂O aqueous solution as for the "Alk₂CO₃ method". The mother liquor was then subjected to nitrogen bubbling during 2 hours. It was kept in a nitrogen glove-box. The solid initially aggregated in cloudy masses, 7 weeks later it crystallised as acicular crystals. The resulting KNd(CO₃)₂, xH₂O compound was analysed after those 7 weeks.

Dy₂(CO₃)₃ synthesis

As a by product of our attempt to prepare NaDy(CO₃)₂ using the "Na₂CO₃ method", we obtained Dy₂(CO₃)₃, which is certainly not the thermodynamically stable product in these conditions, this was not specially unexpected for kinetic reason as reported in the introduction. Since its powder pattern had never been published, but appeared to be very similar to that of Eu₂(CO₃)₃, 3H₂O, it is described in section 2.3.3. It was precipitated by adding 1 mL of 2.2 mol L⁻¹ Dy(NO₃)₃, 5H₂O solution to 24 mL of 0.1 mol L⁻¹ NaHCO₃ aqueous solution.

TAB. 2.2 – Experimental conditions of the AlkLn(CO₃)₂ syntheses.

	[Alk ₂ CO ₃] [AlkHCO ₃] mol L ⁻¹	V _{Alk₂CO₃} V _{AlkHCO₃} mL	[Ln ³⁺] mol L ⁻¹	V _{Ln³⁺} mL	method
LiNd(CO ₃) ₂	saturated	10	0.100	1.250	frozen
LiEu(CO ₃) ₂	saturated	8	0.105	1.500	frozen
NaLa(CO ₃) ₂	1.000	8	0.696	1.000	Alk ₂ CO ₃
NaNd(CO ₃) ₂	0.50	8	2.245	0.320	AlkHCO ₃
NaEu(CO ₃) ₂	0.50	8	2.385	0.320	AlkHCO ₃
NaDy(CO ₃) ₂	0.50	8	2.266	0.320	AlkHCO ₃
KNd(CO ₃) ₂	0.100	195	0.200	5.000	N ₂ bubbling
CsLa(CO ₃) ₂	2.00	8	3.582	0.320	Alk ₂ CO ₃
CsNd(CO ₃) ₂	2.00	8	3.564	0.320	Alk ₂ CO ₃
NH ₄ Nd(CO ₃) ₂	0.613 ^a	8	0.867	0.320	Alk ₂ CO ₃
NH ₄ Eu(CO ₃) ₂	0.613 ^a	8	0.847	0.320	Alk ₂ CO ₃
NH ₄ Dy(CO ₃) ₂	0.613 ^a	8	0.851	0.320	Alk ₂ CO ₃

^aThe commercial product is obtained as a white fibrous mass, which consists of a mixture of ammonium hydrogen-carbonate (NH₄HCO₃) and ammonium carbamate (NH₂COONH₄) in equimolar proportions. The value given for the carbonate concentration corresponds to the concentration of the mixture -the solution was prepared in a 100 mL volumetric flask which contained 9.623g of NH₄HCO₃/NH₂COONH₄-.

2.2.3 Solid characterisation

The solid compounds were filtered after an equilibration period of a few days, and just before being analysed, in order to avoid any evolution since they are renowned unstable in dried and/or hot atmospheres [73NAG/WAK, 74MOC/NAG, 96RAO/RAI, 02FAN/EDW]. Filtration was performed with a nitrocellulose Whatman 0.2 μm membrane. The collected solid was rinsed with deionised water. Ageing period from a few days [74MOC/NAG, 81SCH/SEI, 82KAL/SEI] to a few months [66FAU/FRO] were observed for the crystallisation of the double carbonates. The age of the sample is given for each analysis.

Elemental analyses

The Ln and Alk concentrations were measured by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000 DV spectrometer), except for the $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds. A weighted amount of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in an appropriate volume of 0.5 mol L^{-1} HNO_3 solution to neutralise CO_3^{2-} and to keep strong acidity. The detector was calibrated using standard solutions (Spex, Certiprep, 2% HNO_3) diluted in 0.5 mol L^{-1} nitric acid. The standard deviations on the Ln or Alk concentration determinations were in the 0.5 % - 4 % range. The measurements were carried out using two emission wavelengths for each lanthanide and one for the alkali metal (La : 379.48 and 4108.67 nm, Nd : 401.23 and 406.11 nm, Eu : 381.97 and 412.97 nm, Dy : 353.17 and 364.54 nm, Li : 670.78 nm, Na : 589.59 nm, K : 766.49 nm and Cs : 894.35 nm). Six replicates were performed for each element at each wavelength. The analyses were made just after the XRD phase identification, the age of the solid compounds was the same as for the XRD analysis.

Thermal analyses

Thermal analysis was used to determine H_2O , NH_3 and CO_2 contents in the solid compounds. TG and differential thermal analysis (DTA) were performed using a SETARAM TAG 24 thermogravimetric apparatus. A few mg (11 to 25 mg) of hydrated $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ were placed into an alumina crucible. The crucible was maintained at 35°C during 90 minutes under argon prior to being tared. It was heated from room temperature to 1200°C at a rate of 6°C min^{-1} . This temperature of 1200°C remained constant for 20 minutes. Finally, the samples were cooled down to 40°C at 10°C min^{-1} . The whole procedure was carried out in a pure Ar atmosphere to reduce buoyancy. In most of the published studies, TG-DTA was used to determine the water content of the solid compounds [66FAU/FRO, 71MZA/DAV, 72MZA, 74MZA/DAVb, 74MZA/DAVa, 74MOC/NAG], but not their carbonate content, which decomposition occurs at higher temperatures. For this reason, the samples were heated to 1200°C. Mass spectral analysis of the gases emitted during the thermal decomposition (*i.e.* H_2O , CO_2 , NH_3 , N_2 , O_2 , Ar) was carried out using an Omnistar GSD 300 O (Pfeiffer). Firstly, the atomic masses were scanned in the 1 to 200 atomic mass unit (a.m.u.) range in order to qualita-

tively detect the main emitted gases and to make sure that no unexpected species were eliminated. The results of these first acquisitions were used to choose the a.m.u. range of interest. The gas analysis was not quantitative since a part of the gas emitted in the furnace did not enter the capillary that linked the thermobalance to the gas mass spectrometer. We did not obtain the analytical results for $\text{CsLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds because the decomposition of volatile Cs_2CO_3 occurred at about 610°C , and altered the thermocouples. Moreover, the $\frac{m}{z}$ range covered by the mass spectrometer was not enough to analyse the Cs containing gas. $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds have been kept between 215 and 232 days in their mother liquor before being analysed by TG, except $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ (45 days) and $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2$ (82 days).

XRD analyses

Preparing the samples by sieving the powders with a $80\text{-}\mu\text{m}$ sieve led to a shift of the peaks because of the thickness of the samples. Thus, the sample preparation procedure was modified : a small fraction of washed wet samples was laid down on a non-diffracting silicon sample holder, and analysed right after it dried. This may cause a preferential orientation and the loss of some peaks if the grains are not spherical. To avoid texture effects, the samples were spinning all along the experiments. SEM-EDS analyses did not evidence any particular grain shape, that could cause the loss of some peaks. The diffraction data were collected on a X'Pert pro Panalytical X-ray diffractometer with $\text{Co K}\alpha_1$ radiation ($1.78901 \text{ \AA}$), produced at 45 kV and 40 mA. The spinning samples were scanned over a 2θ range of $6\text{-}65^\circ$ by steps of 0.02° , with a time step of 1.2 s. The solid phases were identified using the X'Pert HighScore software supported by the Powder Diffraction File 2-database. The double carbonates were analysed after an equilibration time of 49 days ($\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$), 82 days ($\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{LiLn}(\text{CO}_3)_2$) or 118 days ($\text{CsLn}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2$).

The powder diffraction patterns were fitted using the less constrained tetragonal P4/mmm Laüé class by a least squares analysis of the d-spacings between our experimental data and Mochizuki's ones, who proposed a tetragonal unit cell for $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy}$) [74MOC/NAG]. The h,k,l indices for the extra peaks were attributed thanks to the U-FIT software using the lattice parameters previously determined [92EVA].

Microscopic analyses

The purity and the morphology of the solid samples were checked by energy dispersive spectroscopy (EDS) with a JEOL JSM-6100 scanning electron microscope (SEM). The residua of some TG-DTA analyses were also analysed by EDS to determine their qualitative elemental composition. This analysis was made just after the XRD phase identification, the age of the solid compounds was the same as for the XRD analysis.

2.3 Results

2.3.1 Syntheses

We attempted to precipitate $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds from concentrated aqueous carbonate or bicarbonate solutions for four lanthanides ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ and Dy^{3+}), and four alkali metals ($\text{Alk}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ and Cs^+) and NH_4^+ . Among these twenty expected solid compounds, twelve hydrated double carbonates were obtained, and various by products, among which the non referenced $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ normal carbonate. 104 syntheses were carried out, 39 gave $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$. Indeed, some syntheses were reproduced in order to get enough solid for the solubility measurements. The products were analysed by XRD after different equilibration periods (2 to 422 days) to control their evolutions. Solid transformations were detected for $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$.

We attempted to precipitate all the chosen $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds from carbonate aqueous solutions, since it corresponds to the thermochemical conditions where the solubility is controlled by $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ solid compounds at room temperature and atmospheric pressure, as outlined in the introduction. The “ Alk_2CO_3 and AlkHCO_3 ” methods were systematically tested, varying the reactant concentrations : $[\text{Alk}_2\text{CO}_3]$ ranged from 0.08 to 1.95 mol L⁻¹, $[\text{AlkHCO}_3]$ ranged from 0.48 to 2 mol L⁻¹ and $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ ranged from 0.005 to 0.14 mol L⁻¹ in the mother liquor. Only nine out of the twenty hydrated double carbonates were obtained by these methods (TAB. 2.2). Three compounds ($\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2$, $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2$) were precipitated from hydrogencarbonate solutions. The XRD patterns of all the precipitates also showed the formation of amorphous compounds, normal carbonates, hydroxycarbonates or mixtures. The powder XRD patterns of the by products were compared with referenced patterns. It appeared that $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ was easily prepared in hydrogencarbonate solutions whatever the alkali metal ion. In 0.1 mol L⁻¹ NaHCO_3 and 0.09 mol L⁻¹ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ solutions, $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ precipitated for the four chosen Ln, but a mixture of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ and $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ was obtained. To our best knowledge, $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was obtained for the first time. This compound was identified thanks to its experimental powder diffraction pattern, which appeared to be similar to the reference pattern of $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. NdOHCO_3 was also obtained by precipitation from Li_2CO_3 or K_2CO_3 solutions (0.015 mol L⁻¹ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 0.6 mol L⁻¹ Li_2CO_3 or 0.03 mol L⁻¹ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 0.08 mol L⁻¹ K_2CO_3 or 0.05 mol L⁻¹ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 0.1 mol L⁻¹ K_2CO_3 solutions).

We did not succeed to reproduce some published syntheses, mainly in potassium and ammonium media. Using the “ Alk_2CO_3 and AlkHCO_3 methods” Kalz *et al.* obtained $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ for La, Ce, Pr and Nd [82KAL/SEI] and Faucherre *et al.* for the whole series of Ln [66FAU/FRO]. Since no information was given on the concentrations and the volumes of the various solutions, 24 tests were achieved varying the concentration of the solution containing the metal salt (0.01 to 0.13 mol L⁻¹ in the mother liquor) and the solution containing the carbonate (0.005 to 2 mol L⁻¹ in the mother liquor). Only amorphous solid compounds were obtained, except for neodymium : $\text{NdOH}(\text{CO}_3)$ precipitated from a 0.44 mol L⁻¹ K_2CO_3 / 0.05 mol L⁻¹ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ after 2 months. Mzareulshvili *et al.*

managed to precipitate $\text{KLa}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsLa}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KDy}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from 0.025 mol L^{-1} Ln solutions and Alk_2CO_3 , the $n = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ini}}}{[\text{Ln}^{3+}]_{\text{ini}}}$ ratios were 20, 10 and 3 respectively [72MZA, 87MZA/NAT]. Only amorphous compounds were obtained reproducing these procedures. However, no author carried out XRD analysis on the hydrated compounds, the nature of the compounds were determined thanks to elemental analyses or XRD on dehydrated compounds [82KAL/SEI]. Using the same experimental conditions as for La and Nd caesium double carbonates (*i.e.* similar Ln and Alk concentrations) no precipitate was obtained for Eu nor for Dy. In ammonium carbonate solutions, an unidentified crystalline compound was obtained for La (7 peaks (d (Å), Intensity (%)) = (8.27, 4), (11.86, 100), (23.86, 8), (36.16, 7), (39.73, 1), (45.56, 1) and (51.74, 1)).

We obtained lithium and potassium double carbonates by slightly modifying the “ Alk_2CO_3 method” : the “frozen saturated Li_2CO_3 method” and the “ N_2 bubbling method” were used. $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2$, $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$ were obtained. However, $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2$ appeared to be unstable : a few days after its XRD analysis, *i.e.* after atmospheric CO_2 entered into the flask, it transformed into NdOHCO_3 in its mother liquor -characterised by XRD-. Similarly, $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$ transformed into an amorphous phase. Using the same experimental method as for Nd and Eu lithium double carbonates, a gel was obtained for La and Dy, and amorphous phases precipitated from the potassium aqueous solutions for La, Eu and Dy.

2.3.2 The solid stoichiometries

The weight loss curve of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ and the curves that represent the emission of H_2O and CO_2 during the solid decomposition are shown **FIG. 2.1**, we first describe this TG result. Only a selected part of the TG analysis is presented since no weight loss was observed during the cooling part of the analyses (after 18000 s). For clarity, the DTA signal is not superimposed on the graphs since each weight loss can be described by an endothermic reaction. After the initial plateau, a second plateau starts at about 245°C . The corresponding mass loss (23.2%) can be interpreted by dehydration which occurs in two stages : 2 molecules per Eu were emitted at 120°C and 3.1 molecules between 120 and 245°C . The water loss is followed by the loss of 1 CO_2 from 245°C to 475°C . The emission of the second CO_2 occurs in three stages : (1/4, 1/4 and 1/2 respectively) from 475°C to 1150°C . On the DTA curves, sharp endothermic peaks are associated with the water loss and the first emission of $\text{CO}_2(\text{g})$. The last steps are only determined by TG and gas analyses, because of the too low signal-to-noise ratio of the DTA signal. The melting of Na_2CO_3 causes an endothermic effect at about 860°C with no modification of the TG signal.

The preliminary gas analysis, did not evidence the emission of other gases than those expected : the atmosphere gases (N_2 and O_2) are emitted during the furnace purge, then H_2O and CO_2 are emitted during the solid decomposition, and Ar is emitted during the whole analysis since it was carried out in a pure Ar atmosphere to reduce buoyancy. 2 $\frac{m}{z}$ are charted, 18 and 44 which correspond to H_2O^+ and CO_2^+ respectively, but $\frac{m}{z}=18$ also corresponds to the emission of argon $^{36}\text{Ar}^{2+}$ and ammonia $^{15}\text{NH}_3^+$. The TG curve can be divided into 6 different parts corresponding to 5 peaks on the gas

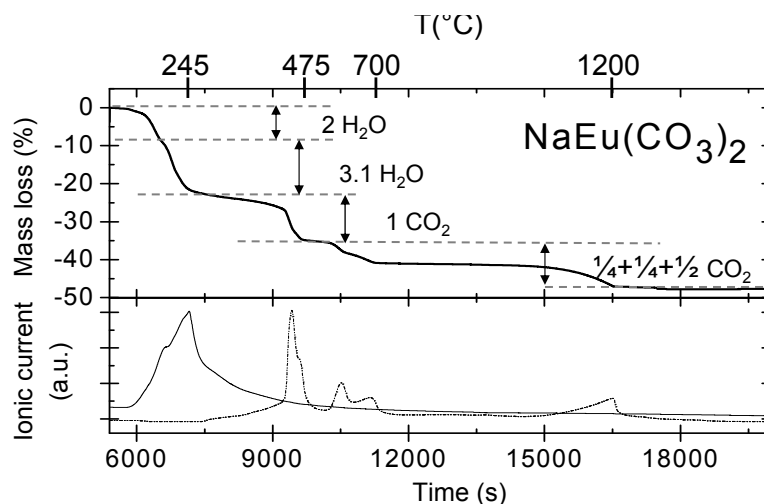


FIG. 2.1 – Thermogravimetric and corresponding mass spectrometry analysis of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The weight loss is represented in the upper part of the graph and the emissions of water (solid line) and carbon dioxide (dashed line) are represented in the bottom part.

spectrometric assays -the water emission is represented by a unique peak which splits-. The weight loss and the nature of the emitted gas are consistent with the following reaction scheme :

1. $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
2. $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
3. $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$
4. $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4}(\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{g}))$
5. $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4}(\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3) \rightarrow \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{Eu}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g})$
6. $\frac{1}{2}[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2(\text{g})]$

The water loss occurs in two steps, which suggests the presence of both free and bound water. The bound water is eliminated at higher temperature. These results confirm those of Faucherre and Mochizuki [66FAU/FRO, 74MOC/NAG]. The intermediate steps (3 to 5) have been clearly identified by Schweer *et al.* but they obtained a $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{2}$ ratio for the CO_2 loss [81SCH/SEI] whereas we obtained a $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{4} : \frac{1}{2}$ one. For the last step, two reactions have been proposed :

- $\frac{1}{2}[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2(\text{g})]$
- $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaLnO}_2 + \frac{1}{2}\text{CO}_2(\text{g})$

The reaction forming the NaLnO_2 intermediate was regarded as the most probable [94IRM/BER]. We analysed the residuum of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ by XRD and SEM. Eu_2O_3 was clearly evidenced by XRD (**FIG. 2.2**), which suggests that the last step is step (6). Although Na_2O was not observed by XRD, the SEM analysis revealed the presence of sodium in the residuum. Na_2O is indeed an amorphous solid, and it represents less than 5% in mass of the residuum, which is lower than the threshold of the XRD apparatus.

The TG curves and the gas analyses for $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ (Ln=Nd and Dy) are similar to those of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ whereas the analysis of $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ is a little different (**FIG. 2.3**). For the latter, the to-

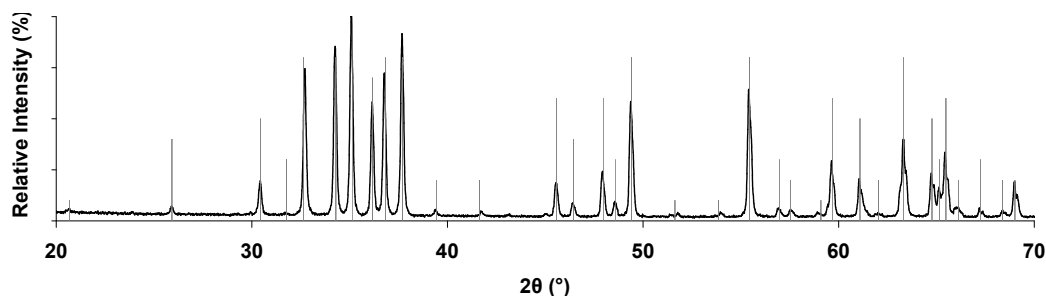
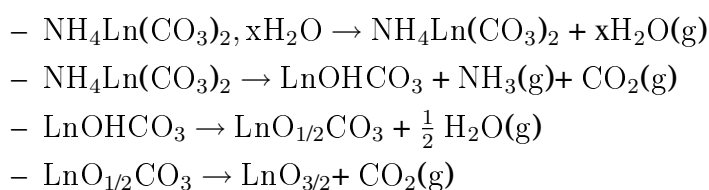


FIG. 2.2 – XRD analysis on $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ residuum after its thermal decomposition. The experimental pattern is in black, and JCPDS 00-012-0384 Eu_2O_3 reference file is in grey.

tal weight loss is superior to that of the other compounds, and CO_2 emissions started at the beginning of the experiment simultaneously to H_2O release. It may be attributed to the transformation of a portion of $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ into $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ as reported by Fannin *et al.* on drying $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [02FAN/EDW]. They reported that those two double carbonates evolved within six days. The alteration time can be smaller for the lanthanum double carbonate since all the compounds were air-dried during a night, and only $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ altered. Moreover, the carbonate removal of $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2$ occurs with a $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{2}$ ratio whereas a $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{4} : \frac{1}{2}$ one was obtained with Eu and Dy, *i.e.* steps (4) and (5) are simultaneous. It can be noted that the lighter the Ln, the higher the temperature of decomposition. For this reason, a maximum temperature of 1400°C was needed to reach the final plateau for the analysis of $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$. The XRD and SEM analyses of the residua of $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2$ confirmed the last step of the decomposition. $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2$ behaves the same way as the sodium compounds, but the water loss occurs in a single step, which can be explained by the absence of free water. The melting of Li_2CO_3 causes an endothermic effect at about 720°C . However, during the cooling phase, a sharp exothermic peak appears at 970°C without sample mass variation, which might be caused by a transformation of Li_2O , since it did not appear on the $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ TG curves.

The behaviour of the ammonium carbonates appears to be more complex. NH_3 emission is evidenced by a peak at $\frac{m}{z}=15$ on the mass spectrometric gas analysis. This complex behaviour is usual since the decomposition of ammonium forms ammonia, and the remaining proton combines with oxygen to form water.



These proposed reactions can be simultaneous.

The stoichiometric coefficients of carbonate and water in the precipitates were determined from the weight loss and the nature of the emitted gas. A ± 0.2 uncertainty is evaluated on the stoichiometric coefficients resulting from the graphical determination of the plateaux on the TG signal. Due to the simultaneous emission of various gases, quantitative analysis of the experimental results on

$\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds was not possible. Measuring the total weight loss, the hydration number of the $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds was extrapolated, assuming that the carbonate stoichiometric coefficient in the solid compounds is $\nu_{\text{CO}_2}=2$. Since the total weight losses are 43.3%, 46.4% and 44.4% for $\text{NH}_4\text{Nd}(\text{CO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{CO}_3)_2$ respectively, their hydration numbers are : 0.8 ± 0.2 , 1.3 ± 0.2 and 0.1 ± 0.2 .

The temperatures of decomposition are summarized in **TAB. 2.3**, and the stoichiometric composition of the double carbonates are presented in **TAB. 2.4**. The thermal decomposition of $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was not studied because they evolved after a few weeks in their mother liquor. It can be noted that the number of free water molecules is not an integer.

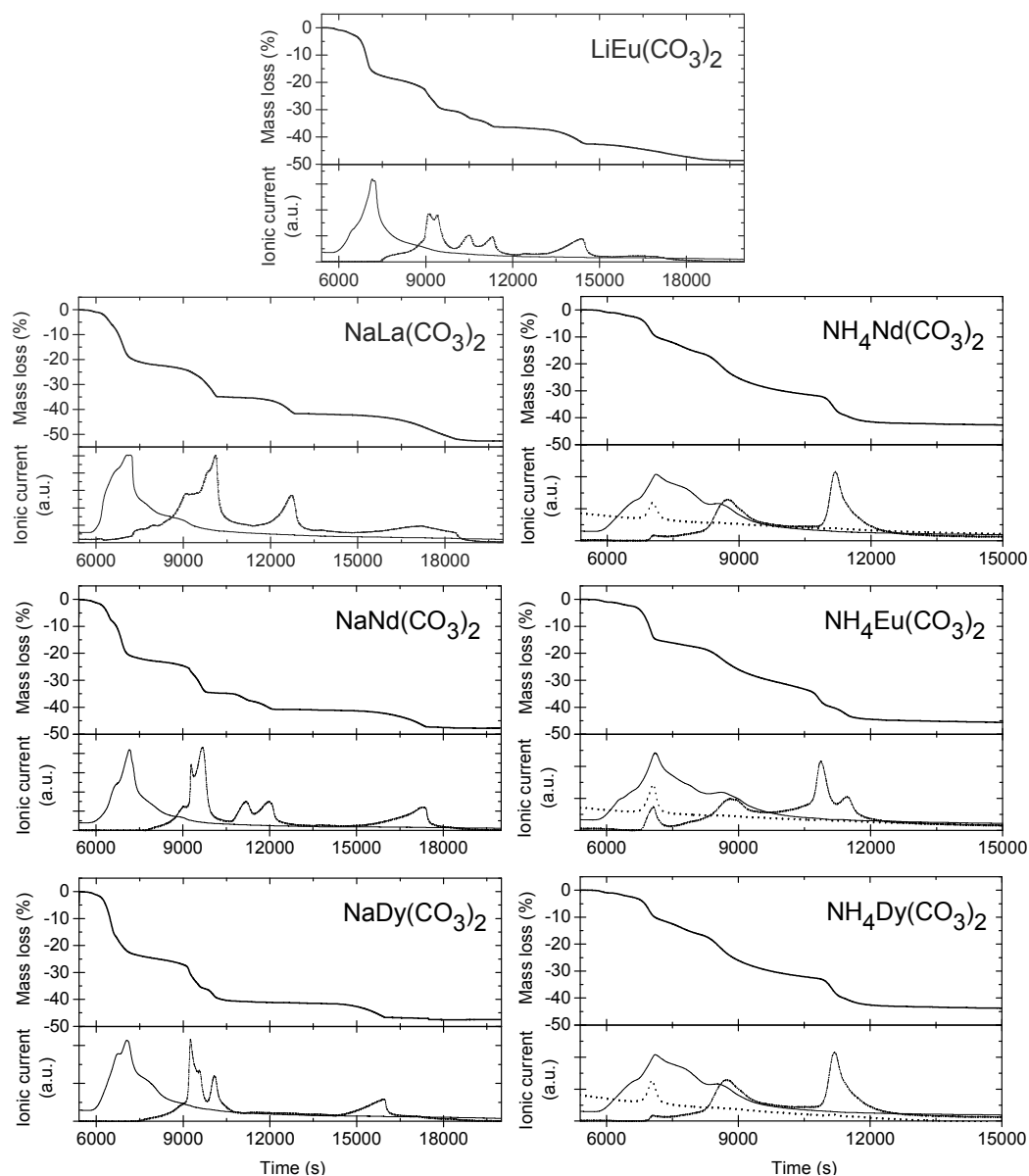


FIG. 2.3 – Thermogravimetric analyses of lithium, sodium and ammonium double carbonates. The weight loss (upper figures) and the emissions of water (solid line), carbon dioxide (dashed line) and ammonia (dotted line) are represented.

The microscopic analysis of the solid compounds did not reveal any particular shape of the grains.

TAB. 2.3 – Temperatures of water and carbon dioxide emissions during the TG analyses (in °C).

	water loss		CO ₂ loss			
	step 1	step 2	step 3	step 4	step 5	step 6
NaNd(CO ₃) ₂	<120	120-265	265-475	475-615	615-700	700-1200
NaEu(CO ₃) ₂	<120	120-245	245-475	475-550	550-615	615-1150
NaDy(CO ₃) ₂	<130	130-265	265-425	425-580		580-1100
LiEu(CO ₃) ₂		215	215-430	430-545	545-630	630-950

TAB. 2.4 – Analyses of the solid stoichiometries : Alk and Ln concentrations are measured by ICP-OES and water and carbonate stoichiometric coefficients are determined by TG analyses.

AlkLn(CO ₃) ₂	$\frac{[Ln^{3+}]}{[Alk^+]}$	$v_{CO_3^{2-}}$	$v_{H_2O}^a$
LiNd(CO ₃) ₂	no assay		
LiEu(CO ₃) ₂	1.0±0.1	2.0±0.2	2.8±0.2
NaLa(CO ₃) ₂	0.97±0.06		
NaNd(CO ₃) ₂	1.03±0.05	2.0±0.2	3.1±0.2
NaEu(CO ₃) ₂	1.02±0.06	2.1±0.2	3.1±0.2
NaDy(CO ₃) ₂	1.06±0.06	1.9±0.2	2.1±0.2
KNd(CO ₃) ₂	no assay		
CsLa(CO ₃) ₂	0.9±0.1		
CsNd(CO ₃) ₂	1.04±0.05		
NH ₄ Nd(CO ₃) ₂			0.8±0.2 ^b
NH ₄ Eu(CO ₃) ₂			1.3±0.2 ^b
NH ₄ Dy(CO ₃) ₂			0.1±0.2 ^b

^abound water

^bfree or bound water

The absence of impurity was checked -absence of other lanthanides or alkali metals in the solid compounds-. The experimental SEM-EDS patterns or maps are not shown since they did not suggest any new interpretation.

The following stoichiometries are proposed for the twelve compounds prepared in this study : LiNd(CO₃)₂, xH₂O, LiEu(CO₃)₂, 3H₂O, NaLa(CO₃)₂, xH₂O, NaNd(CO₃)₂, 3H₂O, NaEu(CO₃)₂, 3H₂O, NaDy(CO₃)₂, 2H₂O, KNd(CO₃)₂, xH₂O, CsLa(CO₃)₂, H₂O, CsNd(CO₃)₂, H₂O, NH₄Nd(CO₃)₂, H₂O, NH₄Eu(CO₃)₂, H₂O and NH₄Dy(CO₃)₂ where the water content corresponds to bound water.

2.3.3 Solid phase identification and lattice parameters

The experimental XRD patterns are quite similar, with only slight shift of the lines (**FIG. 2.4**). The differences between the patterns can be attributed to the radius of the alkali metal or to the hydra-

tion number -assuming that whatever the alkali metal ion or the hydration number, solid compounds crystallise into the same lattice-. The solid phases have been identified by comparison to the JCPDS files, when existing. The d-spacings and the relative intensities of the diffraction peaks taken from the experimental published results are very different from one to the other. Twenty-nine JCPDS files of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ are referenced in the PDF2 database (JCPDS numbers : 00-030-1223, 00-030-1240, 00-031-1015, 00-031-1288, 00-031-1291, 00-035-0956 to 00-035-0961, 00-036-0547, 00-036-0548, 00-036-0730 to 00-036-0735, 00-053-1065, 00-054-0641, 07-072-2203, 01-084-2415, 01-086-2158, 01-088-1419 to 01-088-1423). They were extracted from nine publications [67VOR/PYA, 71DEL/POL, 74MOC/NAG, 81SCH/SEI, 82KAL/SEI, 93LOS/MEY, 97KUT/KAL, 98KUT/MEY, 00RUN/PEL]. Nineteen of these JCPDS files concern $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds, among them, six described hydrated $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$; but a doubtful or blank quality has been assigned to those files. The six referenced files are quite similar, but in the experimental pattern reported by Runde *et al.* there are some extra peaks : an intense one ($\approx 20\%$) and a lot of small ones ($\leq 3\%$) [00RUN/PEL]. The Bragg reflections they gave in Table 1 do not match the experimental diffraction powder pattern presented in Figure 1 of this Ref. The 00-054-0641 reference file is based on the table thus the reference pattern is quite different from the experimental one. There are neither reference files, nor published diffraction patterns, for double carbonates with $\text{Alk}^+ \neq \text{Na}^+, \text{K}^+$. We calculate the lattice parameters of the obtained solid compounds according to the P4/mmm Laüe class.

The experimental patterns of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ present five narrow peaks, which compare with the reference files 00-030-1223, 00-030-1240, 00-031-1288 and 00-031-1291 and with published data [74MOC/NAG, 99FAN, 05VER/VITb]. Two representative references are superimposed on the experimental diffraction patterns to make the comparison easier (**FIG. 2.4**).

$\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ XRD experimental pattern compares with $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ ones with a slight shift of the 5 peaks. $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ diffraction pattern shows a lot of small broad peaks, it seems that this solid transforms into NdOHCO_3 on drying or water washing. It is much less crystalline than $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. A part of $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ experimental pattern compares with $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ ones, but there are some additional peaks that might evidence an additional phase -the peaks attributed to this secondary phase are marked with a * on **FIG. 2.4**-. Since the double carbonate evolved before being analysed by ICP-OES, we can not ascertain its composition. $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ was here evidenced by its XRD diffraction pattern maybe in a mixture. All our extra peaks had been reported by Delaunay *et al.* for $\text{KGd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ [71DEL/POL]. Unfortunately, they did not show their diffraction pattern and the intensities of the peaks were only qualitatively described -average, low, very low, very very low-. The referenced diffraction pattern of $\text{KGd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ showed a dozen of other extra peaks, 4 of them were the most intense ones, they are not present on our powder pattern. The lattice parameters of $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ have been calculated with the non starred peaks only. Some extra peaks appeared on the diffraction powder patterns of $\text{CsLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, whereas there is almost a single intense peak for $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$.

From the experimental powder patterns, the unit cell parameters of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ compounds have been calculated, except for the ammonium salts because of the small number of peaks

(**TAB. 2.5, 2.6 and 2.7**). If various indices correspond to the same peak, the less probable indices are put in brackets.

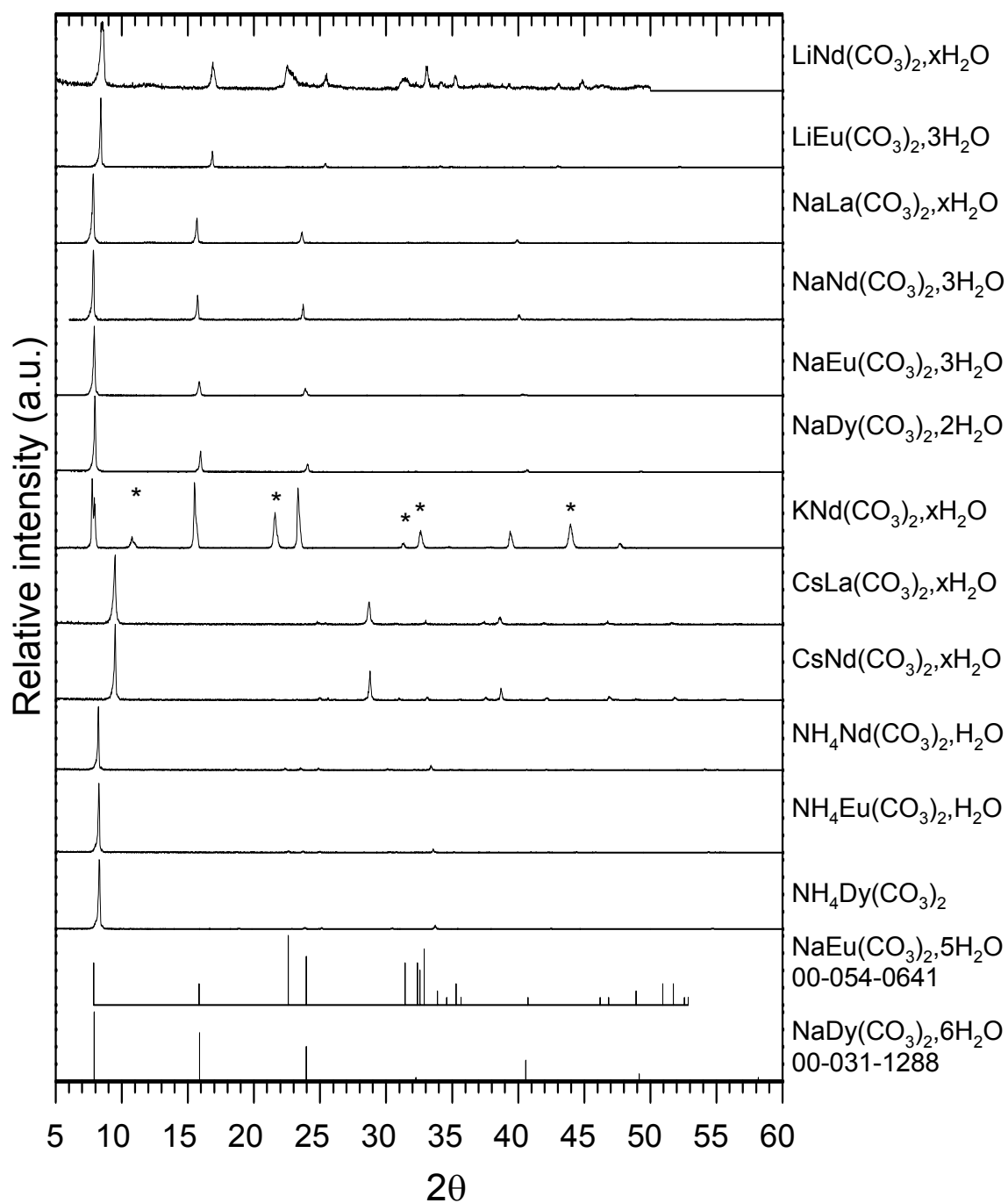


FIG. 2.4 – Powder XRD patterns of hydrated AlkLn(CO₃)₂ solid compounds.

Tab. 2.5 – Experimental powder X-Ray diffraction d values, intensities and hkl indices for lithium, sodium and potassium double carbonates. The powder diffraction patterns were fitted using the less constrained tetragonal P4/mmm Laue class.

	LiNd(CO ₃) ₂ ·xH ₂ O		LiEu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O		NaLa(CO ₃) ₂ ·xH ₂ O		NaNd(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O		NaEu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O		NaDy(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O		KNd(CO ₃) ₂ ·xH ₂ O	
hkl	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
100	12.05	100.0	12.193	100.0	13.111	100.0	13.075	100.0	12.981	100.0	12.93	100.0	13.24	100.0
200	6.10	39.5	6.103	20.8	6.560	36.0	6.542	30.6	6.489	19.9	6.45	31.4	6.64	93.0
300 (112)	4.06	17.7	4.067	6.2	4.373	13.8	4.357	13.4	4.327	9.1	4.30	11.1	4.43	86.0
400	3.05	8.7	3.050	1.6										
500 (430, 332)	2.44	6.9	2.440	2.1	2.623	3.8	2.614	4.1	2.596	1.9	2.58	2.6	2.66	24.5
600 (522, 224)	^a		2.034	0.7	2.184	1.2	2.178	1.0	2.163	0.4	2.15	0.7	2.21	6.1
a (Å)	(12.16±0.02)		(12.201±0.007)		(13.114±0.003)		(13.070±0.007)		(12.980±0.001)		(12.89±0.04)		(13.28±0.04)	
c (Å)	(9.21±0.02)		(9.23±0.01)		(9.90±0.03)		(9.90±0.01)		(9.81±0.01)		(9.76±0.01)		(10.00±0.04)	
V (Å)	1362		1374		1703		1691		1653		1621		1763	

^aLiNd(CO₃)₂·xH₂O XRD pattern was obtained just before it evolved. Unfortunately, too much powder was placed on the silicon disc which led to a slight shift of the peaks. Moreover the diffraction pattern was collected between 2θ=5° and 50°. For this reason no peak is reported for the last indices.

TAB. 2.6 – Experimental powder X-Ray diffraction d values, intensities and hkl indices for CsLn(CO₃)₂, xH₂O compounds.

hkl	CsLa(CO ₃) ₂ , xH ₂ O		CsNd(CO ₃) ₂ , 3H ₂ O	
	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
100	10.84	100	10.81	100
211	4.17	3	4.14	3
112,300	3.61	33	3.60	36
311	3.15	3	3.14	4
222	2.79	2	2.78	3
400,302	2.71	9	2.70	15
411	2.50	1	2.49	2
402	2.26	3	2.25	4
500,430,332	2.16	1	2.16	1
511	2.06	2	2.05	3
611	1.74	2	1.73	2
a (Å)	(10.82±0.02)		(10.81±0.07)	
c (Å)	(8.18±0.02)		(8.16±0.07)	
V (Å)	958		954	

One can note that since the most probable indices are always (h,0,0), the indices put in brackets are used to determine the c parameter. Thus, c is less accurately determined than the a parameter. This methodology can cause a systematic error on the c determination, but since it was applied for all the studied solid compounds, it gives a consistent general trend. The influence of the Ln radii on the lattice parameters is moderated and consistent with the lanthanide contraction : the shift of the first peak, that can be indexed (h,k,l)=(1,0,0)≈a for a tetragonal cell, is small : -the name of the solid compounds are shortened to their Ln and Alk composition- d_{NaLa}=13.111 Å, d_{NaNd}=13.075 Å, d_{NaEu}=12.981 Å, d_{NaDy}=12.93 Å, or d_{CsLa}=10.84 Å, d_{CsNd}=10.81 Å. However, the influence on the alkali metal radius on the lattice parameters seems more important d_{LiNd}=12.05 Å, d_{NaNd}=13.075 Å, d_{KNd}=13.24 Å, d_{NH₄Nd}=12.502 Å and d_{CsNd}=10.81 Å. The lattice parameter for LiNd(CO₃)₂, xH₂O and KNd(CO₃)₂, xH₂O compounds are much more uncertain since the powder quantity laid on the silicon holder was too important, as a consequence a shift of the peak can appear. For the lithium, sodium and potassium double carbonates the expected tendency is respected since the a-length of the cells increases with the ionic radius of the alkali metal (r_{Li+}=0.68 Å, r_{Na+}=0.97 Å and r_{K+}=1.33 Å [02LID]). In ammonium and caesium media this tendency is no more observed (r_{NH₄+}=1.45 Å and r_{Cs+}=1.67 Å [02LID]), this maybe due to a large change of the hydration number or a slight modification of the Bravais lattice.

The diffraction powder pattern of Dy₂(CO₃)₃, xH₂O (**FIG. 2.5**) had never been published ; but it is very similar to the Eu₂(CO₃)₃, 3H₂O referenced one, which was synthesised by using ammonium bicarbonate as precipitant. We indexed the X-ray diffraction data in the monoclinic system similarly to Liu *et al.* [96LIU/MA]. Dy₂(CO₃)₃, 3H₂O lattice parameters, determined with U-FIT computer

TAB. 2.7 – Experimental powder X-Ray diffraction d values and intensities for $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ compounds.

$\text{NH}_4\text{Nd}(\text{CO}_3)_2, 1\text{H}_2\text{O}$		$\text{NH}_4\text{Eu}(\text{CO}_3)_2, 1\text{H}_2\text{O}$		$\text{NH}_4\text{Dy}(\text{CO}_3)_2$	
d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
12.502	100.0	12.441	100.0	12.369	100.0
4.615	2.8	4.565	2.5	4.508	0.5
4.387	2.8	4.355	2.0	4.332	1.9
4.154	3.0	4.137	1.7	4.115	1.5
3.446	1.9	3.427	0.7	3.408	1.1
3.116	9.1	3.101	5.4	3.088	4.5
2.573	0.4	2.963	0.6	2.943	0.4
2.491	1.0	2.558	0.5	2.538	0.2
2.383	1.2	2.473	0.3	2.470	0.7
2.309	0.5	2.369	0.6	2.355	0.4
1.968	1.8	1.958	0.6	1.948	0.9
1.936	0.7	1.923	0.3	1.913	0.3
1.706	0.7	1.698	0.3	1.690	0.5

program, are : $a=11.84\pm0.03$ Å, $b=9.19\pm0.02$ Å, $c=8.26\pm0.04$ Å and $\beta=107.3\pm0.2^\circ$. They are a little bit shorter than those of $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ($a=11.983$ Å, $b=9.300$ Å, $c=8.2429$ Å and $\beta=107.643^\circ$) consistently with the Ln contraction (TAB. 2.8).

2.4 Discussion

Although Ln(III) are considered as analogues, we found that their precipitation behaviours from concentrated aqueous carbonate solutions vary among the series. This difference is consistent with the results of Mochizuki *et al.*, who did not succeed to synthesise hydrated $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ for La, Er,

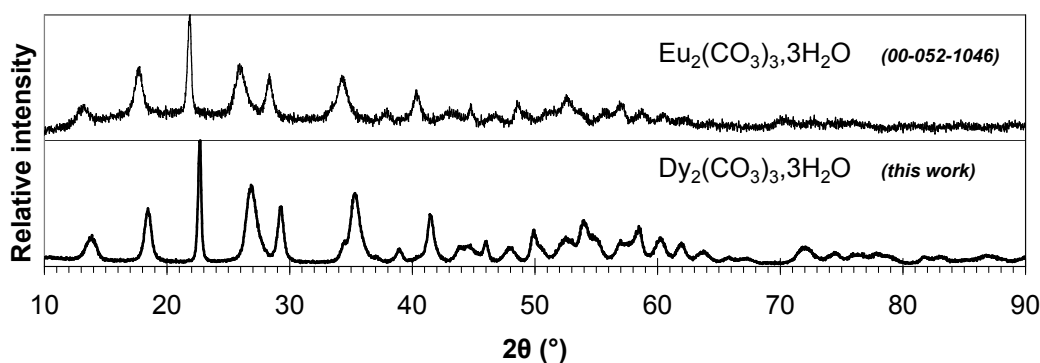


FIG. 2.5 – Comparison of $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ diffraction pattern with $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ referenced one.

TAB. 2.8 – Experimental powder X-Ray diffraction d values, intensities and hkl indices for $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. h,k, and l are overlined when they are negative.

hkl	d (Å)	I (%)	hkl	d (Å)	I (%)
10 $\bar{1}$	7.440	24	042	1.981	37
101	5.611	44	31 $\bar{4}$	1.962	22
020	4.574	100	600	1.884	20
$\bar{3}$ 01	3.866	63	050	1.841	30
121	3.558	47	$\bar{6}$ 22	1.792	23
221	3.034	20	$\bar{2}$ 51	1.748	17
32 $\bar{1}$	2.964	56	$\bar{5}$ 33	1.699	11
131	2.697	13	350	1.651	8
013	2.539	40	54 $\bar{2}$	1.620	6
33 $\bar{1}$	2.400	16	15 $\bar{3}$,54 $\bar{3}$	1.526	14
50 $\bar{1}$	2.369	17	324,64 $\bar{2}$	1.482	10
040	2.301	18	55 $\bar{1}$,81 $\bar{1}$	1.450	10
041	2.207	15	550	1.426	10
141	2.131	27	62 $\bar{5}$,632	1.371	7
50 $\bar{3}$	2.033	23	225,820	1.351	7
			51 $\bar{6}$,154	1.305	9

Yb, while they succeeded for Nd, Sm, Gd and Dy by using a similar method [74MOC/NAG].

We obtained $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds for all the tested lanthanides (La, Nd, Eu and Dy). All of the four $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds have the the same structure as evidenced by their XRD patterns (**FIG. 2.4**). This allows comparison within the Ln series, and encourages us to study their aqueous solubilities for comparing the stoichiometries and stabilities of the limiting complexes : as indicated in the introduction, the present study is the first step of solubility measurements that will be reported elsewhere [07PHI].

We have observed that $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ easily precipitates in hydrogencarbonate solutions (Section 2.3.1). The solubility difference between $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ and $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds is a thermochemical key parameter for the preferential formation of one of those two solid phases. However, kinetics effects might favour the formation of less thermodynamically stable phases at short equilibration times. This behaviour was observed for $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$, which is metastable in aqueous carbonate solutions at room temperature : it transforms into stable $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$ within a few months or a few days at 50°C [87ROB, 94GIF]. Similarly $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ may be metastable and transforms into $\text{AlkLa}(\text{CO}_3)_2$ with time.

Some $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds were precipitated from concentrated bicarbonate solutions, because their preparation from concentrated carbonate solutions failed. Other solid phases were often obtained, which were certainly not the most thermodynamically stable compounds, as outlined in the

introduction. This suggests that the synthesis difficulties were of kinetic origin. The nature of the major aqueous complex might change the precipitation pathway : the solubility of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is expected to be lower in bicarbonate solutions than in carbonate solutions, and the aqueous limiting complex partially dissociates [05VER/VITb].

The synthesis of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds appeared to be easier than that of the lithium, potassium, caesium and ammonium double carbonates. The crystal ionic radii of the lanthanides ($r_{\text{La}^{3+}}=1.16 \text{ \AA}$ to $r_{\text{Lu}^{3+}}=0.97 \text{ \AA}$) are close to the crystal radius of sodium ($r_{\text{Na}^+}=0.97 \text{ \AA}$), which might facilitate the crystallisation of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds.

It appeared that the length of the cell edges and their volumes vary linearly with the ionic radii of Ln^{3+} for $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds (**FIG. 2.6**). Although the number of valence electrons increases among the Ln series, such correlations are expected for Ln^{3+} hard cations since binding is essentially driven by electrostatic interactions. A linear variation of the cell parameters with the ionic radius was reported by several authors [74MOC/NAG, 80KAL/SEI, 81SCH/SEI, 82KAL/SEI]. Nevertheless, when two different structures were proposed for the same alkali metal with various lanthanides [80KAL/SEI, 81SCH/SEI, 82KAL/SEI] the linear plot of the lattice parameters did not fit to the experimental results and two different slopes were proposed. Since a unique slope fit our experimental data, the four studied lanthanides crystallised into the same lattice, consistently with the hypothesis of a tetragonal P4/mmm unique Laüie class used to determine the lattice parameters. There are two published determinations of lattice parameters for similar structures. The lattice parameters obtained by Mochizuki *et al.* for hydrated $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ with $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Dy [74MOC/NAG], and the lattice parameters obtained by Runde *et al.* for $\text{NaM}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with $\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Am}$ [00RUN/PEL] compare well with our results (**FIG. 2.6**). Note that the Am data of Runde *et al.* for $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fall on the line of the Ln(III) data, which allow to estimate the An(III) lattice parameters.

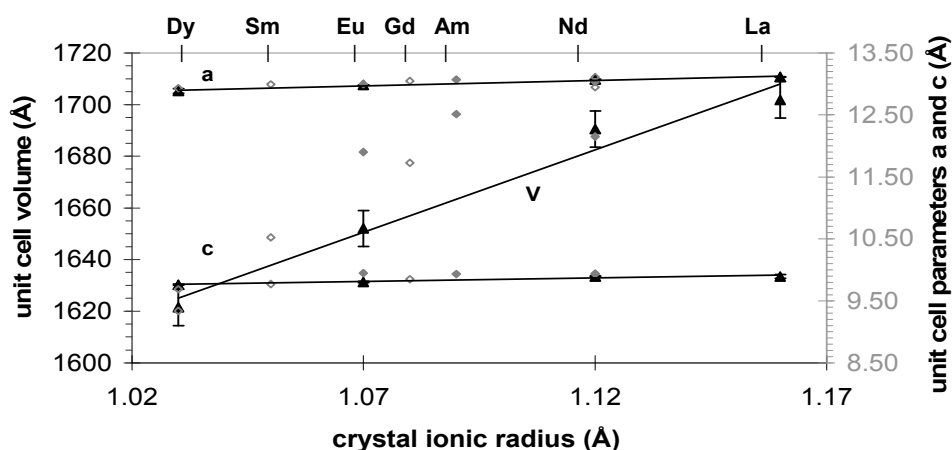


FIG. 2.6 – Relationships between the ionic radii of the lanthanides ([02LID]) and the unit cell parameters of the corresponding $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds. Our experimental data (solid black triangles) are compared with those of Mochizuki *et al.* (open grey lozenges) [74MOC/NAG] and Runde *et al.* (solid grey lozenges) [00RUN/PEL]. The determined relationships are : $a=(11.10+1.75r_{\text{Ln}^{3+}})$, $c=(8.60+1.13r_{\text{Ln}^{3+}})$ and $V=(968+638r_{\text{Ln}^{3+}})$.

The number of bound water is 2 in $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, while it is 3 for the lighter -and bigger- Ln (**TAB. 2.4**). Since no important changes in the XRD patterns were observed (**FIG. 2.4**), water molecules are probably not directly bound to Ln^{3+} , they are rather expected to be in interlayers, which size can increase with the size of Ln^{3+} .

We obtained $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds for $\text{Alk}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ and NH_4^+ . In this series, it appeared that the values of the lattice parameters increased with the crystal ionic radii for Li^+ , Na^+ and K^+ , whereas for Cs^+ and NH_4^+ the value of the a parameter is no more correlated to the ionic radii. This can be attributed to slight structural changes consistently with the XRD patterns (**FIG. 2.4**). Note that $\text{CsLa}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CsNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds have very similar XRD patterns, while the XRD patterns are more different for sodium, lithium and potassium double carbonates. This suggests that the nature of the mono-cation can be important. Caesium is the biggest cation, and consequently the least reactive toward anions, and the least hydrated in liquid water. This suggests that there is no -or less- bound water in the caesium compounds. The $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds have their own behaviour which seems close to that of $\text{CsLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds. Those two mono-cations have often similar behaviours [07VIT/PHR].

Runde *et al.* assigned the most intense peak, *i.e.* $(h,k,l)=(1,0,0)$, to the presence of the intercalated cations and the increased distance between Ln(III) carbonate layers [00RUN/PEL]. $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ are hydrated by three molecules of bound water whereas $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ is hydrated by a single molecule at most. Moreover, the a lattice parameter is shorter for $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ than for $\text{LiEu}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$. This is consistent with our hypothesis concerning the presence of the water in the interlayers. However, the TG analysis did not allow to make the difference between bound and free water for $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{CO}_3)_2$ compounds.

The structures of some $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ single crystals [93LOS/MEY, 97KUT/KAL, 98KUT/MEY, 00RUN/NEU] are very different from those of the $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ polycrystalline powders precipitated at room temperature. Indeed, the single crystals were obtained after heat treatments, and were not equilibrated with aqueous solutions : for this reason, the synthesis of such compounds is out of the scope of the present study. However, these structures give interesting information for the coordination of the Ln^{3+} central atom. In such structures the Ln^{3+} ions are usually octacoordinated or nonacoordinated to monodentate or bidentate carbonate ligands, and -in a few cases- to water ligands. The biggest -lightest- lanthanides are expected to be nonacoordinated. Since the planar triangle carbonate ion is a bridging ligand, the structure of the Ln^{3+} central ion depends on its first and second coordination spheres, the latter is very different in aqueous solutions and in solid compounds. The structures of $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds have been published for Nd, Gd, Dy, Ho and Yb [97KUT/KAL], to our best knowledge it is the only published work on the structure of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds with several lanthanides. In these $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ compounds the Nd atom is bound to nine O atoms from three bidentate and three monodentate carbonate ligands, whereas Ln is bound to eight O atoms from two bidentate and four monodentate carbonate ligands for $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Yb . The mean distance between the Nd nonacoordinated central ion and the oxygen atoms is about 2.51 Å whereas it is about 2.37 Å for the heavier octacoordinated Dy central ion. In the latter compound, the Ln-O distances

are shorter reflecting a higher binding force. The lanthanide contraction cannot solely explain such a difference in the Ln-O distances since $r_{Nd^{3+}} - r_{Dy^{3+}} = 0.09 \text{ \AA}$, which is small. However, this illustrates that ionic radii are the key parameter to understand the Ln^{3+} coordination chemistry. The small continuous decrease of the ionic radii within the lanthanide series is sufficient to stabilise the structures with smaller coordination numbers for the heaviest lanthanides. It usually explains non-smooth variations of some structural and thermodynamic properties within the lanthanide series associated with the -small- lanthanide contraction, specially the change of the coordination numbers (from 9 to 8) of the aqueous Ln^{3+} cations, and the changes it induces in other physical and chemical properties [65CHO/GRA, 69BER/CHO, 79HAB/SPEb, 79HAB/SPEa]. Our results and published structures suggest that the lanthanide contraction is also associated with changes in Ln^{3+} coordination geometries and variation of the number of carbonate ligands bound to the central cation, and this changes might explain differences in the kinetic pathways of precipitation.

Faucherre *et al.* studied the solubility of $KLn(CO_3)_2$ ($Ln=La, Pr, Nd, Eu$ and Gd) in K_2CO_3 - $KHCO_3$ - KCl solutions [66FAU/FRO]. They reported that the equilibration period between the solid compounds and their mother liquor was less than three days. The equilibration period for the solubility measurements were only twenty-four hours, which is certainly not enough to achieve equilibrium. Nevertheless, their results can be qualitatively compared since all the measurements were made using the same procedure. They clearly showed that the solubilities of the double carbonates decrease with the molecular weight of the Ln . This means that the relative stability of the double carbonate compounds increases -as compared to that of the aqueous complexes-.

2.5 Acknowledgements

We are grateful to M. Tabarant (ICP-OES) and A. Chénrière (XRD) from CEA / DEN / DANS / DPC / SCP / LRSI; C. Desgranges and S. Bosonnet (TG-DTA) from CEA / DEN / DANS / DPC / SCCME / LECNA, F. Onimus (DRX) from CEA / DEN / DANS / DMN / SRMA / LA2M for their technical help and their fruitful experimental advices.

Chapitre 3

Solubilité de carbonates doubles de lanthanides : mise en évidence de stœchiométries différentes du complexe limite suivant le lanthanide

La stœchiométrie des complexes limite suivants a été déterminée par mesures de solubilités de $\text{NaM}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$: $\text{Ce}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [83FER/GRE], $\text{Nd}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [96RAO/RAI], $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [05VER/VITb] et $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [87ROB, 94GIF]. Pour l'étude d'une série de lanthanides à l'aide de cette technique, nous avons d'abord précipité les quatre solides $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ ainsi que des carbonates doubles de Nd avec les cinq contre-ions choisis (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ et NH_4^+). Cependant, certains de ces solides se sont révélés instables, et n'ont pu être étudiés par solubilité (*cf.* chapitre 2). Seule l'influence du lanthanide sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite aqueux en milieu Na^+ a pu être étudiée. Nous présentons, dans cette partie, l'étude de leur solubilité.

Les quatre solides $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ précédemment synthétisés ont été introduits dans des solutions de carbonate, dont la concentration totale en sodium était maintenue constante par l'utilisation de NaClO_4 comme sel de fond. Un mode opératoire similaire à celui employé depuis longtemps au laboratoire a été utilisé [87ROB, 87ROB/VIT, 94GIF, 05VER/VITb]. Solide et solution ont été agités, à température ambiante, jusqu'à atteindre l'équilibre de dissolution. Le pH des solutions a été mesuré avec une électrode reconditionnée afin de minimiser le potentiel de jonction (*cf.* annexe 6.4). L'effet du milieu ionique a été testé en utilisant NaCl à la place de NaClO_4 , ou en imposant une concentration en sodium différente de 3 mol.L^{-1} . L'équilibre :



a été étudié. Par analyse de pente, nous avons montré que La et Nd forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, alors que Eu et Dy forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Pour la première fois, un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite a ainsi été observé entre les lanthanides lourds et les lanthanides légers en utilisant

la même méthodologie. Cette différence est donc bien réelle, elle n'est pas le résultat de différentes interprétations issues de différents laboratoires. Elle peut avoir comme origine la diminution du rayon ionique avec le numéro atomique du lanthanide (*cf.* §3.5). Les échantillons à base de Eu et Dy ont ensuite été analysés par SLRT, car ces deux éléments possèdent des propriétés de fluorescences adéquates.

Les mesures de solubilité nous ont aussi permis de déterminer les constantes de formation partielles des complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ pour La et Nd ($\log_{10}K_{3,\text{La}}^0=0,7\pm0,3$, $\log_{10}K_{3,\text{Nd}}^0=0,7\pm0,3$, $\log_{10}K_{4,\text{La}}^0=-2,7\pm1,0$ et $\log_{10}K_{4,\text{Nd}}^0=-2,1\pm1,0$). Ces valeurs extrapolées à force ionique nulle ont été comparées aux valeurs de la littérature. Après extrapolation à force ionique nulle, et exclusion des valeurs de la littérature pour lesquelles une autre interprétation que celle proposée par les auteurs pouvait être faite [66FAU/FRO, 89CHA/RAO, 91RAO/CHA, 98FAN/WEG, 99FAN/KON], les valeurs de $\log_{10}K_3$ ne varient pas de plus de 0,5 unité $\log_{10}$ au sein de la série pour des mesures de solubilité réalisées avec la même méthodologie que la notre [83FER/GRE, 87ROB, 94GIF, 96RAO/RAI, 05VER/VITb]. Il en est de même pour $\log_{10}K_4$, dont les valeurs chutent ensuite pour les lanthanides plus lourds. Cependant, très peu de valeurs sont disponibles dans la littérature (*cf.* §3.4.1).

Les constantes de l'équilibre 3.1 ne montrent pas de variation continue dans la série. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence de différentes géométries pour un même complexe limite aqueux, par comparaison avec les différences de géométries mises en évidence sur les solides $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ [97KUT/KAL]. L'augmentation de $\log_{10}K_i$ ($i = 1$ ou 2) avec le numéro atomique du lanthanide est souvent attribuée à la contraction du rayon au sein de la série. Pour les complexes limite, on pourrait s'attendre à une diminution de la constante dans la série, due aux fortes interactions électrostatiques entre les ligands CO_3^{2-} , sachant que cette répulsion devrait augmenter lorsque le rayon diminue. Les stabilités de $\text{La}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ et $\text{Nd}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ semblent identiques. Ceci peut résulter de la présence d'une (ou plusieurs) molécules d'eau en sphère interne tempérant les effets de cette répulsion sur la stabilité de la stoechiométrie 1 : 4 en question (*cf.* §3.5).

L'analyse des échantillons à base de Eu(III) et Dy(III) par SLRT montre que dans tous les échantillons, pour un même Ln(III), l'allure des spectres est identique. Pour les échantillons les plus dilués, l'intensité de fluorescence décroît. Cette baisse d'intensité peut être attribuée à :

- la dissociation du complexe limite,
- la précipitation des lanthanides dans ces solutions saturées lors de la pénétration possible du CO_2 atmosphérique, ou
- la présence en solution de complexes hydroxyde possédant des intensités de fluorescence moins importantes que les complexes carbonate [03PLA/MOU].

Cette baisse n'est sensible que pour des concentrations en carbonate libre inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des concentrations supérieures, les spectres normalisés par la concentration en lanthanide totale se superposent. Les temps de vie des espèces présentes dans ces échantillons sont identiques et comparables aux valeurs de la littérature : $\tau_{\text{Eu}} = 415 \pm 20 \mu\text{s}$ et $\tau_{\text{Dy}} = 8,3 \pm 0,4 \mu\text{s}$. A partir de ces valeurs, le nombre de molécules d'eau restant en sphère interne a été estimé. Pour les deux lanthanides deux

molécules d'eau restent présentes en sphère interne de coordination, le complexe limite peut donc s'écrire : $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2^{3-}$ (*cf.* §3.4.2).

Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes across the lanthanide(III) series

Violaine Philippini^{a*}, Thomas Vercouter^a, Pierre Vitorge^{ab**} and Annie Chaussé^b

^aCEA Saclay DEN/DPC/SECR Laboratoire de spéciation des radionucléides et des molécules, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^bLaboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement UMR 8587 (Université d'Evry Val d'Essonne - CNRS) Bâtiment Maupertuis, Boulevard François Mitterrand, 91025 Evry cedex, France

*violaine.philippini(at)cea.fr

**pierre.vitorge(at)cea.fr

Abstract

The stoichiometries of the limiting carbonate complexes of various lanthanides have been determined by studying the solubilities of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds for $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu and Dy}$ at high ionic strength ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$) and room temperature for a wider range of CO_3^{2-} concentrations than those where the limiting complexes predominate : at least 0.1 to $1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$. TRLFS measurements confirmed where the aqueous limiting complexes predominated for Eu and Dy. $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ is formed for La and Nd, whereas this species is not detected for the heavier -hence smaller- Eu and Dy : their aqueous limiting carbonate complexes are $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. $\log_{10} K_{4,\text{La}}^{3\text{M NaClO}_4} = 0.7 \pm 0.2$ and $\log_{10} K_{4,\text{Nd}}^{3\text{M NaClO}_4} = 1.3 \pm 0.2$ have been obtained. This essentially clarifies that there are actually two different stoichiometries for the carbonate limiting complexes of the light and the heavy lanthanides, respectively. Analogies, and small differences, for the thermodynamic stabilities of the carbonate limiting complexes across the lanthanide(III) series and with actinides(III) are discussed.

Keyword

solubility, carbonate, hydroxide, lanthanides, activity coefficients, complex, TRLFS.

3.1 Introduction

Lanthanides at the +3 oxidation state (Ln(III)), Pu(III) , Am(III) and Cm(III) are known as chemical analogues. These analogies are typically used to estimate unknown stability constants of aqueous complexes and solid compounds from the known ones, assuming that the analogous f-block elements form soluble and solid complexes with the same stoichiometries and similar thermodynamic

stabilities [97ALL/BAN, 07VIT/PHR]. This type of analogy is still discussed for the carbonate limiting complexes -the aqueous complexes with the maximum number of carbonate ligands- for lanthanides or actinides (An) at the +3 oxidation state. Two stoichiometries have been proposed for those complexes. The $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$ stoichiometry has been proposed for $M^{3+} = \text{La}^{3+}$ [66FAU/FRO], Pr^{3+} [64FRI/DOL, 66FAU/FRO], Nd^{3+} [61POL/KON, 64FRI/DOL, 66FAU/FRO], Ce^{3+} [83FER/GRE], Sm^{3+} [66FAU/FRO], Eu^{3+} [66FAU/FRO, 89CHA/RAO, 91RAO/CHA], Gd^{3+} [66FAU/FRO] and Cm^{3+} [98FAN/WEG, 99FAN/KON], whereas other authors had considered that $M(\text{CO}_3)_3^{3-}$ would be the aqueous limiting complex for $M^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ [96RAO/RAI], Eu^{3+} [05VER, 05VER/VITb], Er^{3+} [64FRI/DOL], Am^{3+} [87ROB, 94GIF, 95SIL/BID], Cm^{3+} [05VER/VITa]. In a single study, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ complex was proposed as the aqueous limiting complex for all the Ln^{3+} cations [79DUM]. The aqueous chemistry of actinides has been critically reviewed for the Thermochemical DataBase (TDB) of the Nuclear Energy Agency (NEA). This review selected no data for Np(III) and Pu(III) suggesting to estimate them by analogy with Am(III) [01FUG/NIT], for which they excluded the formation of $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ accepting the conclusions of Robouch [87ROB] who observed no spectral change in the 0.1 to 3.0 mol L^{-1} Na_2CO_3 solutions [95SIL/BID]. In a later update, $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ were proposed to be the limiting complexes for Am(III) and Cm(III) [03GUI/FAN]. $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ was used to fit Time Resolved Laser Fluorescence spectroscopy (TRLFS) measurements, [98FAN/WEG, 99FAN/KON] this stoichiometry was considered in this update. The small difference in ionic radii cannot specially explain this difference in stoichiometries, since ionic radii are rather expected to decrease with the atomic number : $_{95}\text{Am}^{3+}$ is lighter (bigger) than $_{96}\text{Cm}^{3+}$. A later study on Eu(III) pointed out that TRLFS measurements were not sufficient to perform reliable sensitivity analyses, *i.e.* it was not possible to decide, whether adding the $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ complex was meaningful despite it improved the fit of the experimental data, specially because hydrolysis could not be excluded. A companion solubility study showed no evidence of $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [05VER].

The lanthanide contraction is typically reflected by (i) the decrease of the distance between the central Ln^{3+} aquo cations and the oxygen atoms of the water molecules that smoothly decreases across the series ($d_{\text{La}-\text{OH}_2}=2.55 \text{ \AA}$ to $d_{\text{Lu}-\text{OH}_2}=2.31 \text{ \AA}$ [88YAM/NOM, 95SOL/GAR, 98ISH/UME, 00ALL/BUC]), and (ii) the decrease of the coordination numbers of the Ln^{3+} cations, which change from 9 water molecules to 8 across the lanthanide series. Similarly, two stoichiometries are not unexpected for the carbonate limiting complexes. It is tempting to determine the stoichiometries of carbonate limiting complexes for a series of lanthanide in carbonate solutions, under the same chemical conditions using the same methodology, in order to elucidate whether those two different stoichiometries actually exist, or whether this difference is only the result of various interpretations from several laboratories.

Lanthanides(III) and actinides(III) form strong aqueous complexes with carbonate ions. These complexes may play a role in the mass transfer of lanthanides and actinides in the geosphere. The total carbonate concentration is relatively high in natural environments, up to $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in the pore water of the Callovo-Oxfordian formation, which is studied in France as a possible deep clay formation for the disposal of radioactive wastes [06GAU/BLA]. The aqueous speciations of Ln(III) and An(III)

in carbonate solutions have been studied using partition [79DUM, 78DUM/BIG, 79DUM/BIGa, 82BID, 82LUN, 87CAN/BYRa, 87CAN/BYRb, 88RAO/CHA, 89CHA/RAO, 91RAO/CHA, 93LEE/BYR, 98LIU/BYR], solubility [66FAU/FRO, 78RUZ/MAR, 83FER/GRE, 87ROB, 94GIF, 96RAO/RAI, 05VER/VITb], spectroscopy [61POL/KON, 64FRI/DOL, 79DUM/BIGb, 88THO/BYR, 91MEI/KIM, 92LEE/BYR, 92WIM/KIM, 94KIM/KLE, 98FAN/WEG, 99FAN/KON, 99WRU/PAL, 05VER, 05VER/VITa] or electromotive force measurements [81CIA/FER]. Most of the studies concerned LnCO_3^+ and $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ which would be predominant in natural brines and groundwaters. Consequently numerous data are available for $\log_{10}\beta_1$ and $\log_{10}\beta_2$ for all the lanthanides -except Pm which is radioactive- [92MIL, 98LIU/BYR, 00OHT/KAW]. However, there is a lack of data on the limiting carbonate complexes.

Solubility appeared to be a reliable method to determine the stoichiometries of the limiting complexes in concentrated carbonate solutions. Indeed, using a sensibility analysis to interpret TRLFS measurements on Eu(III), Vercouter *et al.* did not manage to ascertain the stoichiometry of the limiting complex, whereas solubility measurements allowed to determine the stoichiometry of the predominant complex $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ in concentrated carbonate solutions [05VER]. When a unique species predominates in solution, the stoichiometry of the complex can be determined by slope analysis. Interestingly, $\text{Ce}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [83FER/GRE], $\text{Nd}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [96RAO/RAI], $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [05VER/VITb] and $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [87ROB, 94GIF] stoichiometries have been determined by solubility measurements of $\text{NaM}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds in concentrated carbonate aqueous solutions, the chemical conditions where they are expected to be stable [87ROB, 94GIF, 92VIT, 95SIL/BID, 05VER/VITb]. This methodology is used in this study for a series of lanthanides.

We have chosen four lanthanides, with quite different crystal ionic radii ($r_{\text{La}^{3+}}=1.16$, $r_{\text{Nd}^{3+}}=1.12$, $r_{\text{Eu}^{3+}}=1.07$ and $r_{\text{Dy}^{3+}}=1.03$ Å [02LID]) for which we succeeded in precipitating the targeted solid compounds from aqueous solutions [07PHI/VERb]. $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds were chosen since they are the thermodynamically stable phases in concentrated carbonate aqueous solutions, where the limiting complexes are predominating [83FER/GRE, 87ROB, 94GIF, 96RAO/RAI, 05VER/VITb]. Additionally, the Eu and Dy aqueous speciations in the solubility samples were monitored by Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) to validate the predominance of the limiting carbonate complexes over a certain range of $[\text{CO}_3^{2-}]$. Because concentrated solutions usually imply deviations from ideal solution, the thermodynamic treatment of our solubility data includes ionic medium corrections using the Specific Interaction Theory (SIT) formula. Our solubility results are interpreted with the predominance of the aqueous carbonate limiting complexes of La, Nd, Eu and Dy, and also taking into account the formation of other minor carbonate and hydroxide complexes. Consequently, we also obtained a few values of stepwise formation constants of limiting carbonate complexes, which are compared to available data.

3.2 Experimental details

3.2.1 Materials

All the experiments were performed at room temperature ($22\pm 1^\circ\text{C}$). Millipore deionised water (Alpha-Q, $18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$) was used throughout the experiments. The solubility solutions were prepared from weighted amounts of Na_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99.9\%$), NaHCO_3 (VWR, Normapur $\geq 99.5\%$), NaClO_4 , H_2O (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), and NaCl (Labosi, $\geq 99.9\%$) used without further purification. The $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds were prepared from weighted amounts of the sodium salts and $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VWR, Rectapur $\geq 99.99\%$), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey $\geq 99.9\%$), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich $\geq 99.99\%$) and $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey $\geq 99.9\%$). A 0.5 mol L^{-1} HNO_3 solution was prepared from HNO_3 65% (Merck, Suprapur) for the measurements of the Ln concentrations by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).

3.2.2 Solids preparation

$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ solids have been prepared by precipitation from mixtures of concentrated Na_2CO_3 or NaHCO_3 solutions with $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ solutions. The Ln, Na, CO_2 and H_2O contents in the air-dried precipitates were analysed using ICP-OES (Optima 2000 DV, Perkin Elmer) or thermogravimetry (SETARAM TAG 24). Only bound water molecules are considered in the formula. The $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formulae were determined, whereas the water content of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ could not be obtained since a part of the compound transformed into $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ when drying and before being analysed by thermogravimetry. The number of bound water molecules was chosen arbitrarily for $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $x=3$ as for $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. This value has a small influence on the ionic strength corrections. The X-ray powder diffraction data compared with those reported by Mochizuki [74MOC/NAG], Fannin [99FAN], Runde *et al.* [00RUN/PEL]. Details on synthesis and characterisation of the solid compounds are given elsewhere [07PHI/VERb].

The La, Nd, Eu and Dy solid compounds were equilibrated during 92, 120, 481 and 636 days with aqueous solutions before being introduced in the solubility batches. These solids were reasonably well crystallised as shown by their XRD patterns monitored before [07PHI/VERb] and after solubility measurements.

3.2.3 Potentiometric measurements

$[\text{H}^+]$ was measured with a modified combined glass electrode (Radiometer Analytical, XC161). To cancel, or at least minimise, the junction potential that occurs between the reference and the wor-

king solutions, the reference solution was replaced by a 2.99 mol L⁻¹ NaClO₄ / 0.01 mol L⁻¹ NaCl solution, to get the same [Na⁺] in both the reference solution and the buffer or the sample solution. The electrode was calibrated with two tailor-made H⁺ buffer solutions containing NaClO₄ as supporting electrolyte ([Na⁺]=3 mol L⁻¹). The calibration was done in $-\log_{10}[\text{H}^+]$ units (not in pH units) with 0.05 mol L⁻¹ NaHCO₃ solution equilibrated with 100% CO₂(g) ($-\log_{10}[\text{H}^+]=7.00$) and a 0.05 mol L⁻¹ equimolar NaHCO₃-Na₂CO₃ solution ($-\log_{10}[\text{H}^+]=9.61$). The slopes of the calibration lines were always superior to 97% of the theoretical slope. The response of the electrode was checked with the buffers before each set of experiments and every five samples. Some measurements were performed outside of the range of calibration due to the high alkalinity of the working solutions, which can cause errors on the measured $-\log_{10}[\text{H}^+]$. The same tailor-made electrode was used for the batches for which the supporting electrolyte was not 3 mol L⁻¹ NaClO₄. The junction potential of the electrode was evaluated by measuring its response in buffers with the same $-\log_{10}[\text{H}^+]$, prepared in 0.5, 1, and 3 mol L⁻¹ NaClO₄, and 3 mol L⁻¹ NaCl. The deviation to the calibration straight line obtained in the 3 mol L⁻¹ NaClO₄ medium was determined for each medium : $\Delta\text{pH}_{\text{junction}}^{1\text{M NaClO}_4} = 0$, $\Delta\text{pH}_{\text{junction}}^{0.5\text{M NaClO}_4} = -0.1$ and $\Delta\text{pH}_{\text{junction}}^{3\text{M NaCl}} = -0.2$ pH unit.

3.2.4 Solubility measurements

As for the calibration of the glass electrode, the experimental methodology was similar to our previous solubility studies on similar systems [87ROB, 87ROB/VIT, 94GIF, 05VER/VITb]. For each lanthanide, seven Na₂CO₃-NaHCO₃-NaClO₄ solutions were prepared with different free carbonate concentrations and [Na⁺]=3 mol L⁻¹. Three additional batches were prepared : one containing NaCl instead of NaClO₄ (to assess the influence of the ionic medium on the solubility), and two batches containing the same free carbonate concentration but with different sodium concentrations : [Na⁺]=0.5 and 1 mol L⁻¹. A few tens of milligrams of NaLn(CO₃)₂·xH₂O(s) were added to these solutions. All the batches were continuously shaken (reciprocating motion) during the whole experiment. Equilibration lasted several days, and aliquots were periodically taken out from the batches to ensure that a steady state was reached. $-\log_{10}[\text{H}^+]$ was measured in all the aliquots after filtration with 0.2 μm nitrocellulose membranes. The filter was first saturated with about 0.7 mL of solution which was discarded. The analyses were carried out on the following filtered few millilitres. These samples were diluted in 0.5 mol L⁻¹ HNO₃ and the Ln concentration was determined by ICP-OES. The same solution was used to dilute the commercial standard solutions (Spex, CertiPreps, 2% or 5% HNO₃). Based on the standard deviation, the errors on the lanthanide concentrations were estimated to be less than 3%.

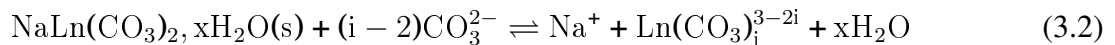
3.2.5 TRLFS

The TRLFS experiments were performed on the filtered samples by excitation at 394.8 nm and 388.0 nm for Eu(III) and Dy(III), respectively, using a Nd-YAG laser (Surelite II) pumped optical

parametric oscillator system (Panther Ex OPO, Continuum, USA). The laser delivered a 1.5 mJ energy for a repetition rate of 10 Hz and a pulse duration of about 5 ns. The laser beam was directed into a 4-mL quartz cell. The fluorescence from the solution sample was collected at 90° to the excitation beam using a combination of mirrors and lenses, and focused into the entrance slit of a monochromator spectrograph (Acton SpectroPro 300i, Roper Scientific, USA). The detection was made with a time-gated intensified CCD camera (Andor, UK) that was triggered by the delayed output of the laser pulse. The fluorescence spectra had a resolution better than 0.2 nm. They were recorded with a gate delay (D) of 10 μ s and a gate width (W) of 1200 μ s for Eu(III), and D=0.5 μ s and W=30 μ s for Dy(III) in order to collect the largest part of their fluorescence in the solutions. The fluorescence spectra were normalised to the total lanthanide concentrations that was measured by ICP-OES. The fluorescence lifetimes were derived from the decay of the intensity with increased gate delays at a constant gate width (50 μ s for Eu and 2 μ s for Dy). The decay curves were fitted with exponential functions while prefilter and postfilter effects were neglected [95MOU/DEC]. Uncertainties of 5% on the measured intensities were estimated from measurements of the fluorescence of Eu(III) and Dy(III) reference solutions.

3.3 Data treatments

3.3.1 Solubility equilibria



is the dissolution reaction of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ in carbonate solutions and

$$K_{s,i} = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}][\text{Na}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}]^{i-2}} \quad (3.3)$$

is the dissolution product of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$, where $K_{s,i} = K_s \beta_i$ where $\beta_i = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{CO}_3^{2-}]^i}$ is the usual overall carbonate complexing constant and $K_s = K_{s,0}$ is the usual solubility product of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. Mononuclear hydroxide complexes are used for sensitivity analyses, their formation constants are noted : $\beta_{j,\text{OH}} = \frac{[\text{LnOH}_j^{3-j}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^j}$. We also used the classical starred notation when the ligand is protonated : $^*\beta_j = \beta_{j,\text{OH}} K_w^j = \frac{[\text{LnOH}_j^{3-j}][\text{H}^+]^j}{[\text{Ln}^{3+}]}$ where $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ is the ionic product of water. Only well established stoichiometries were taken into account for sensitivity analyses, namely no mixed hydroxide carbonate complex nor polynuclear hydroxide complex. The definitions of the equilibrium constants as well as the origin of the published or selected auxiliary numerical values we used are given in section 3.3.4 and Tables 3.2, 3.3 and 3.1. Note that $\log_{10} ^*K_j^0 = \text{pH}_{1/2,j}$ is the pH half point reaction of the j^{th} stepwise hydrolysis. Similarly $\log_{10} K_i = \log_{10} \beta_i / \beta_{i-1} = -\log_{10} [\text{CO}_3^{2-}]_{1/2,i}$.

When a unique carbonate complex predominates in the solutions, $[\text{Ln}]$, the solubility of

$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ is approximatively the concentration of this complex and :

$$\log_{10}[\text{Ln}] + \log_{10}[\text{Na}^+] \approx \log_{10}[\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}] + \log_{10}[\text{Na}^+] = \log_{10}K_{s,i} + (i-2)\log_{10}[\text{CO}_3^{2-}] \quad (3.4)$$

(i-2) is the slope of the $\log_{10}[\text{Ln}] + \log_{10}[\text{Na}^+]$ vs. $\log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]$ plot of experimental data, this slope gives i the stoichiometry of the predominating complex, and $\log_{10}K_{s,i}$ is the intercept. The slope is actually the difference of the carbonate stoichiometries between the soluble complex (i) and the solid compound (2).

3.3.2 Ionic strength corrections

The Davies formula [97ALL/BAN] was only used to extrapolate hydrolysis constants measured in 0.1 mol L^{-1} NaCl supporting electrolyte to zero ionic strength (Section 3.3.4). Molal activity coefficients and formation constants were used :

$$\log_{10}K_m = \log_{10}K_M + \Delta_r \log_{10}p \quad (3.5)$$

where p is the molar-to-molal conversion factor, $\log_{10}K_m$ is the formation constant in molal units, $\log_{10}K_M$ is the formation constant in molar units, Δ_r notation refers to the summation weighted by the stoichiometric coefficients (v_i) of a chemical reaction, a classical notation as typically in $\Delta_r G^{\text{ref}} = -RT \ln K$. Some numerical values of p were given by Silva *et al.* [95SIL/BID], those for NaHCO_3 , NaOH , KCl , or K_2CO_3 have been calculated from densities [02LID]. For mixtures of electrolytes, p was taken as the concentration-weighted mean of tabulated values (**TAB. 3.1**).

To stabilise limiting complexes, we used concentrated carbonate aqueous solutions (**TAB. 3.6**). This did not always allow to maintain a constant ionic strength with a non reactive electrolyte. The ionic strength corrections were calculated by using activity coefficients (γ) calculated with the SIT formula [95SIL/BID].

$$\begin{aligned} \log_{10}K_m &= \log_{10}K^0 - \Delta_r \log_{10}\gamma - v_{\text{H}_2\text{O}} \log_{10}a_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \log_{10}K^0 + \Delta_r z_i^2 D - \Delta_r(\epsilon m) - v_{\text{H}_2\text{O}} \log_{10}a_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

D is the Debye-Hückel term $D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1+B a_i \sqrt{I_m}}$ where $A=0.509$ and $B a_i=1.5$ at 25°C. $\Delta_r z_i^2 = \sum_i v_i z_i^2$, typically :

$$\Delta_r z_i^2 = z_{\text{Na}^+}^2 + z_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}}^2 - (i-2)z_{\text{CO}_3^{2-}}^2 = 1 + (3-2i)^2 - 4(i-2) \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r(\epsilon m) &= \left((2-i)\epsilon_{\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}} + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}} \right) \{ \text{Na}^+ \} + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}} \{ \text{CO}_3^{2-} \} \\ &\quad + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-} \{ \text{HCO}_3^- \} + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-} \{ \text{Cl}^- \} + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{OH}^-} \{ \text{OH}^- \} \\ &\quad + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{ClO}_4^-} \{ \text{ClO}_4^- \} + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}} \{ \text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i} \} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Where $\epsilon_{(k,l)}$ is the ion interaction coefficient of species k and l. The previous equation is valid when the cationic hydroxide complexes and the first carbonate complexe are negligible. The numerical values of the specific interaction coefficients are given in **TAB. 3.2**.

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ is the activity of water. Its values are tabulated for many 1 : 1 MX supporting electrolytes, or for the corresponding osmotic coefficient (Φ) defined by $\log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-2m_{\text{MX}}\Phi}{55.51\ln(10)}$. It can also be calculated from the mean activity coefficient calculated from the SIT formula [79STO] for $M_{v1}X_{v2}$ supporting electrolytes with $v1 \neq v2 \neq 1$:

$$\Phi = 1 + \frac{\ln(10)(v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)A\sqrt{I_m}}{v} F_{(Ba_i\sqrt{I_m})} + \frac{1}{2}(v_1^2 + v_2^2)\epsilon_{(M,X)}\{M_{v1}X_{v2}\} \quad (3.9)$$

$$F_{(Ba_i\sqrt{I_m})} = \frac{1}{(Ba_i\sqrt{I_m})^3} (1 + Ba_i\sqrt{I_m} - 2\ln(1 + Ba_i\sqrt{I_m}) - \frac{1}{1 + Ba_i\sqrt{I_m}}) \quad (3.10)$$

However, we found that the $\frac{\log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\{M_{v1}X_{v2}\}}$ ratio in our chemical conditions is practically constant. This approximation is not less accurate than the SIT formula : $\frac{\log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\{\text{NaClO}_4\}} = -0.0150$, $\frac{\log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\{\text{NaCl}\}} = -0.0154$, $\frac{\log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\{\text{NaHCO}_3\}} = -0.0135$ and $\frac{\log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\{\text{Na}_2\text{CO}_3\}} = -0.0155$ [95OFF/CAP]. It allowed to use a simple mixing rule in mixtures of electrolytes, where the osmotic coefficient is assumed to be the mean of the osmotic coefficients of the pure components weighted by their concentrations.

Equilibrium constants were determined from our solubility measurements. They were extrapolated to zero ionic strength, or to 3 mol L⁻¹ NaClO₄, a reference medium closed to our experimental conditions, where the ionic strength corrections are hence smaller as compared to correction to zero ionic strength, the standard state. We also used this 3 mol L⁻¹ NaClO₄ reference medium for the graphical representations, the slope analyses and the other treatments of the data. The plot of $\log_{10}(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}})$ vs. $\log_{10} a_{\text{CO}_3^{2-}}$ gives exactly a slope of (i-2), and intercept of $\log_{10} K_{s,i}^0$ (Eq. 3.4).

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = (p \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}])_{\text{exp}} = (p \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}])_{3\text{M NaClO}_4} \quad (3.11)$$

$(\log_{10}\{\text{Ln}\} + \log_{10}\{\text{Na}^+\})_{3\text{M NaClO}_4}$ vs. $\log_{10}\{\text{CO}_3^{2-}\}_{3\text{M NaClO}_4}$, were determined from experimental $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{Ln}]$ and $[\text{Na}^+]$ and -in most of the cases small- corrections for ionic medium variations :

$$\begin{aligned} \delta_x^M &= \log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]_{3\text{M NaClO}_4} - \log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{exp}} \\ &= \log_{10} \frac{(p \gamma_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{exp}}}{(p \gamma_{\text{CO}_3^{2-}})_{3\text{M NaClO}_4}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \delta_y^M &= \log_{10}([\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}][\text{Na}^+])_{3\text{M NaClO}_4} - \log_{10}([\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}][\text{Na}^+])_{\text{exp}} \\ &= \log_{10} \frac{(p^2 \gamma_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}} \gamma_{\text{Na}^+})_{\text{exp}}}{((p^2 \gamma_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}} \gamma_{\text{Na}^+})_{3\text{M NaClO}_4}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Note that these corrections are in molar units, they were calculated in molal units before being applied for the ionic strength corrections.

$$\log_{10}\{\text{CO}_3^{2-}\}_{\text{NaClO}_4 \text{ 3.5m}} = \log_{10}(p_{3\text{M NaClO}_4} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{exp}}) + \delta_x^M \quad (3.14)$$

$$\log_{10}(\{\text{Na}^+\}\{\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}\})_{\text{NaClO}_4 \text{ 3.5m}} = \log_{10}(p_{3\text{M NaClO}_4}^2 [\text{Na}^+]_{\text{exp}} [\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}]_{\text{exp}}) + \delta_y^M \quad (3.15)$$

These plots give exact slopes of (i-2), while the intercepts are now $\log_{10} K_{s,i}^{3\text{M NaClO}_4}$. Therefore, a change of the slope reveals the presence of another major complex.

3.3.3 pH and $[\text{CO}_3^{2-}]$ calculations

The free carbonate concentration was calculated from equations of the conservations of mass and charge in closed systems. To check that carbon dioxide gas did not exchange with the atmosphere, the calculated and measured $[\text{H}^+]$ were compared (TAB. 3.7 and 3.8). In most cases the difference was about 0.5 unit, which has a negligible influence on the free carbonate concentration in concentrated Na_2CO_3 solutions, and this is a usual systematic error originated in the penetration of small amount of CO_2 gas in the aqueous solution with our methodology. However, in some cases the pH shifts were a little higher : up to 1.1 units in very diluted or very concentrated carbonate solutions. This corresponds to measurements performed outside of the range of calibration due to (i) the high alkalinity of the working solutions or (ii) the junction potential in the 12 batches -out of 40- where the supporting electrolyte was not $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ or (iii) the lack of buffering effect in the most diluted batches. Indeed, since aliquots were taken off the batches during the solubility measurements, some carbon dioxide from the atmosphere might have entered the system, the batches can no more be considered as closed systems. The difference between the theoretical and the measured values of $-\log_{10}[\text{H}^+]$ were taken into account to estimate the uncertainties on the free carbonate concentrations.

3.3.4 Auxiliary data

All the auxiliary data used to determine the aqueous speciation of La, Nd, Eu and Dy in highly concentrated carbonate solutions and constant ionic strength are listed in TAB. 3.2, 3.3 and 3.1. It is assumed that only mononuclear aqueous carbonate complexes are of significance. The formation of Ln-perchlorate or Ln-chloride complexes is neglected since no inner-sphere complexes have been evidenced by spectrophotometric measurements on luminescent lanthanides [98KIM/KAT].

For sensitivity analyses, published hydrolysis constants were used. Baes and Mesmer estimated $K_{4,\text{OH}}$, the partial formation constant of $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ from a small increase of $\text{Ln}(\text{OH})_3(\text{s})$ solubility with NaOH concentration [76BAE/MES], as reinterpreted from experimental data originally reported in Refs. [66IVA/SIFa, 66IVA/SIFb]. However the solubility increase is hardly discernible for the lightest studied lanthanides (La, Gd, Dy). Thus, there is no clear experimental evidence for the existence of anionic hydroxide complexes of La, Nd, Eu and Dy. Polynuclear hydroxide species have also been proposed ; but their existence in equilibrium conditions is controversial. Moreover, the low concentrations of lanthanides used in this study would prevent the formation of those polynuclear species. Only LnOH^{2+} , $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ and $\text{Ln}(\text{OH})_3$ aqueous mononuclear hydroxide species were considered. Published formation constants for these species are quite scattered, and only a few data are available for $\log_{10}^* \beta_3$. Nevertheless, published hydrolysis constants increase with the atomic number for sets of experiments performed by the same author as expected from the lanthanide contraction. This increasing trend in hydrolysis was observed in two recent studies [99FAT/BUN, 00KLU/BYR]. We have extrapolated the two sets of data to zero ionic strength with the SIT and the Davies formulae respectively. In both studies, a linear variation is approximately found for the $\log_{10}^* \beta_n^0$ value as a function of the

atomic numbers of the lanthanides z_{Ln} : $\log_{10}^* \beta_{n,Nd}^0 = 0.91 \log_{10}^* \beta_{n,La}^0$, $\log_{10}^* \beta_{n,Er}^0 = 0.86 \log_{10}^* \beta_{n,La}^0$ and $\log_{10}^* \beta_{n,Dy}^0 = 0.84 \log_{10}^* \beta_{n,La}^0$ (FIG. 3.1). The ratios $\log_{10}^* \beta_{n,Ln}^0 = x \log_{10}^* \beta_{n,La}^0$ previously determined are used to estimate the hydrolysis constants for the other lanthanides (TAB. 3.3).

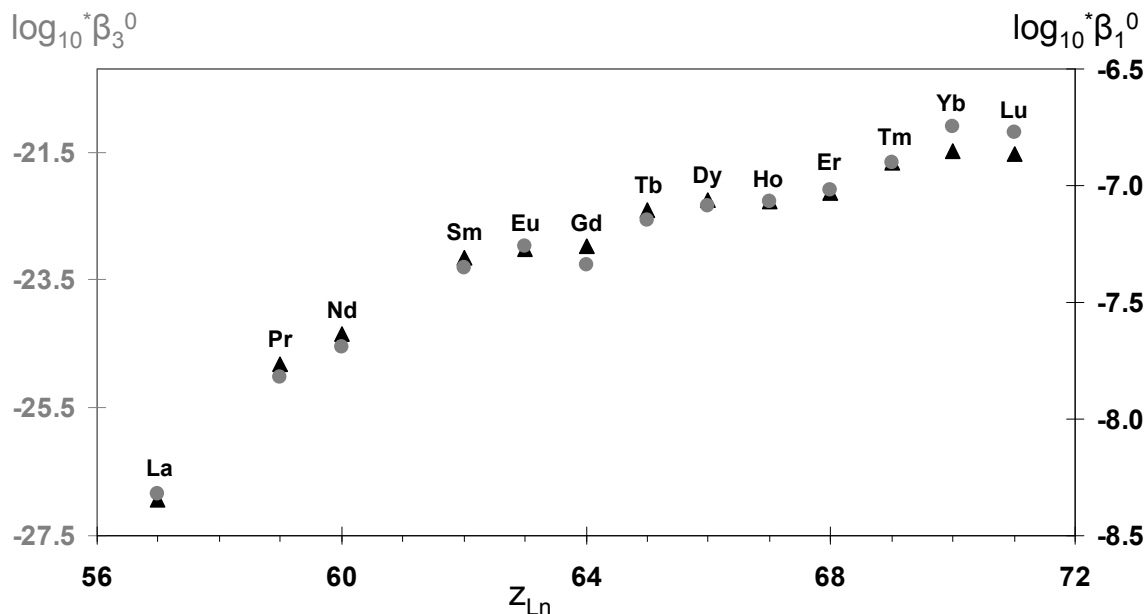


FIG. 3.1 – Values of $\log_{10} K_1^{*0}$ (black triangles) and $\log_{10} \beta_3^{*0}$ (grey circles) extrapolated to zero ionic strength from measurements performed in $0.7 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ [00KLU/BYR] and $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ aqueous solutions [99FAT/BUN].

TAB. 3.1 – Molar-to molal conversion factor (p) used in this study. The following approximation is used for electrolyte i , of molar concentration $[i]$: $p = a[i]^2 + b[i] + c$ and $p = [i]/\{i\}$ where $\{i\}$ is the molal concentration of i .

	a	b	c
PNaClO_4^a	0.0042	0.042	1.0045
$\text{PNa}_2\text{CO}_3^a$	0.0053	0.0018	1.0023
PNaHCO_3^b	0.042	0.0244	1.0017
PNaOH^b	0.002	-0.0023	0.9981
PNaCl^a	0.0012	0.0176	1.0027
PK_2CO_3^b	0.0065	0.017	1.0016
PKCl^a	0.002	0.0277	1.0029

^aFrom Ref. [95SIL/BID]

^bFrom Ref. [02LID]

TAB. 3.2 – Specific interaction coefficients used to extrapolate published and experimental data to other ionic strengths using the SIT formula.

$\epsilon_{\text{Na}^+ \text{ or } \text{K}^+, \text{l}}$	Na^+	K^+	$\epsilon_{\text{k, Cl}^- \text{ or } \text{ClO}_4^-}$	Cl^-	ClO_4^-
Cl^-	0.03 ± 0.01^a	0.02 ± 0.01^a	H^+	0.12 ± 0.01^a	0.14 ± 0.02^a
ClO_4^-	0.01 ± 0.01^a		Ln^{3+}	0.22 ± 0.02^a	0.49 ± 0.03^a
CO_3^{2-}	-0.08 ± 0.03^a		LnOH^{2+}	-0.04 ± 0.07^b	0.39 ± 0.04^b
HCO_3^-	-0.00 ± 0.02^a		$\text{Ln}(\text{OH})_2^+$	-0.27 ± 0.20^b	0.17 ± 0.04^b
OH^-	0.04 ± 0.01^a		LnCO_3^+	-0.17 ± 0.04^b	0.01 ± 0.05^a
$\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$	-0.05 ± 0.05^a				
$\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	-0.15 ± 0.05^a	-0.19 ± 0.15^c			
$\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$	-0.35 ± 0.22^d	-0.4 ± 0.3^c			

^aFrom Ref. [95SIL/BID]

^bFrom Ref. [03GUI/FAN]

^cSome specific interaction coefficient are unknown in potassium media. The were estimated in Ref. [07VIT/PHR].

^dThis specific interaction coefficient has been determined from the data extracted from Ref. [99FAN/KON] using the SIT formula instead of the Pitzer's equation, which was used by the authors.

TAB. 3.3 – Formation constants at 25°C and zero ionic strength used in this study.

$\log_{10}\beta$		La^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}
$\log_{10} {}^*\beta_{1,\text{OH}}^0$	$\text{Ln}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LnOH}^{2+} + \text{H}^+$	-8.8 ± 0.9^a	-8.0 ± 0.9^a	-7.6 ± 0.9^b	-7.4 ± 0.9^a
$\log_{10} {}^*\beta_{2,\text{OH}}^0$	$\text{Ln}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-17.5 ± 0.9^a	-16.0 ± 0.9^a	-15.1 ± 0.9^b	-14.7 ± 0.9^a
$\log_{10} {}^*\beta_{3,\text{OH}}^0$	$\text{Ln}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-30.3 ± 0.9^a	-27.7 ± 0.9^a	-26.2 ± 0.9^c	-25.5 ± 0.9^a
$\log_{10}\beta_{1,0}^0$	$\text{Ln}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{LnCO}_3^+$	$7.1 \pm .2$	$7.7 \pm .2$	$7.9 \pm .2$	$7.9 \pm .2$
$\log_{10}K$					
$\log_{10}K_w^0$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14^e			
$\log_{10}K_1^0$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	10.329^e			
$\log_{10}K_2^0$	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.354^e			
$\log_{10}K_p^0$	$\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$	1.472^e			

^aCalculated from the published values for Eu(III) and correlations (see Section 3.3.4)

^bFrom Ref. [02HUM/BER]

^cFrom Ref. [03GUI/FAN]

^dFrom Ref. [98LIU/BYR]

^eFrom Ref. [95SIL/BID]

3.4 Results

3.4.1 Solubility measurements

The values of the total lanthanide concentrations in solution and the measured $-\log_{10}[\text{H}^+]$ did not vary, within the experimental error, in the last three solubility samples, indicating that the equilibrium was achieved within less than 9 days for Eu and Dy (**TAB. 3.6**). Similarly, La and Nd equilibria were achieved within 70 to 119 days (**TAB. 3.6**). The La and Nd experimental data approached accurately limiting slopes of two at high aqueous carbonate concentrations (**FIG. 3.2**). This slope evidences the formation of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ complexes, whereas for heavier Eu and Dy the limiting complexes are $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ since the slope is one. To our best knowledge, it is the first time that two different stoichiometries are evidenced by the same laboratory in similar chemical conditions for aqueous carbonate limiting complexes of lanthanides.

At lower carbonate concentrations the slopes decrease, which corresponds to partial dissociations of the limiting complexes to $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ for La and Nd, or to $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ for Eu and Dy. At lower free carbonate concentrations than those shown on **FIG. 3.2**, over saturated solutions are often obtained. This can be attributed to the transformation of the $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds into the $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ compounds, which precipitation reaction seemed to be faster, blocking the system on "metastable" equilibria [83FER/GRE, 87ROB, 92VIT, 95SIL/BID, 96RAO/RAI]. This might explain the few experimental points above the solubility lines. Similar metastable solubility curves had already been observed in similar conditions for Am [87ROB].

As discussed below, hydrolysis, solid phase transformations or poor achievement of equilibrium conditions were evidenced or suspected in a few samples. Those samples are not shown on **FIG. 3.3**. Excluding these data, the experimental solubility results were modelled with aqueous carbonate complexes by fitting three equilibrium constants for each light lanthanide (La and Nd); the $K_{s,i}^{3M \text{ NaClO}_4}$ solubility products ($i = 2$ to 4). $K_4^{3M \text{ NaClO}_4}$ and $K_3^{3M \text{ NaClO}_4}$ stepwise formation constants have been determined. For the heavy lanthanides (Eu and Dy), a reliable value could only be determined for $\log_{10}K_{s,3}^{3M \text{ NaClO}_4}$ (**TAB. 3.4**). A graphically determined uncertainty of ± 0.2 on the solubility enables to model all the experimental data. Thus a ± 0.2 uncertainty is assigned to the $\log_{10}K_{s,i}^{3M \text{ NaClO}_4}$ constants for the four lanthanides. For sensitivity analysis, we attempted to take the hypothetical $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ and $\text{Dy}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ complexes into account since for the solutions with the highest $[\text{CO}_3^{2-}]$, the solubility is more than the calculated solubility. A maximum value of $\log_{10}K_4^{3M \text{ NaClO}_4}$ was determined from this single point: $\log_{10}K_{4,\text{Eu or Dy}}^{3M \text{ NaClO}_4} < -0.2$. All the thermodynamic constants were extrapolated to zero ionic strength for comparison with literature data (**TAB. 3.4**). A larger uncertainty was assigned to the extrapolated thermochemical data, which essentially originated in the propagation of the uncertainties on the specific interaction coefficients [03GUI/FAN].

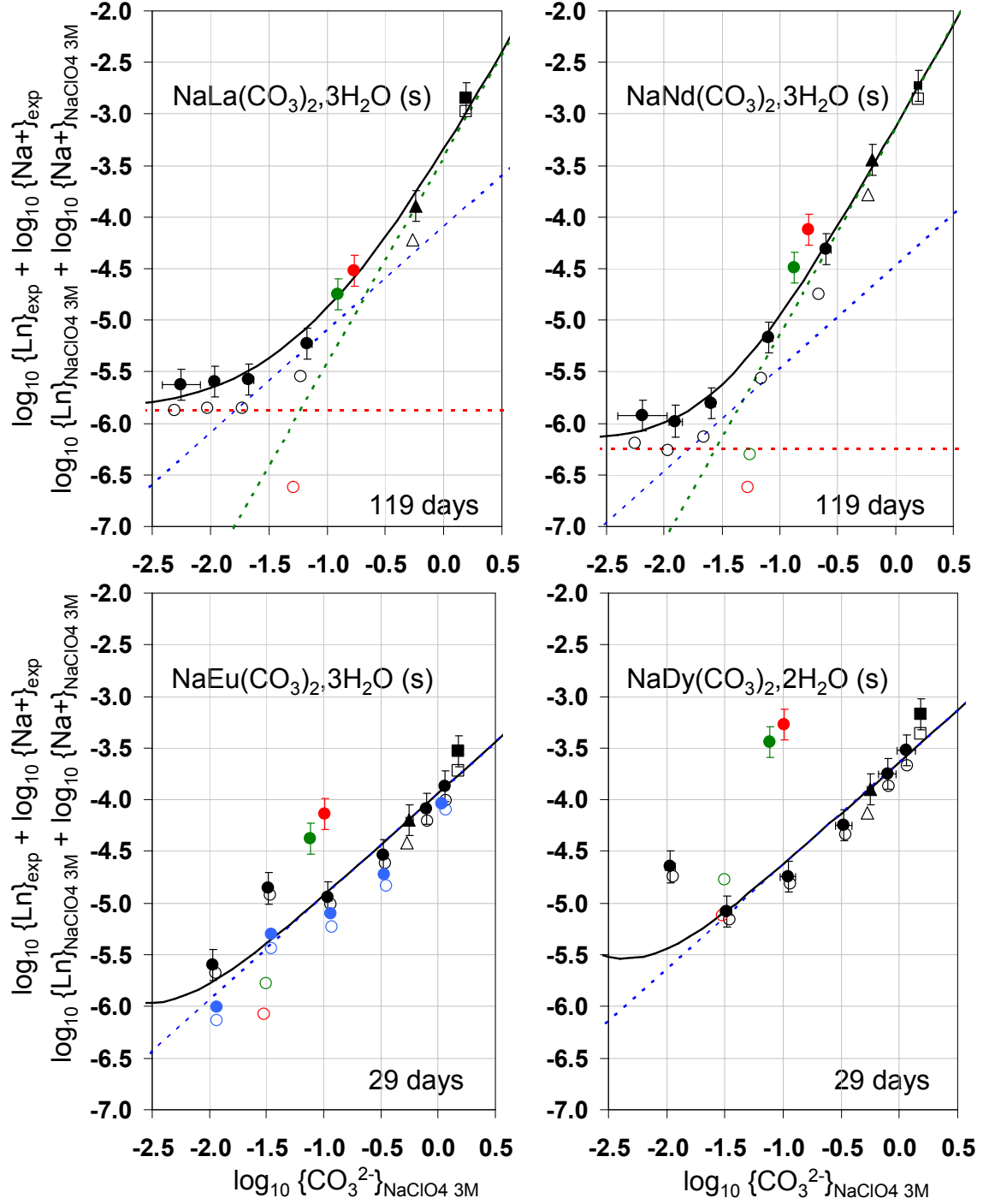


FIG. 3.2 – Solubilities of lanthanides after an equilibration period of 29 days (Eu and Dy) or 119 days (La and Nd). The experimental measurements (open symbols) were extrapolated to the reference medium (solid symbols). The batches with NaClO_4 as supporting electrolyte were represented by circles, those with NaCl by triangles, and those with Na_2CO_3 by squares. Black symbols are used for 3 mol L^{-1} ionic strengths, red symbols for 1 mol L^{-1} ionic strengths and green symbols for 0.5 mol L^{-1} ionic strengths. Previous published results on Eu(III) were extrapolated to the same reference medium (blue circles). $\log_{10}\{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-\}_{3\text{M NaClO}_4}$ (red dashed line), $\log_{10}\{\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}\}_{3\text{M NaClO}_4}$ (blue dashed line) and $\log_{10}\{\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}\}_{3\text{M NaClO}_4}$ (green dashed line) were also represented, as well as the calculated solubility (black line).

The data obtained in the NaCl media fall on the line of those obtained in NaClO₄ media, confirming that no chloride complexes were formed in these solutions and validating the ionic strength corrections, *i.e.* the SIT approximation introduces a single empirical specific interaction between the anionic complexes and Na⁺, whatever the Cl⁻ or ClO₄⁻ major anion of the supporting electrolyte.

The solid phases were checked by X-Ray diffraction after solubility equilibration. For samples La-8 and Nd-8 (**TAB. 3.6**), equilibrated with 2.9 mol L⁻¹ Na₂CO₃, lines other than those of NaLn(CO₃)₂·xH₂O(s) solids were detected on the experimental diffraction patterns. The extra lines were attributed to Na₂CO₃. They disappeared after washing the remaining solid with water. Moreover the ionic strengths of such samples were 9.2 mol kg⁻¹, which is out of the valid range of the SIT (usually 0-4 mol kg⁻¹). Thus, samples La-7 and Nd-7 were discarded. Sample La-5 was rejected since it appeared that the experimental composition of the solid phase was not that of NaLa(CO₃)₂·H₂O(s).

Using published hydrolysis constants (section 3.3.4) we calculated that in the Ln-1, Ln-2, Ln-9 and Ln-10 (Ln = Eu and Dy) samples more than 5% (23%, 5%, 7% and 10% for Eu batches and 44%, 8%, 11% and 13% for Dy batches) of the total concentration of Ln were complexed by hydroxide ions to form Ln(OH)₂⁺ and/or Ln(OH)₃. Those samples contained the smallest carbonate concentrations or a concentration of supporting electrolyte different from 3 mol L⁻¹. Those data were not used for the slope analysis. These Eu and Dy batches more likely hydrolysed, since the aqueous carbonate concentrations were obtained by introducing Na₂CO₃, while mixtures of Na₂CO₃ and NaHCO₃ were used to prepare the batches for the other lanthanides, resulting in less basic solutions. The hydrolysis reactions were certainly at the origin of the increase of the solubilities -above the calculated ones- in those samples. Nevertheless, this increase was not entirely reproduced by calculating the solubilities with published hydrolysis constants, even increasing their uncertainties. This might originate in the formation of unknown mixed hydroxycarbonate and/or polynuclear complexes, or possibly in wrong estimations of the hydrolysis constants.

The ionic strength corrections (*i.e.* the difference between the open and solid symbols) on **FIG. 3.2** are within the uncertainties for batches with a 3 mol L⁻¹ supporting electrolyte (NaCl or NaClO₄). This observation justifies the choice of the 3 mol L⁻¹ NaClO₄ reference state rather than the zero ionic strength standard state. For 1.5 mol L⁻¹ Na₂CO₃ (black squares), the corrections are still valid whereas the SIT formula is not specially expected to be valid for penta anions [89RIG, 92GRE/FUG, 03GUI/FAN]. Moreover, after the extrapolation to the reference medium, the non discarded samples with a 0.5 or 1 mol L⁻¹ NaClO₄ supporting electrolyte fall on the modelled curve for La, and only slightly deviate for Nd.

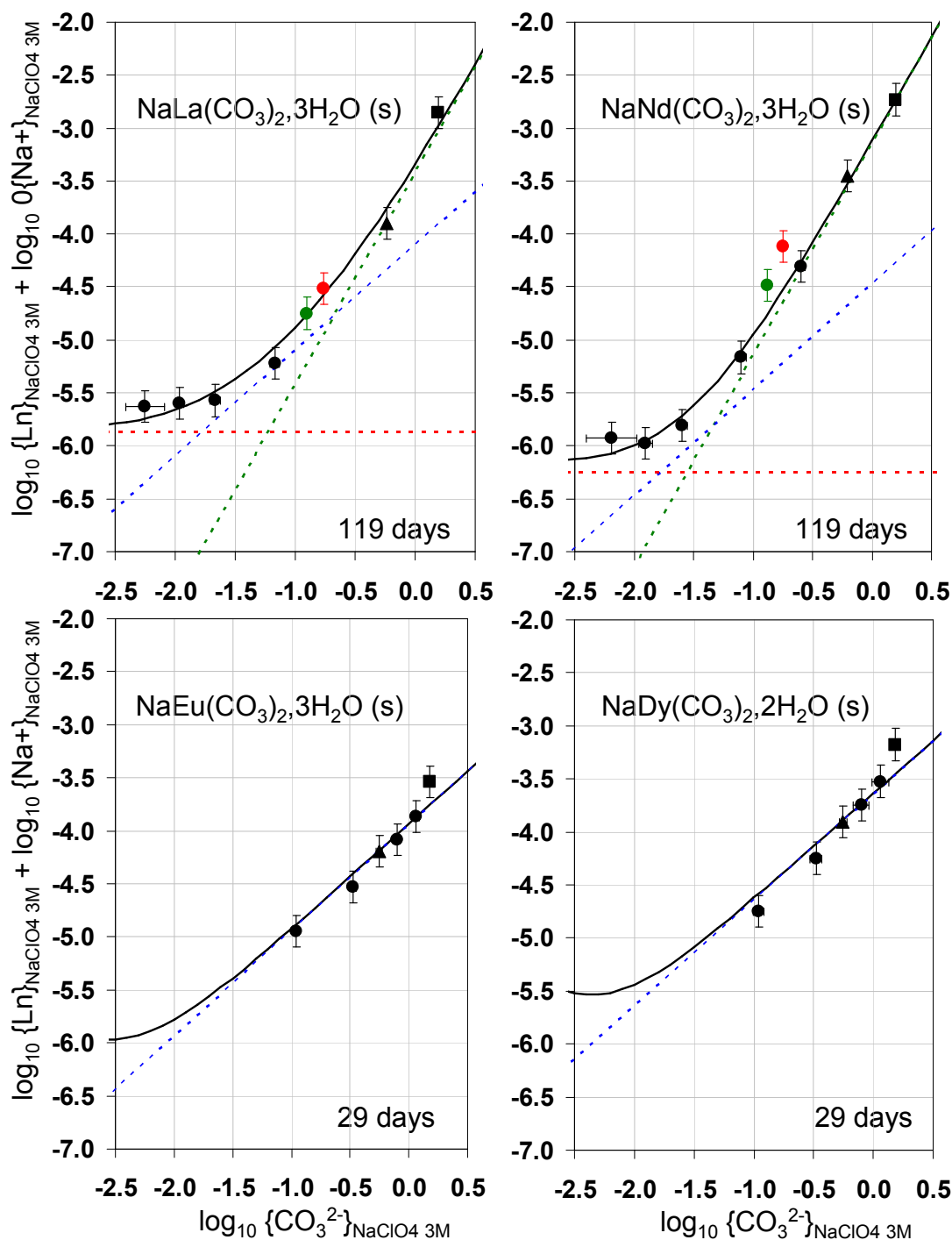


FIG. 3.3 – Solubilities of lanthanides(III) in 3 mol L⁻¹ NaClO₄ reference medium after an equilibration period of 29 days (Eu and Dy) or 119 days (La and Nd) for the non-discarded experimental points. The batches with NaClO₄ as supporting electrolyte were represented by circles, those with NaCl by triangles, and those with Na₂CO₃ by squares. Black symbols are used for 3 mol L⁻¹ ionic strengths, red symbols for 1 mol L⁻¹ ionic strengths and green symbols for 0.5 mol L⁻¹ ionic strengths.

Surprisingly, we obtained a limiting slope of one for Eu solubility equilibrium (after 9 days), a slope of two was obtained after a 1-day equilibration period for $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in the reference $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ medium (**FIG. 3.4**). Though unusual, transient formation of $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ from the solid dissolution cannot be excluded. It would be followed by a slow dissociation into the stable $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ species. $\log_{10}K_4^{3M \text{ NaClO}_4} = 1.0 \pm 0.2$ and $\log_{10}K_4^0 = -2.5 \pm 0.9$ were calculated from these data. These values are close to those determined for La and Nd, but they are not consistent with the constants calculated for Eu solubility measurements after the achievement of equilibrium. Slow kinetics is rather expected for the solid dissolution; the slope of two can be explained by transient control of a solid -or surface- compounds with an apparent 1 : 1 stoichiometry for Eu : CO_3 . Kinetic explanations can as well be imagined. For the other lanthanides, such a behaviour was not observed in our experiments.

TAB. 3.4 – Solubility products and stepwise formation constants measured for the four lanthanides.

	La	Nd	Eu	Dy
$\log_{10}K_{s,2}^{3M \text{ NaClO}_4}$	-5.9 ± 0.2	-6.2 ± 0.2	≤ -7.1	≤ -6.9
$\log_{10}K_{s,2}^0$	-6.7 ± 0.3	-7.0 ± 0.3		
$\log_{10}K_{s,3}^{3M \text{ NaClO}_4}$	-4.1 ± 0.2	-4.5 ± 0.2	-3.9 ± 0.2	-3.6 ± 0.2
$\log_{10}K_{s,3}^0$	-6.0 ± 0.3	-6.3 ± 0.3	-5.8 ± 0.3	-5.5 ± 0.3
$\log_{10}K_{s,4}^{3M \text{ NaClO}_4}$	-3.4 ± 0.2	-3.1 ± 0.2	≤ -4.1	≤ -3.8
$\log_{10}K_{s,4}^0$	-8.7 ± 0.8	-8.4 ± 0.8	≤ -9.4	≤ -9.0
$\log_{10}K_3^{3M \text{ NaClO}_4}$	1.8 ± 0.3	1.8 ± 0.3		
$\log_{10}K_3^0$	0.7 ± 0.4	0.7 ± 0.4		
$\log_{10}K_4^{3M \text{ NaClO}_4}$	0.7 ± 0.2	1.3 ± 0.2	≤ -0.2	≤ -0.2
$\log_{10}K_4^0$	-2.7 ± 0.9	-2.1 ± 0.9	≤ -3.6	≤ -3.6

The aqueous speciations of the four lanthanides in carbonate solutions were modelled using data from **TAB. 3.3** and **3.4** to check that hydrolysis was not expected in the non discarded experimental batches (**FIG. 3.7**).

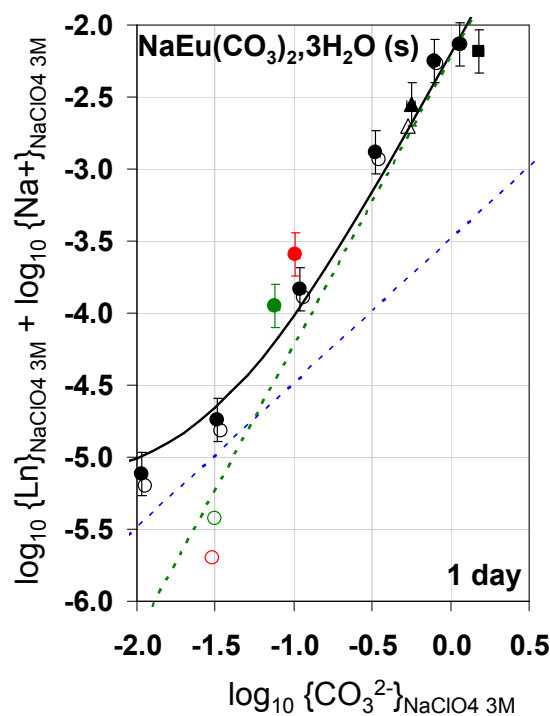


FIG. 3.4 – Europium lixiviation in the 3 mol L⁻¹ NaClO₄ reference medium after 1 day. The blue dashed line represents a slope of 1, the green dashed line a slope of 2, and the solid line represents the calculated solubility for aqueous and solid species exchanging 1 or 2 CO₃²⁻, but of unknown stoichiometry. The batches with NaClO₄ as supporting electrolyte were represented by circles, those with NaCl by triangles, and those with Na₂CO₃ by squares. Black symbols are used for 3 mol L⁻¹ ionic strengths, red symbols for 1 mol L⁻¹ ionic strengths and green symbols for 0.5 mol L⁻¹ ionic strengths.

3.4.2 Spectroscopic measurements

The stoichiometries proposed for Eu and Dy in concentrate carbonate solutions were additionally investigated by TRLFS. The normalised fluorescence spectra recorded for all the filtrated solutions in equilibrium with $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are presented **FIG. 3.5**. The lanthanides exhibit several emission bands : the main emissions were observed at 616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) and 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) for Eu(III) and Dy(III), respectively. They both correspond to "hyper-sensitive transitions", emissions particularly sensitive to variations that occur in the inner sphere of coordination of the lanthanide ion. Less sensitive transitions were observed from the $^5\text{D}_0$ excited state to $^7\text{F}_0$ and $^7\text{F}_1$ states centred at about 579 and 592 nm for Eu aqueous complexes ; and transitions from the $^4\text{F}_{9/2}$ excited state to $^6\text{H}_{15/2}$ state centred at about 480 nm for Dy. The shapes of the spectra were very similar in each medium, even for the hydrolysed samples (Ln-1, Ln-2, Ln-9 and Ln-10) where partial hydrolysis was suspected. For the latter, the hydroxide complexes are known to have smaller lifetimes [03PLA/MOU], and they were indiscernible on the experimental spectra. Nevertheless, for these samples, a decrease of the fluorescence intensity was observed, which might be due to the weak dissociation into less fluorescing species. For the other samples, whatever the carbonate concentration, a unique species predominates in solution, the carbonate limiting complex, since all the spectra superimposed within the experimental uncertainty. One can note that the Dy fluorescence quantum yield is much smaller than that of Eu. The fluorescence lifetimes were measured in all the samples. For the "non-hydrolysed" samples, the lifetime remains constant whatever the free carbonate concentration and $\tau_{\text{Eu}} = 415 \pm 20 \mu\text{s}$ and $\tau_{\text{Dy}} = 8.3 \pm 0.4 \mu\text{s}$. These values are slightly lower than the ones measured in K_2CO_3 3 mol L^{-1} , which ranged from 455 to 466 μs and 9 to 9.5 μs for Eu and Dy respectively [89BER/DEC, 03NAG/KIM], which may be attributed to the difference of ionic strength and viscosity between the experimental media. The number of remaining water molecules ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) in the first coordination sphere of the lanthanide ions was correlated to the lifetime as proposed by Horrocks *et al.* [79HOR/SUDa]. We have used the relationships that were established by Zhang *et al.* from lifetime measurements in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ mixtures [04ZHA/KIM] :

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Eu}} = \frac{1,05}{\tau} - 0,44 = 2,1 \pm 0,5 \quad (3.16)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Dy}} = \frac{0,0211}{\tau} - 0,60 = 1,9 \pm 0,5 \quad (3.17)$$

where τ is the mean fluorescence lifetime of the aqueous species (ms). From these empirical formulae, the number of remaining water molecules in the first coordination sphere of Eu(III) and Dy(III) is about two in both cases. The corresponding stoichiometry of the limiting complexes would then be $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2^{3-}$. If the three CO_3^{2-} ligands are bidentate, the coordination numbers of Eu(III) and Dy(III) are about 8, which is about the same value as compared to that of the aquo ions.

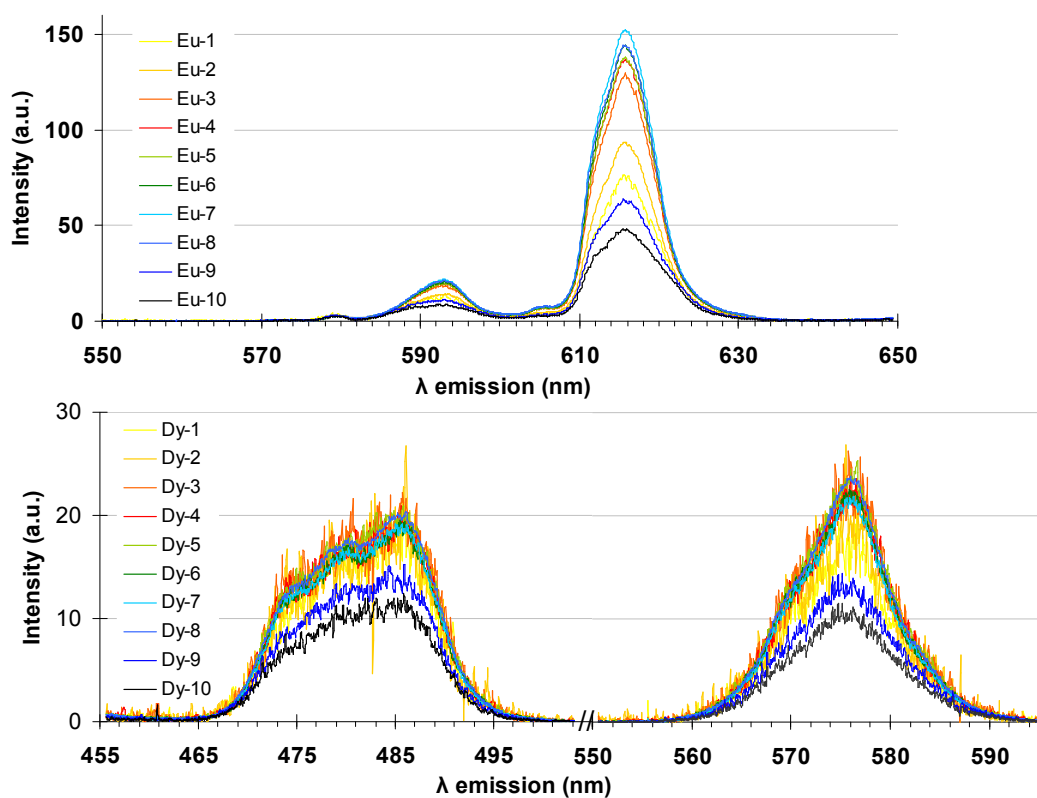


FIG. 3.5 – TRLFS spectra (normalised by the concentration of Ln(III) in solution) as a function of the emission wavelength and the free carbonate concentration (**TAB. 3.8**) for Eu and Dy solubility batches.

3.5 Discussion

In this part, we essentially compare the stabilities of the limiting carbonate complexes across the f-block elements. Only a few studies dealt with lanthanide carbonate complexes in chemical conditions where the limiting complexes are expected to be stable. To extend the comparison of our experimental data with published data, the actinide(III)-carbonate complexes -namely Am and Cm- are considered (TAB. 3.5 and FIG. 3.6). $\log_{10}K_{s,i}$ is the constant that is directly determined from the experimental data. However the crystallinity of the solids depends on ageing and on the sizes of the grains, which are not controlled in solubility experiments. This can explain the scattering of the published values extrapolated to zero ionic strength ($\log_{10}K_{s,3,Ce}^0 = -6.9 \pm 0.3$ [83FER/GRE], $\log_{10}K_{s,3,Nd}^0 = -6.22$ [96RAO/RAI], $\log_{10}K_{s,3,Eu}^0 = -6.1 \pm 0.3$ [05VER/VITb], $-6.3 \pm 0.3 < \log_{10}K_{s,3,La,Nd,Eu,Dy}^0 < -5.5 \pm 0.3$ in this study).

TAB. 3.5 – Comparison of the literature data for the stepwise formation constants of $M(CO_3)_3^{3-}$ and $M(CO_3)_4^{5-}$ and their extrapolated values at zero ionic strength.

M	Method ^a	Medium	$\log_{10}K_3$	$\log_{10}K_4$	$\log_{10}K_3^{0b}$	$\log_{10}K_4^{0b}$	ref
La	sol	3 mol L ⁻¹ NaClO ₄	1.8±0.3	0.7±0.3	0.7±0.4	-2.7±0.9	this work
Ce	sol	3 mol L ⁻¹ NaClO ₄	1.5±0.2 ^c	1.1±0.2 ^c	0.2±0.4	-2.4±0.9	[83FER/GRE]
Nd	sol	3 mol L ⁻¹ NaClO ₄	1.8±0.3	1.3±0.3	0.7±0.4	-2.1±0.9	this work
Nd	sol	no supporting electrolyte				-2.2±0.9	[96RAO/RAI] ^d
Eu	sol	3 mol L ⁻¹ NaClO ₄		≤ -0.2		≤ -3.6	this work
Eu	sol	4.2 mol L ⁻¹ KCl		1.5±0.5		-2.8±0.6	[66FAU/FRO]
Eu	TRLFS	0.1 mol L ⁻¹ NaClO ₄	1.4±0.5		1.0±0.5		[05VER]
Eu	extr	1 mol L ⁻¹ NaClO ₄	2.3±0.2	1.5±0.2	1.9±0.2	-0.7±0.3	[91RAO/CHA]
Eu	extr	1 mol L ⁻¹ NaClO ₄	2.1	1.3	1.7±0.2	-0.5±0.3	[89CHA/RAO]
Gd	sol	4.2 mol L ⁻¹ KCl		1.5±0.5		-2.8±0.6	[66FAU/FRO]
Dy	sol	3 mol L ⁻¹ NaClO ₄		≤ -0.2		≤ -3.6	this work
Am	sol	3 mol L ⁻¹ NaClO ₄	2.45±0.15		1.4±0.4		[87ROB]
Am	sol	0.1 mol L ⁻¹ NaClO ₄	2.84±0.16		1.4±0.2		[87ROB]
Am	sol	0.1 mol L ⁻¹ NaCl	1.6±0.3		1.2±0.3		[94GIF]
Am	sol	4 mol L ⁻¹ NaCl	2.2±0.3		1.1±0.6		[94GIF]
Am	sol	5 mol L ⁻¹ NaCl	3.2±0.5		2.0±0.8		[94RUN/KIM]
Am	sol	I → 0	2.9±0.5				[90FEL/RAI]
Am	Review	I → 0	2.8±0.4				[95SIL/BID]
Am	Review	I → 0	2.1±0.8				[03GUI/FAN]
Cm	TRLFS	1 mol L ⁻¹ NaCl	2.9	0.99	2.1±0.2	-1.5±1	[98FAN/WEG]
Cm	TRLFS	1-6 mol L ⁻¹ NaCl			1.9±0.1	-1.7±1	[99FAN/KON]
Cm	TRLFS	3 mol L ⁻¹ NaClO ₄	2.01±0.05		0.88±0.05		[05VER/VITa]
Cm	Review	I → 0	2.1±0.8	-1.6±0.1			[03GUI/FAN]

^asol=solubility, extr=solvent extraction, TRLFS = Time Laser Resolved Fluorescence Spectroscopy

^bEven when the authors extrapolated their experimental data to zero ionic strength, they were recalculated with the same auxiliary data as those used for our own experimental results.

^cThe authors gave the formation constant in molar units, they were calculated at the molal scale.

^dReinterpretation of Ref. [96RAO/RAI].

The data extrapolated to zero ionic strength are scattered over about 2 orders of magnitude (**TAB. 3.5**), which approximately correspond to the scattering obtained for $\log_{10}K_1^0$ and $\log_{10}K_2^0$ for the lanthanide series [92MIL, 98LIU/BYR, 00OHT/KAW]. Aqueous carbonate complexes of actinide ions have already been reviewed. The errors due to glass electrode calibration -activity coefficient and junction potential-, to hydrolysis, and to $\text{CO}_2(\text{g})$ exchanges with the atmosphere have been discussed [92GRE/FUG, 95SIL/BID, 01FUG/NIT]. Our methodology aimed at minimising these systematic errors. It was adapted from that of Grenthe's group. In this group, Ferri *et al.* studied the solubility of $\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in NaClO_4 3 mol L^{-1} supporting electrolyte. The free carbonate concentrations of their samples ranged up to 0.7 mol L^{-1} . This maximum concentration was enough to detect the limiting complex, even though it was always partially dissociated. They determined : $\log_{10}\beta_2^{3\text{M NaClO}_4}=11.1\pm0.1$, $\log_{10}\beta_3^{3\text{M NaClO}_4}=12.6\pm0.2$ and $\log_{10}\beta_4^{3\text{M NaClO}_4}=13.7\pm0.1$. from which we calculated $\log_{10}K_4^{3\text{M NaClO}_4}=1.1\pm0.2$, $\log_{10}K_4^0=-2.4\pm0.9$, $\log_{10}K_3^{3\text{M NaClO}_4}=1.5\pm0.2$ and $\log_{10}K_3^0=0.2\pm0.4$. These values are virtually the same ones as we determined for La and Nd (**FIG. 3.6**).

Vercouter *et al.* measured the solubility of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in NaClO_4 supporting electrolyte using the same methodology as in the present study [05VER/VITb]. Their results are plotted as blue solid circles on **FIG. 3.2**, they coincide fairly well with our data.

Rao *et al.* measured the solubility of $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions [96RAO/RAI]. Their raw experimental results are consistent with ours. In their interpretation $\text{Nd}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ is the limiting complex over the wide range of free carbonate concentrations ($0.1 \text{ mol L}^{-1} \leq [\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{initial}} \leq 2 \text{ mol L}^{-1}$ and $0.1 \text{ mol L}^{-1} \leq [\text{NaHCO}_3]_{\text{initial}} \leq 1 \text{ mol L}^{-1}$), while it is $\text{Nd}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ in the interpretation of our solubility measurements. For this reason, we performed a sensitivity analysis on their interpretation, and we modelled their experimental data including $\text{Nd}(\text{CO}_3)_4^{5-}$. The reinterpreted fit is slightly better than that obtained by Rao *et al.* since we minimise their residual sum of squares from 30%. The equilibrium constant value we fitted by reinterpreting their results ($\log_{10}K_4^0=-2.2\pm0.9$) is finally in quite good agreement with those extracted from our own solubility measurements (**TAB. 3.4**). It was not unexpected that both interpretations more or less fit the experimental results, because complex formation can equally be accounted for by activity coefficients, specially for weak complexes only formed in concentrated aqueous solutions [79PIT, 89RIG, 92GRE/FUG].

Poluektov *et al.* studied the variation of the optical density of $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$ solutions, containing $[\text{Nd}]=0.03 \text{ mol L}^{-1}$, by spectrophotometry at 583.8 nm [61POL/KON]. The Nd concentration they used is superior to the solubility limit of $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$ measured by Faucherre *et al.* [66FAU/FRO]. Moreover, they worked in the predominance field of the limiting complex ($1.1 \text{ mol L}^{-1} \leq [\text{CO}_3^{2-}] \leq 1.6 \text{ mol L}^{-1}$), but they interpreted their experimental results with the simultaneous presence of free Nd^{3+} and $\text{Nd}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ in solution, which is not relevant. Our attempts to re-interpret their experimental data did not give any reasonable values for the complexing constants. We disregarded this study.

Rao and Chatt proposed values for the formation constants of aqueous EuCO_3^+ , $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$,

$\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ in NaHCO_3 - NaClO_4 solutions ($I=1 \text{ mol L}^{-1}$), by solvent extraction [89CHA/RAO, 91RAO/CHA]. As already pointed out by Vercouter *et al.* [05VER/VITb], the free carbonate concentration never exceeded 0.02 mol L^{-1} , which seems not to be enough to observe $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ in significant concentration. For this reason, we did not consider the values they proposed for the formation constants, despite they are of the correct order of magnitude.

Faucherre *et al.* studied the solubility of hydrated $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ in $3.8 \text{ mol L}^{-1} \leq [\text{K}^+] \leq 4.2 \text{ mol L}^{-1}$ K_2CO_3 - KHCO_3 - KCl solutions for La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd [66FAU/FRO]. The predominant aqueous species over the wide range of free carbonate concentrations were asserted to be $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ by slope analysis. The equilibration period for the solubility measurements was only twenty-four hours. A small deviation of their data points is observed for Eu and Gd in less concentrated carbonate solutions. It can tentatively be attributed to the dissociation of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ into $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, from which $\log_{10}K_4^{4,2M \text{ KCl}}=1.5\pm0.5$ and $\log_{10}K_4^0=-2.8\pm0.6$ have been estimated for both lanthanides [05VER/VITb]. However, we also obtained a limiting slope of two with Eu(III) in the region of high carbonate concentration by plotting our solubility measurements after a 1-day equilibration period, which seemed to be a transient state, since a limiting slope of one is observed after the achievement of equilibrium. For these reasons, we did not consider the values proposed by Faucherre *et al.*.

Fridman *et al.* investigated the solubility of Pr, Nd and Er in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \leq [\text{K}_2\text{CO}_3] \leq 2.0 \text{ mol L}^{-1}$ solutions [64FRI/DOL]. The metal concentrations they introduced in the solutions ($[\text{Pr}]=[\text{Er}]=0.02 \text{ mol L}^{-1}$ and $[\text{Nd}]=0.03 \text{ mol L}^{-1}$) were higher than the solubility limits of $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$. The filtered remaining solutions were analysed spectrophotometrically and the $(\log_{10}[\text{Ln}]_{\text{tot}}[\text{CO}_3^{2-}]^{3/2})$ vs. $\log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]$ plot exhibited a slope of 3 for Er and a slope of 4 for Pr and Nd, which would correspond to the formation of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ for Er and $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ for Pr and Nd. Unfortunately, such slope analysis is not relevant since the ionic strength varied. Furthermore, no indication is given concerning the equilibration period, and a metastable equilibrium or an amorphous phase may have controlled the solubility. For these reasons, the formation constants proposed by Fridman *et al.* are disregarded.

Fanghänel *et al.* studied the carbonate complexation of Cm(III) in $0\text{-}6 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl solutions by TRLFS [98FAN/WEG, 99FAN/KON]. The free carbonate concentrations ranged from $\approx 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ to 2.5 mol L^{-1} . The activity effects have been taken into account using Pitzer's formula. In their interpretation, they assumed the formation of CmCO_3^+ , $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ complexes. Conversely, Vercouter *et al.* suggested that $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ is the limiting carbonate complex by analogy to Eu(III) and Am(III) [05VER/VITa]. If those 5f elements form different limiting complexes, the more anionic one would be expected for Am(III) rather than Cm(III) since Cm(III) is expected to have a smaller ionic radius than Am(III). Additional stabilisation effects for $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ still remain unclear.

A small increase of $\log_{10}K_3^0$ can be inferred across the lanthanide series (**FIG. 3.6**). The values of $\log_{10}K_2^0$ are scattered over 1.5 order of magnitude [92MIL, 98LIU/BYR, 00OHT/KAW], which can explain the scattering of $\log_{10}K_3^0$. A small increase of $\log_{10}K_4^0$ can be deduced from La to Nd, while $\log_{10}K_4^0$ clearly decreases for heavier lanthanides. $\log_{10}K_4^0$ is too small to be measured for Eu and Dy

($\log_{10}K_4^0 \leq -3.6$).

The published stepwise formation constants K_3 and K_4 are scattered even after extrapolation to zero ionic strength and exclusion of the previous discussed data (**TAB. 3.5, FIG. 3.6**). Our results seem in better agreement with those determined using the same methodology for pH calibration [83FER/GRE, 87ROB, 94GIF, 05VER/VITb]. However, only a few data are available and the uncertainties on these data are quite important. Note that the uncertainty on $\log_{10}K_1^0$ is more important for a same element studied by various authors (Am(III) for example), than the uncertainties for various elements studied by the same author. Moreover, the elevated charge of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ can induce ion pairing which prevents the use of the SIT formula.

The increase of $\log_{10}K_i$ ($i = 1$ to 3) with the atomic number is classically attributed to the lanthanide contraction, which is expected to stabilise the complexes of Ln^{3+} with anionic ligands. However, the reverse effect is rather expected for limiting complexes : when the coordination sphere is saturated with anionic ligands, their anionic repulsions are more important for the smallest Ln^{3+} . The balance of these two effects can explain the variations of $\log_{10}K_3^0$ and $\log_{10}K_4^0$ across the lanthanide series. However, the virtually horizontal lines in **FIG. 3.6** could as well originate in changes of the geometries of the aqueous complexes of the same stoichiometries similarly to $\text{KLn}(\text{CO}_3)_2$ solid compounds [97KUT/KAL].

Nevertheless, $\log_{10}K_{3,\text{Am}}^0 \approx \log_{10}K_{3,\text{Ln}}^0$ is consistent with the usual analogy between the f-block elements at the same oxidation state. Am and Eu are often compared since they are in the same column of the Mendeleev's periodic table. Their carbonate limiting complexes are expected to be of the same stoichiometry ($\text{M}(\text{CO}_3)_3^{3-}$). However, Am(III) has a similar ionic radius as Pm(III) for a coordination number of 8, or Nd(III) for coordination numbers 6 and 9 [76SHA, 97DAV/FOU]. Since the hydration numbers vary within the lanthanide series, the distance -determined by EXAFS- between the central $3+$ cation and the oxygen atom of the water molecules should be a more relevant parameter than the ionic radius (determined for a particular coordination number) to compare between lanthanides, and with actinides. The mean values of $d_{\text{Am}-\text{OH}_2}$ is equal to that of $d_{\text{Nd}-\text{OH}_2}$ aquo ions (calculated from [88YAM/NOM, 95SOL/GAR, 98ISH/UME, 00ALL/BUC]). It is tempting to consider that the best Ln analogue of Am is Nd, based on the size of their aquo ions. This simple analogy is not relevant here since the limiting complex of Am ($\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$) has not the same stoichiometry as the lanthanides of the same size ($\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$). This difference might be small in term of Gibbs energy variations (corresponding to $\log_{10}K_4^0$) : the change of the 1 : 4 to 1 : 3 stoichiometry is between Nd and Eu (the 4th and the 7th lanthanide, respectively), while it would be between Am and Cm (the 7th and the 8th actinide, respectively). If real, this small difference would indicate that ionic radii, a such geometric parameter, are not enough to compare the 4f and 5f-block elements. This might also reflect the less hard character of the actinides as compared to the lanthanides.

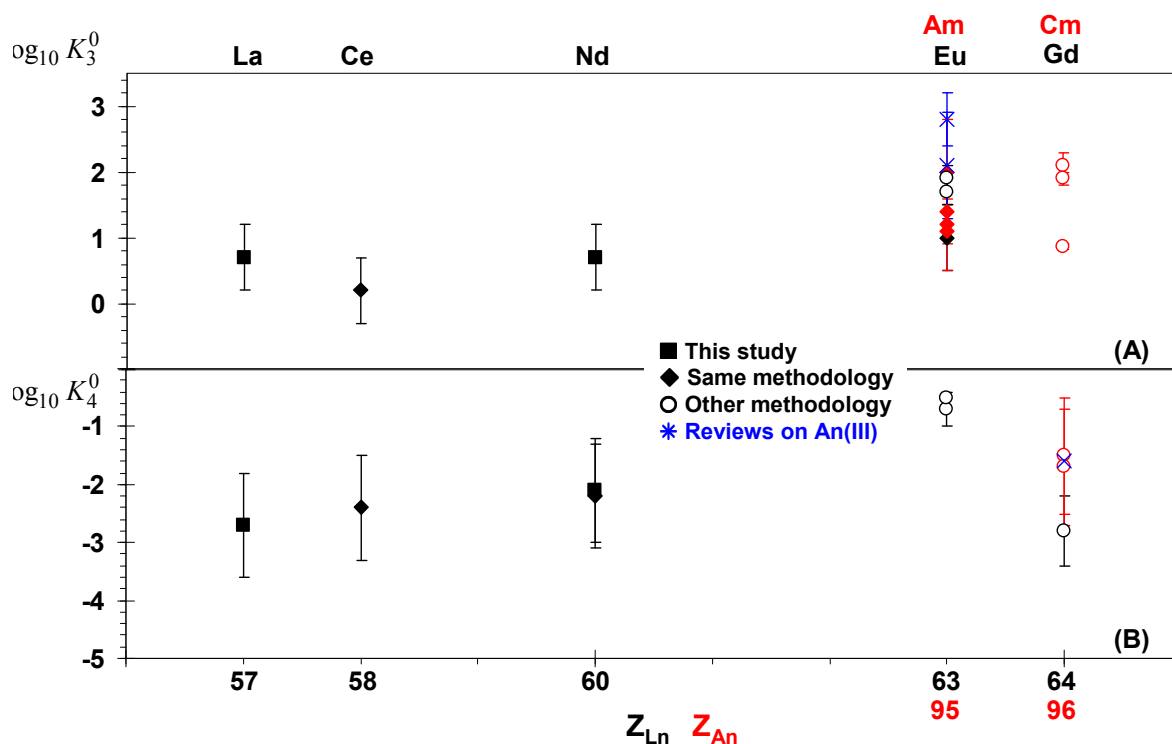


FIG. 3.6 – Comparison of the literature values of the stepwise formation constants $\log_{10} K_3^0$ (A) and $\log_{10} K_4^0$ (B) extrapolated to zero ionic strength as a function of the atomic number of the elements (TAB. 3.5). Values determined in this study (solid squares) are superimposed with those determined using the same methodology (solid lozenges), those extracted from the TDB-NEA reviews (crosses). The disregarded studies are represented by open circles.

3.6 Acknowledgements

We are grateful to M. Tabarant from CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI for his technical help with ICP-OES measurements.

3.7 Supplementary materials

TAB. 3.6 – Experimental conditions of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissolution experiments.

Ref	$\{\text{OH}^-\}^a$	$\{\text{CO}_3^{2-}\}^a$	$\{\text{HCO}_3^-\}^a$	$\{\text{ClO}_4^-\}^a$	p exp	I_m	$-\log_{10}[\text{H}^+]$	$\log_{10}\{\text{CO}_3^{2-}\}$	$\log_{10}\{\text{Ln}\}$
La-1	0.004	0.507	0.041	2.992	1.141	3.037	9.18	-2.31	-6.35
La-2	0.008		0.032	2.993	1.142	3.033	9.26	-2.02	-6.34
La-3	0.016		0.032	2.988	1.141	3.036	9.61	-1.73	-6.34
La-4	0.051		0.073	2.918	1.135	3.042	10.02	-1.23	-6.03
La-5	0.160		0.204	2.671	1.114	3.035	10.15	-0.73	-6.05
La-6				2.033 ^b	1.034	3.556	11.31	-0.27	-4.70
La-7					1.017	4.623	11.33	0.19	-3.47
La-8					1.049	8.889	11.19	0.47	-3.58
La-9				0.405	1.020	0.559	11.21	-1.29	-6.33
La-10				0.910	1.042	1.062	11.08	-1.28	-6.24
Nd-1	0.004	0.511	0.041	2.964	1.140	3.009	9.36	-2.25	-6.67
Nd-2	0.008		0.033	2.975	1.141	3.016	9.37	-1.96	-6.74
Nd-3	0.016		0.033	2.965	1.140	3.013	9.64	-1.66	-6.61
Nd-4	0.051		0.074	2.897	1.134	3.021	10.00	-1.16	-6.05
Nd-5	0.161		0.203	2.674	1.114	3.039	10.31	-0.66	-5.24
Nd-6				2.029 ^b	1.034	3.563	11.21	-0.24	-4.27
Nd-7					1.017	4.618	11.21	0.20	-3.35
Nd-8					1.049	9.020	11.06	0.50	-3.53
Nd-9				0.401	1.019	0.555	11.09	-1.28	-6.32
Nd-10				0.907	1.042	1.061	11.00	-1.26	-6.30
Eu-1		0.031	0.013	3.686	1.168	3.724	10.39	-1.94	-6.25
Eu-2			0.037	3.628	1.168	3.740	10.64	-1.46	-5.49
Eu-3			0.123	3.427	1.168	3.796	10.88	-0.94	-5.58
Eu-4			0.357	2.851	1.168	3.922	11.09	-0.46	-5.17
Eu-5			0.525	2.097 ^b	1.066	3.673	11.33	-0.28	-4.92
Eu-6			0.790	1.802	1.168	4.171	11.27	-0.09	-4.73
Eu-7			1.084	1.083	1.168	4.334	11.37	0.07	-4.52
Eu-8			1.527	0.000	1.017	4.580	11.51	0.18	-4.21
Eu-9			0.033	0.920	1.051	1.018	11.03	-1.50	-5.77
Eu-10			0.031	0.453	1.027	0.547	11.06	-1.52	-5.79
Dy-1		0.031	0.013	3.686	1.237	3.724	10.45	-1.94	-5.31
Dy-2			0.037	3.628	1.234	3.740	10.64	-1.46	-5.73
Dy-3			0.123	3.427	1.224	3.796	10.91	-0.94	-5.38
Dy-4			0.357	2.851	1.187	3.922	11.10	-0.46	-4.89
Dy-5			0.525	2.097 ^b	1.049	3.673	11.33	-0.28	-4.62
Dy-6			0.790	1.802	1.126	4.172	11.28	-0.09	-4.40
Dy-7			1.084	1.083	1.083	4.334	11.37	0.07	-4.18
Dy-8			1.527	0.000	1.020	4.581	11.52	0.18	-3.85
Dy-9			0.033	0.920	1.059	1.018	11.04	-1.50	-4.77
Dy-10			0.031	0.453	1.029	0.547	11.04	-1.52	-4.83

^aInitial concentration.

^bNaCl instead of NaClO_4 .

TAB. 3.7 – Solubility data (lanthanide concentration and measured $-\log_{10}[\text{H}^+]$) for dissolution experiments of $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2, \text{xH}_2\text{O}$ and $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

	1 d	2 d	5 d	9 d	19 d	70 d	119 d	1 d	2 d	5 d	9 d	19 d	70 d	119 d	$-\log_{10}[\text{H}^+]_{\text{c}}$
	$\log_{10}[\text{Ln}]$							$-\log_{10}[\text{H}^+]_{\text{m}}$							
La-1						?	-6.35	9.20	8.91	8.99	8.99	9.03	9.18	9.18	8.74
La-2						?	-6.34	9.36	9.23	9.32	9.30	9.34	9.45	9.26	9.18
La-3	-5.12	-5.65	-5.85	-6.14	-5.89	?	-6.34	9.67	9.64	9.69	9.72	9.50	9.85	9.61	9.66
La-4						?	-6.03	10.01	9.98	10.03	10.07	10.09	10.20	10.02	10.03
La-6	-4.68	-4.79	-4.75	-4.81	-4.82	-4.78	-4.70	11.34	11.26	11.35	11.36	11.35	11.37	11.31	11.66
La-7						?	?	11.44	11.36	11.42	11.41	11.43	11.43	11.33	11.31
La-8	-3.43	-3.43	-3.39	-3.44	-3.47	?	?	11.30	11.23	11.28	11.28	11.30	11.27	11.19	11.25
La-9	-5.21	-6.03	-5.94	-6.03	-5.84	?	-6.33	11.27		11.24	11.27	11.02		11.21	11.07
La-10	-5.23	-5.91	-6.09	-6.01	-6.20	?	-6.24	11.20		11.12	11.19	11.19	11.22	11.08	11.06
Nd-1						-6.82	-6.67	9.18	9.90	9.19	9.17	9.19	9.26	9.36	8.73
Nd-2						-6.73	-6.74	9.44	9.32	9.41	9.40	9.39	9.42	9.37	9.17
Nd-3	-5.67	-6.11	-5.82	-5.66	-5.62	-6.59	-6.61	9.82	9.71	9.80	9.80	9.75	9.76	9.64	9.65
Nd-4						-6.05	-6.05	10.09	10.04	10.15	10.14	10.07	10.11	10.00	10.01
Nd-5						-5.26	-5.24	10.34	10.30	10.41	10.42	10.35	10.37	10.31	10.23
Nd-6	-4.24	-4.20	-4.17	-4.22	-4.22	-4.26	-4.27	11.32	11.29	11.36	11.11	10.99	11.38	11.21	11.66
Nd-7						-3.35	-3.35	11.42	11.48	11.30	11.41	11.35	11.35	11.21	11.31
Nd-8	-2.81	-2.72	-3.44	-3.50	-3.51	-3.53	-3.53	11.29	11.24	11.21	11.31	10.82	11.24	11.06	11.25
Nd-9	-5.67	-5.30	-5.58	-5.61	-5.51	-6.39	-6.32	11.71		11.24	11.16	10.90	11.35	11.09	11.07
Nd-10	-5.87	-5.78	-5.79	-5.71	-5.55	-6.38	-6.30	10.30		11.18	10.83	11.11	11.24	11.00	11.06

TAB. 3.8 – Solubility data (lanthanide concentration and measured $-\log_{10}[\text{H}^+]$) for dissolution experiments of $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NdY}(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

	1 d	2 d	9 d	15 d	29 d	1 d	2 d	9 d	15 d	29 d	$-\log_{10}[\text{H}^+]_{\text{c}}$
	$\log_{10}[\text{Ln}]$					$-\log_{10}[\text{H}^+]_{\text{m}}$					
Eu-1	-5.77	-5.74	-6.37	-6.37	-6.25	10.13	10.19	10.38	10.42	10.39	10.95
Eu-2	-5.38	-5.32	-5.57	-5.57	-5.49	10.22	10.29	10.66	10.66	10.64	11.19
Eu-3	-4.46	-4.46	-5.59	-5.64	-5.58	10.69	10.77	10.90	10.89	10.88	11.45
Eu-4	-3.48	-3.51	-5.23	-5.25	-5.17	10.90	10.89	11.11	11.09	11.09	11.70
Eu-5	-3.20	-3.25	-4.96	-4.98	-4.92	11.20	11.29	11.36	11.32	11.33	11.66
Eu-6	-2.80	-2.90	-4.77	-4.79	-4.73	11.25	11.12	11.30	11.27	11.27	11.88
Eu-7	-2.65	-3.91	-4.56	-4.57	-4.52	11.32	11.35	11.40	11.38	11.37	11.96
Eu-8	-2.66	-2.63	-4.23	-4.25	-4.21	11.37	11.49	11.53	11.52	11.51	11.31
Eu-9	-5.42	-5.39	-5.83	-5.85	-5.77	10.77	10.84	11.49	11.08	11.03	10.95
Eu-10	-5.41	-5.39	-5.87	-5.87	-5.79	10.66	10.95	11.06	11.11	11.06	10.95
Dy-1	-5.21	-5.18	-5.38	-5.45	-5.31	10.01	9.85	10.41	10.49	10.45	10.95
Dy-2	-4.36	-4.39	-5.61	-5.73	-5.73	10.42	10.56	10.65	10.68	10.64	11.19
Dy-3	-3.36	-3.40	-5.40	-5.44	-5.38	10.84	10.78	10.90	10.91	10.91	11.45
Dy-4	-3.14	-4.82	-4.97	-4.97	-4.89	10.93	11.06	11.10	11.10	11.10	11.70
Dy-5	-2.60	-4.59	-4.72	-4.72	-4.62	11.25	11.22	11.38	11.32	11.33	11.66
Dy-6	-2.92	-4.23	-4.47	-4.47	-4.40	11.26	11.28	11.30	11.29	11.28	11.88
Dy-7	-2.72	-4.03	-4.26	-4.26	-4.18	11.31	11.36	11.41	11.39	11.37	11.96
Dy-8	-4.27	-3.15	-3.87	-3.89	-3.85	11.52	11.47	11.55	11.52	11.52	11.31
Dy-9	-4.80	-4.72	-4.88	-4.88	-4.77	10.66	10.61	10.99	11.08	11.04	10.95
Dy-10	-4.73	-4.76	-4.92	-4.91	-4.83	10.80	10.70	11.05	11.09	11.04	10.95

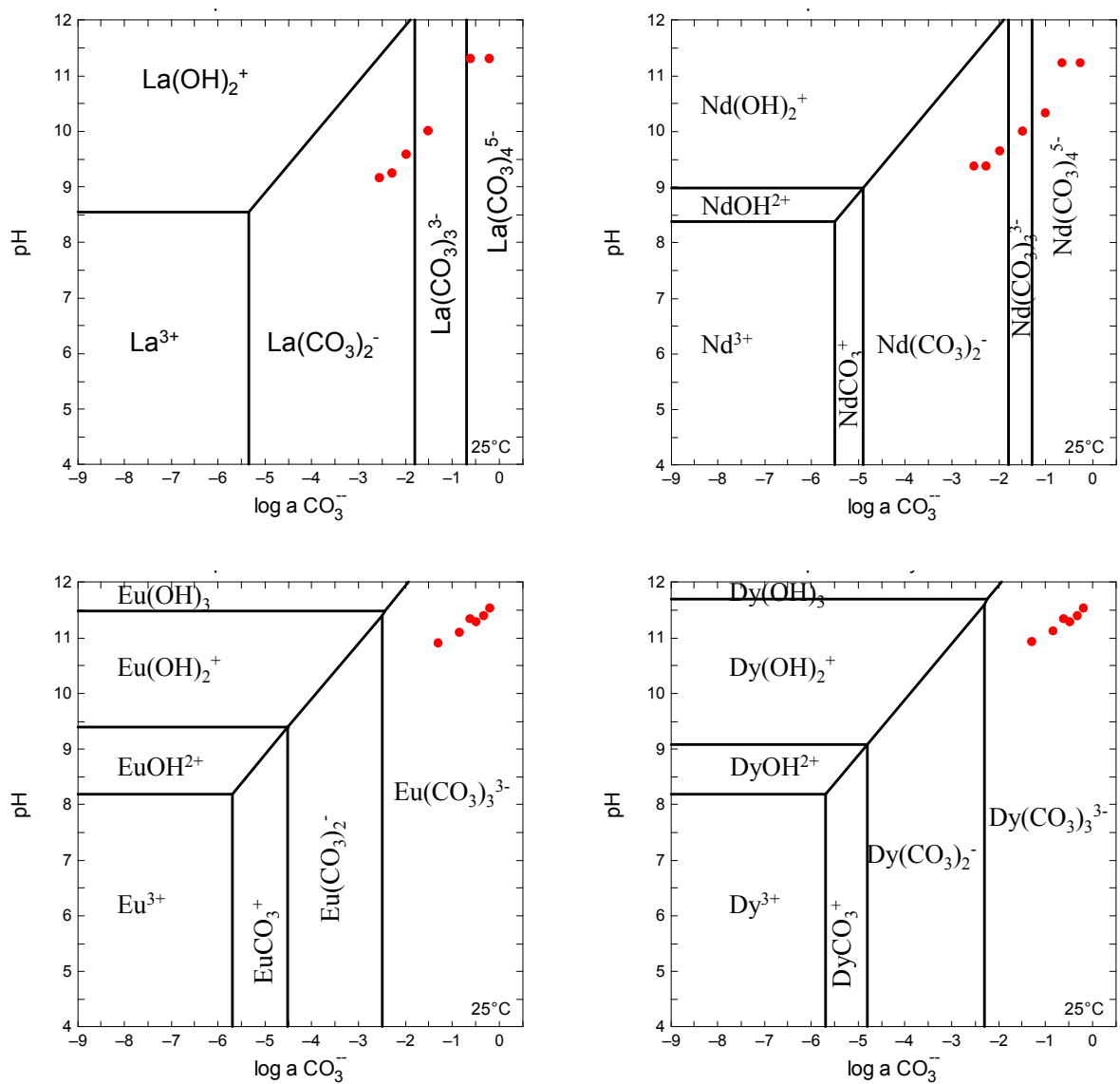


FIG. 3.7 – Calculated aqueous speciations for the four lanthanides in carbonate solutions (TAB. 3.3 and 3.4). The red solid circles represent the non discarded experimental batches.

Etude de l'influence du contre-ion sur la nature du complexe limite

Chapitre 4

Etude de lanthanides par électrophorèse capillaire en milieu carbonate concentré

Les mesures de solubilité nous ont permis de déterminer la stœchiométrie du complexe limite de quatre lanthanides. La et Nd, les deux lanthanides les plus légers parmi les quatre étudiés, forment des complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$; Eu et Dy, les deux lanthanides les plus lourds, forment des complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Des carbonates doubles de Nd ont été synthétisés avec les cinq contre-ions choisis (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ et NH_4^+). Cependant, la stabilité de $\text{LiNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s'est avérée insuffisante pour pouvoir entreprendre des mesures de solubilité. Nous n'avons pu étudier l'influence du contre-ion sur la stabilité des complexes carbonate limite en solution par solubilité. Nous utilisons ici l'électrophorèse capillaire pour étendre l'étude des complexes limite à quasiment l'ensemble des lanthanides et quatre contre-ions différents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+). En effet, rappelons que pour un même élément et en utilisant la même technique (solubilité), différentes stœchiométries ont été proposées pour Eu(III) : $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ en milieu NaClO_4 3 mol.L⁻¹ [05VER/VITb] ou $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ en milieu KCl 4,2 mol.L⁻¹ [66FAU/FRO], laissant penser que la nature de l'alcalin en solution pouvait modifier la sphère interne de complexation de Eu(III). Nos propres mesures de solubilité ont montré que cette différence pouvait vraisemblablement être attribuée à des temps de mise à l'équilibre trop courts pour Faucherre *et al.* [66FAU/FRO]. Cependant, il convient de confirmer, par une technique indépendante, que le contre-ion ne peut être responsable du changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite. De plus, les mesures par EC-ICP-MS doivent nous permettre de déterminer à partir de quel lanthanide le changement de stœchiométrie apparaît, et doivent nous permettre de déterminer l'allure de la courbe représentant la mobilité, en fonction du numéro atomique du lanthanide. En effet, on trouve souvent, en première approximation, que certaines propriétés des lanthanides varient à peu près linéairement avec le numéro atomique (ou le rayon ionique), alors que d'autres non, comme par exemple le nombre de coordination qui passe de 9 à 8 de La^{3+} à Lu^{3+} . A ce sujet, l'expression "gadolinium break" a souvent été employée ; mais une étude en cours du laboratoire, par dynamique moléculaire [07DUV], indique qu'il s'agit plutôt d'une variation progressive et non d'une cassure.

La mobilité de douze lanthanides (Ce, Pm et Yb n'ont pas été étudiés) a ainsi été mesurée dans

sept milieux différents : $\text{Alc}_2\text{CO}_3=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Alc}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) et $\text{Alc}_2\text{CO}_3=0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Alc}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$). L'utilisation d'un spectromètre de masse comme détecteur, nous a permis d'étudier simultanément les Ln(III). La mobilité électrophorétique de chacun des lanthanides a été calculée grâce à l'utilisation de "la double détection" (cf. §1.3.2). Pour stabiliser les complexes limite, les séparations ont dû être réalisées dans des solutions concentrées en carbonate, ce qui n'avait jamais été fait auparavant en EC, à notre connaissance. Une pression de 1,5 psi a été imposée durant les séparations afin d'éviter de boucher le capillaire par précipitation de sel sur l'orifice de sortie. La tension imposée lors des séparations est -6 kV, elle correspond à la plus forte tension pour laquelle la loi d'Ohm est respectée pour l'électrolyte le plus conducteur (Cs_2CO_3).

Dans chacun des sept milieux étudiés, la courbe représentant la mobilité des lanthanides en fonction de leur numéro atomique est une courbe en S (**FIG. 4.3**). Quel que soit le Ln(III), les électrophérogrammes ne présentent qu'un unique pic. Il s'agit d'un pic global qui reflète un équilibre relativement rapide entre les différents complexes carbonate présents simultanément en solution. Ce pic correspond à la mobilité des différentes espèces présentes en solution, pondérées par leur fraction molaire. La mobilité de La, Pr et Nd est identique, montrant que la spéciation aqueuse de ces trois éléments est la même dans ce type de solution. De même, la mobilité de Dy, Ho, Er, Tm, Lu est identique, montrant que la spéciation de ces éléments est similaire mais différente de celle de La, Pr et Nd. La mobilité des autres lanthanides est comprise entre celles de ces deux groupes, avec une variation continue. Ceci confirme le changement de stœchiométrie au sein de la série des lanthanides. A partir des constantes de formation des complexes, déterminées par solubilité, et de certaines constantes thermodynamiques issues de la littérature, nous avons calculé la spéciation aqueuse pour chacun des deux groupes. On s'attend à ce que la mobilité des lanthanides lourds soit plus importante, puisqu'ils forment l'espèce la plus chargée ($\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$). Or l'inverse est observé. Nous proposons comme explication que la charge effective des espèces analysées en EC est moins négative que celle attendue (-5) en raison de la formation de paires d'ions. Cet effet de stabilisation des penta anions avait été pressenti auparavant, car l'utilisation de la TIS dans des systèmes contenant des penta anions à base de U(V) et Np(V), montrait des anomalies qui avait déjà suggéré la formation de paires d'ions, pour des espèces aussi chargées [89RIG, 92GRE/FUG]. La stabilité des paires d'ions varierait dans l'ordre $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$, donc dans l'ordre des rayons ioniques des ions non hydratés. Cet ordre correspond à l'ordre attendu pour des interactions électrostatiques, qui sont effectivement à l'origine de la formation de ce genre d'édifice. Toutefois, les rayons ioniques des ions alcalins hydratés varient dans l'ordre inverse. Ceci suggère qu'ils sont tous partiellement déshydratés dans les paires d'ions, et que l'énergie de déshydratation n'est pas trop importante (cf. §4.3). Ces paires d'ions ne sont visiblement pas de stabilités suffisamment différentes d'un alcalin à l'autre pour pouvoir changer notablement la stœchiométrie du complexe limite, puisque l'allure des courbes de mobilité est très similaire d'un alcalin à l'autre, contrairement à ce que les résultats de Faucherre *et al.* et Vercouter auraient pu faire penser [66FAU/FRO, 05VER].

En nous appuyant sur les résultats de solubilité, nous avons pu interpréter la mobilité électrophorétique globale en fonction de la proportion des complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ en solution.

La constante partielle de formation du complexe limite a pu être déterminée. $\log_{10}K_3$ varie de moins d'un ordre de grandeur le long de la série. L'allure de la variation de $\log_{10}K_3$ en fonction du numéro atomique du lanthanide est difficile à préciser du fait des incertitudes. Il semble néanmoins qu'il y ait deux plateaux, la transition se faisant de Sm à Tb (*cf.* §4.3.3). $\log_{10}K_4$ décroît aussi de moins d'un ordre de grandeur entre La et Tb. Pour les lanthanides plus lourds, le complexe $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ ne se forme pas dans les conditions de l'étude. Deux interprétations sont classiquement invoquées pour expliquer les petites variations de stabilité des complexes de même stœchiométrie au sein de ce type de série d'éléments chimiques. Elles sont toutes les deux basées sur la diminution du rayon ionique avec le numéro atomique. L'une prévoit une augmentation de la stabilité en raison de l'augmentation des interactions électrostatiques métal - ligand, l'autre, au contraire, une diminution en raison de l'encombrement stérique (ou de la répulsion entre les ligands). Cette dernière s'applique, en principe, aux complexes limite. L'observation de plateaux n'est pas spécialement compatible avec ces deux effets, il est donc possible que d'autres effets interviennent, comme par exemple des changements structuraux, voire une variation du nombre de molécules d'eau éventuellement présentes en première sphère de coordination du Ln.

Les mesures d'EC-ICP-MS nous conduisent à la même conclusion que celle issue des mesures de solubilité : il y a effectivement un changement de stœchiométrie du complexe limite avec l'augmentation du numéro atomique du lanthanide. Les constantes $\log_{10}K_3$ et $\log_{10}K_4$ déterminées par EC-ICP-MS sont en accord avec celles issues des mesures de solubilité après extrapolation en milieux Alc_2CO_3 0,15 et 0,5 mol.L⁻¹. En fait, cet accord était attendu puisque l'interprétation quantitative des mesures d'EC-ICP-MS repose sur la spéciation aqueuse théorique de La et Dy, calculée d'après les résultats de solubilité. L'EC-ICP-MS a permis (1) d'étudier douze lanthanides simultanément et (2) d'obtenir une précision relative suffisante pour mettre en évidence les éléments pour lesquels la variation de stœchiométrie du complexe limite a lieu. Les variations de $\log_{10}K_3$ et $\log_{10}K_4$ sont significatives bien qu'inférieures à un ordre de grandeur. $\log_{10}K_3$ augmente très légèrement tout au long de la série tandis que $\log_{10}K_4$ diminue à peine de La à Tb, pour devenir non mesurable pour les lanthanides plus lourds que Tb.

Evidence of Different Stoichiometries for the Limiting Carbonate Complexes among the Lanthanide(III) Series, a Capillary Electrophoresis-Mass Spectrometry Study

Violaine Philippini^{1*}, Jean Aupiais^{2**}, Sylvain Topin², Chrystel Ambard², Thomas Vercouter¹, Annie Chaussé³, Pierre Vitorge^{1,3}

¹CEA Saclay DEN/DPC/SECR Laboratoire de spéciation des radionucléides et des molécules, 91191 Gif-sur-Yvette, France

²CEA Bruyères-le-Châtel DAM/DIF/DASE Service Radioanalyse, Chimie et Environnement, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

³Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement UMR 8587 (Université d'Evry Val d'Essonne - CNRS) Bâtiment Maupertuis, Boulevard François Mitterrand, 91025 Evry cedex, France

*violaine.philippini(at)cea.fr

**jean.aupiais(at)cea.fr

Abstract

The electrophoretic mobilities ($\mu_{\text{ep,Ln}^{3+}}$) of twelve lanthanides (not Ce, Pr and Yb) were measured by CE-ICP-MS in 0.15 and 0.5 mol L⁻¹ Alk₂CO₃ aqueous solutions for Alk⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺. In 0.5 mol L⁻¹ solutions, two different $\mu_{\text{ep,Ln}^{3+}}$ values were found for the light (La to Nd) and the heavy (Dy to Tm) lanthanides respectively, which evidences two different stoichiometries for the carbonate limiting complexes, consistently with a companion solubility study that attests the Ln(CO₃)₃³⁻ and Ln(CO₃)₄⁵⁻ stoichiometries for the heavy (small) and the light (big) lanthanides respectively. The Alk⁺ counter ions influence the $\mu_{\text{ep,Ln}^{3+}}^{\text{Alk}_2\text{CO}_3}$ values, but not the overall shape of the $\mu_{\text{ep,Ln}^{3+}}^{\text{Alk}_2\text{CO}_3}$ plots as a function of the lanthanide atomic numbers : the counter ions do not modify the stoichiometry of the inner sphere complexes. The $\mu_{\text{ep,Ln}^{3+}}^{\text{Alk}_2\text{CO}_3}$ values vary in the reverse order as expected from the charges (-3 and -5 respectively) of the Ln(CO₃)_i³⁻²ⁱ inner sphere complexes (for i = 3 and 4 respectively). This is interpreted as indicating Ln(CO₃)₄⁵⁻-Alk⁺ ion pair formation, as already proposed in the literature for other penta anionic carbonate complexes. Such ion pairing decreases in the series : Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Cs⁺, which might suggest that the inner sphere anionic complexes interact with partially dehydrated alkali metal counter ions. The K_{3,Ln} and K_{4,Ln} stepwise formation constants of Ln(CO₃)₃³⁻ and Ln(CO₃)₄⁵⁻ complexes were determined. K_{3,Ln} seems to increase with the atomic numbers of the lanthanides while K_{4,Ln} seems to decrease. CE-ICP-MS appears to be a useful tool to study inorganic speciation even in very concentrated aqueous solutions.

Keyword

capillary electrophoresis, ICP-MS, lanthanides, carbonate, complex, speciation

4.1 Introduction

f-block elements at the same oxidation state are chemical analogues ; however, the stoichiometry of the aqueous carbonate limiting complex -complex with maximum number of ligands- of lanthanides and actinides is still discussed, even after the now well accepted Nuclear Energy Agency reviews of the Am published thermochemical data [95SIL/BID, 03GUI/FAN]. Indeed, two stoichiometries have been reported for the limiting complexes of these trivalent cations : $M(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [87ROB, 94GIF, 89CHA/RAO, 91RAO/CHA, 96RAO/RAI, 05VER/VITb, 05VER, 07PHI/VERa] and $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [61POL/KON, 64FRI/DOL, 66FAU/FRO, 83FER/GRE, 98FAN/WEG, 99FAN/KON, 07PHI/VERa]. Since the two stoichiometries had been proposed by different laboratories, it could not be excluded that these different stoichiometries originated from different interpretations of experimental observations or from the experimental methodologies, rather than from a true chemical difference within the f-block elements. We have recently evidenced that the two stoichiometries do exist using a single methodology on a series of lanthanides [07PHI/VERa]. This study was restricted to only four lanthanides, based on solubility measurements of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Eu and Dy}$) double carbonates. The preparation of the solids was not straight forward, differences were observed across the lanthanide series concerning the precipitation behaviours of $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ compounds in concentrated carbonate or hydrogencarbonate solutions. These differences were attributed to kinetics, and likely originate from small differences of the lanthanide ionic radii : indeed the lanthanide ionic radii smoothly vary along the series ($r_{\text{La}^{3+}}=1.16 \text{ \AA}$ to $r_{\text{Lu}^{3+}}=0.97 \text{ \AA}$ for a coordination number of 8) [02LID]. Such kinetics limitations are not unusual for solubility measurements at room temperature [07PHI/VERa]. It was finally concluded that the stoichiometry of the aqueous limiting carbonate complexes is $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ for La and Nd, whereas it is $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ for Eu and Dy. The small difference of the ionic radii could again explain the difference of stoichiometry.

This conclusion is essentially based on a single experimental study, using a single experimental technique -namely solubility- which needs to precipitate and characterise the solid double carbonates ($\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$). For these reasons, experimental confirmations of the variation of stoichiometries within the lanthanide series would be welcome. Which experimental technique should be chosen ? Ideally one which enables to measure a physical characteristic that is a clear fingerprint of the stoichiometry of the aqueous complexes. The most popular and efficient techniques used in speciation studies are based on the mass action law. They can provide the stoichiometry of the reaction, *e.g.* the partial dissociation of the limiting complex ; unfortunately, they do not give the stoichiometry of each product and reactant. Since the $\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ targeted limiting complexes have different charges (- 3 or -5 for $i = 3$ or 4), capillary electrophoresis (CE) appears to be well suited for this purpose.

Most of the CE commercial instruments are equipped with U.V. detectors. These detectors are not adapted to the lanthanide detection since the classical absorption spectroscopy provides only a limited sensitivity for these elements, due to their small molar extinction coefficients (1 to $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [98CHO/PET]. Thus, its application is restricted to relatively high concentrations, but lanthanides are

quite insoluble in concentrated aqueous carbonate solutions. Furthermore, the absorption bands of these species partially overlap when coexisting in solution. Using an external Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (ICP-MS) detector enables to bypass this issue since the detection limits for lanthanides is less than a few ppt for high-resolution ICP-MS [03COR/CAR]. Hyphenated with an ICP-MS, CE first separates species with different effective charge-to-hydrodynamic radius ratios. Consistently with the aim of the present study, CE can be used to preserve the lanthanide aqueous speciation up to the final ICP-MS detector [07AUP/AMB].

There is only a limited number of published studies where CE-ICP-MS has been used to determine the aqueous inorganic speciation of f-elements : namely the separation of various oxidation states of Np or Pu [03KUC/MAR, 05AMB/DEL], the determination of the formation constant of the first carbonate neptunyl complex $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ [07AMB], or the determination of the absolute mobility of NpO_2^+ [03AUP/DEL]. Concerning the 4f-elements, most of the studies dealt with the separation of the lanthanides by means of a complexing agent, which modifies the nature of the aqueous species to allow indirect U.V. detection [03JAN]. Interactions of the lanthanides with humic substances have also recently been investigated by CE-ICP-MS [06SON/SAL, 07KAU/BEC].

Since the limiting carbonate complexes are stabilised in highly concentrated solutions, 1.50 and 0.45 mol L⁻¹ background electrolytes were used. These values are far from those generally used in CE-ICP-MS which range from 0.001 to 0.1 mol L⁻¹. Here, we will test our CE-ICP-MS device for the analysis of concentrated carbonate solutions containing lanthanide cations at the +3 oxidation state, with the aim to discriminate the charges of carbonate limiting complexes for a large series of 4f-elements. The lanthanides are put in the same sample to make the comparison of the electrophoretic mobilities easier and more accurate since the ICP-MS detector enables simultaneous detection of each lanthanide in the mixture. We will also test different alkali counter ions, because some published experiments had suggested that specific ion interactions might change the stoichiometry of the limiting carbonate complex at high ionic strengths [05VER/VITb]. Short time solubility measurements of hydrated $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2$ were interpreted with $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ in concentrated potassium carbonate solutions [66FAU/FRO], whereas $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ was evidenced in concentrated sodium carbonate solutions [05VER/VITb]. Recent observations on our solubility measurements suggested that it might have been a kinetic effect [07PHI/VERa].

The aim of this paper is to evidence different behaviours across the series of Ln^{3+} ions. We begin by checking the capability of our CE-ICP-MS device to analyse concentrated solutions containing lanthanides. We then investigate the effect of the alkali metal counter ions ($\text{Alk}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ or Cs^+) on the electrophoretic mobilities of the lanthanides in concentrated Alk_2CO_3 solutions.

4.2 Experimental Details

4.2.1 Capillary electrophoresis

A Beckman Coulter P/ACE MDQ commercial capillary electrophoresis system (Fullerton, USA) was used for all the separations, the U.V. data acquisitions, and the U.V. data analyses. It was provided with a tailor-made capillary cartridge support designed for the adaptation of an external detector. Indeed, two detectors were used : a U.V. conventional detector was used to measure the electroosmotic mobility of the neutral N,N-Dimethylformamide (DMF) absorber, and a mass spectrometer detector was used to measure the global migration velocity of the lanthanides.

The separations were carried out using conventional fused-silica capillaries, 50 μm internal diameter and 64.1 cm total length (Beckman Coulter, Fullerton, USA). An optical window was created by removing a section of the polyimide cladding with a flame, followed by cleaning the area with ethanol. The detection window was placed at 10.1 cm from the inlet of the capillary. Separations were performed using a constant voltage of -6 kV under pressure (1.5 psi). Samples were injected hydrodynamically (1 psi, 4 s). The capillaries were maintained at a constant temperature of 25°C. The capillary is housed in a liquid cooled cartridge.

4.2.2 CE-ICP-MS interface

Measurements were carried out using an Axiom (VG Elemental, Winsford, Cheshire, UK) inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SFMS). A commercial parallel path micro-nebulizer (Mira Mist CE, Burgener) was used. A make-up liquid (HNO_3 2%) provided the electrical connection and adapted the flow rate of the capillary to the flow rate of the nebulizer. The make-up liquid was introduced by a syringe pump (11 Pico Plus, Harvard Apparatus, Holliston, Massachusetts, USA). The nebulizer was connected to a borosilicate spray chamber (mini glass chamber + 0.5" ball joint adapter, Burgener). The ICP-MS operated in the low resolution mode ($R=362$). The fast scanning magnet of the mass spectrometer allowed sharp and narrow CE signals to be acquired. The least interfered isotope was analysed for each lanthanide : ^{139}La , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{161}Dy , ^{166}Er , ^{165}Ho , ^{169}Tm , ^{171}Yb and ^{175}Lu .

4.2.3 Chemicals

Millipore deionised water (Alpha-Q, 18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) was used throughout the experiments. The carbonate solutions were prepared from weighted amounts of : Li_2CO_3 (Sigma, Sigmaultra $\geq 99\%$), Na_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99.9\%$), K_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99.9\%$) and Cs_2CO_3 (Aldrich $\geq 99.95\%$) used without further purification. All the solutions were filtered through 0.45- μm nylon filters (Nalge Co., Rochester, NY) prior to be used. The resulting aqueous solutions were titrated with

1 mol L⁻¹ HCl (Merck, Titrisol) aqueous solution. The background electrolytes were prepared by adding tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB Fluka, puriss $\geq 99\%$) to the previous solutions. A Spex, Certiprep, multi lanthanide standard solution was used to introduce the lanthanides (100 mg kg⁻¹, 5% HNO₃). The multi lanthanide standard contains the fourteen natural lanthanides *i.e.* not Pm, which is radioactive. Its pH was neutralised by adding 1 mol L⁻¹ NaOH (VWR, Normadose) aqueous solution, to avoid the transformation of CO₃²⁻ into HCO₃⁻ or CO₂. DMF (Sigma $\approx 99\%$) was added to the samples as a neutral marker to measure the electroosmotic flow. The fused silica capillaries were preconditioned by rinsing with 1 mol L⁻¹ NaOH (VWR, Titrinorm), 1 mol L⁻¹ HCl (VWR, Titrinorm) and deionised water before use.

4.2.4 Data acquisition

The U.V. spectrophotometric signal was collected by the capillary electrophoresis software (Karat 5.0). The transient mass spectrometry signals were acquired by the axiom software (PlasmaLab). The signal of each electropherogram was fitted with a Gaussian function using the OriginPro software to determine the abscissa of the peak maximum.

4.2.5 Procedures

The background electrolytes were prepared by adding TTAB to Alk₂CO₃ 0.5 mol L⁻¹ solutions (Alk⁺ = Na⁺, K⁺ and Cs⁺) to reach a 2.10⁻³ mol L⁻¹ TTAB concentration. The pH of such solutions was typically 11.30 (which was not further adjusted). These background electrolytes were diluted in 2.10⁻³ mol L⁻¹ TTAB solutions in order to prepare 0.15 mol L⁻¹ Alk₂CO₃ solutions (which corresponds to the solubility of Li₂CO₃ in water). An extra solution containing Li₂CO₃ 0.15 mol L⁻¹/TTAB 2.10⁻³ mol L⁻¹ was prepared. The pH of the latter solutions was typically 11.22. The TTAB additive was used to inverse the electroosmotic flow since anions are expected. No other additive was used since the addition of other species could modify the aqueous speciation of the lanthanides. To prevent from systematic errors in migration times, the sample components were dissolved in solutions similar to the background electrolytes but without TTAB. The samples were prepared from a 1 μ L DMF solution, a 2 μ L multi lanthanide solution and a 1000 μ L Alk₂CO₃ solution. The capillaries were washed with the corresponding background electrolyte before each experiment for 5 minutes at 20 psi.

The samples were hydrodynamically injected at 1 psi during 4 s, which corresponds to sample volumes less than 2.10⁻¹¹ mL. Hydrodynamic injections were chosen rather than electrokinetic injections that may produce biased results, in favour of species that have higher electrophoretic mobilities. The voltage was chosen in such a way that it was the highest voltage within the linear portion of the Ohm plots for the most conductive background electrolyte (Cs₂CO₃). To prevent the background electrolytes from important electrolysis, it was changed completely at least every 4 runs. Due to the

high salinity of the background electrolytes and the samples, the narrow orifice of the capillary may become clogged when submitted to the high flow rate of argon, opening the electrical circuit. Thus, the separations were performed under 1.5 psi pressure. Note that the interaction between HNO_3 from the make-up liquid and CO_3^{2-} from the background electrolytes and the samples could have caused emissions of $\text{CO}_2(\text{g})$ and could have caused the instability or the cut off of the electric circuit. Different make-up liquids were tested showing that the relevant parameter was the pressure applied during the separation and not the composition of the make-up liquid. Additionally, using a $9 \mu\text{L min}^{-1}$ flow rate for the make-up solution reduced the amount of salt entering into the plasma, enhancing the plasma performance. HNO_3 flowed between the electrophoretic separations assisted in removing salt deposits in the spray chamber.

The electrophoretic mobility was calculated from the migration time of each lanthanide, determined by ICP-MS ($t_i^{\text{ICP-MS}}$), using the following equation :

$$\mu_{\text{ep,Ln}^{3+}}^{\text{I}} = \frac{L}{V} \left(\frac{L}{t_i^{\text{ICP-MS}}} - \frac{l}{t_{\text{DMF}}^{\text{UV}}} \right) \quad (4.1)$$

where L is the total length of the capillary, l is the length between the injection point and the U.V. window, V the voltage and $t_{\text{DMF}}^{\text{UV}}$ the migration time of the neutral absorber measured by U.V. spectrophotometry corresponding to the electroosmotic flow.

4.2.6 Calculations of the concentrations of the various carbonate complexes in Na_2CO_3 background electrolytes

In the present study, the major aqueous complexes are the carbonate complexes. Their formation constants are noted :

$$\beta_i = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{CO}_3^{2-}]^i} \quad (4.2)$$

The formation constants of the mononuclear hydroxide complexes are noted :

$$\beta_{j,\text{OH}} = \frac{[\text{LnOH}_j^{3-j}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^j} \quad (4.3)$$

$$^*\beta_j = \beta_{\text{OH}_j} K_w^j = \frac{[\text{LnOH}_j^{3-j}][\text{H}^+]^j}{[\text{Ln}^{3+}]} \quad (4.4)$$

where K_w is the ionic product of water. Neither hydroxide nor LnCO_3^+ complexes are expected under the studied conditions because their overall formation constants are weak compare to those of the anionic carbonate complexes (**TAB. 4.1**). Polynuclear or mixed hydroxycarbonate complexes are not evidenced so far. Such aqueous species were essentially proposed to interpret solubility data, but this interpretation was certainly based on an erroneous solid phase [86GRE/ROB, 87ROB/VIT, 92VIT, 95SIL/BID]. Ionic strength corrections were performed using activity coefficients (γ) calculated with the specific interaction theory (SIT) formula [95SIL/BID].

$$\begin{aligned} \log_{10}\beta_m &= \log_{10}\beta^0 - \Delta_r \log_{10}\gamma \\ &= \log_{10}\beta^0 + \Delta_r z^2 D - \Delta_r(\epsilon m) \end{aligned} \quad (4.5)$$

The notation Δ_r refers to the stoichiometric coefficients, as typically in $\Delta_r G^{\text{ref}} = -RT \ln K$, K_m is the constant of the reaction in molal units, D is the Debye-Hückel term $D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1+B a_i \sqrt{I_m}}$ where $A=0.509$ and $B a_i=1.5$ at 25°C and $\Delta_r z^2 = \sum_i v_i z_i^2$ (v_i is the stoichiometric coefficients of the reacting species).

$$\begin{aligned} \Delta_r(\epsilon_m) &= (\epsilon_{\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}} + \epsilon_{\text{Na}^+, \text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}})\{\text{Na}^+\} - \epsilon_{\text{Eu}^{3+}, \text{CO}_3^{2-}}\{\text{CO}_3^{2-}\} \\ &= (2\epsilon_{\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}} + 2\epsilon_{\text{Na}^+, \text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}} - \epsilon_{\text{Eu}^{3+}, \text{CO}_3^{2-}})\{\text{Na}_2\text{CO}_3\} \end{aligned} \quad (4.6)$$

where $\epsilon_{(k,l)}$ is the ion interaction coefficient for the species k and l and $\{\text{Na}_2\text{CO}_3\}$ the concentration of Na_2CO_3 in molal units. Note that the constants are given in the molar scale (**TAB. 4.1**). The molar-to-molal conversion factor (p) was used to change the concentration scale from molality (used for the ionic strength corrections) to molarity. p values were taken from Refs. [95SIL/BID, 02LID].

$$\log_{10} \beta_m = \log_{10} \beta_M + \Delta_r \log_{10} p \quad (4.7)$$

where $\log_{10} \beta_m$ is the formation constant in molal units, $\log_{10} \beta_M$ is the formation constant in molar units and p is the molar-to-molal conversion factor.

La and Dy have been chosen to represent the light and the heavy lanthanides respectively since they have already been studied by solubility measurements that enabled to measure some of the formation constants of **TAB. 4.1**, the others were extracted from the literature [07PHI/VERa]. The aqueous speciations of La and Dy in 0.15 or 0.5 mol L⁻¹ Na_2CO_3 background electrolytes have been calculated extrapolating these constants to the experimental ionic strengths.

The mean charge of the inner sphere complexes was calculated from the theoretical aqueous speciation ($\% \text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$) and from the charge of each inner sphere complexes ($z_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}}$):

$$z = \sum_i^{i=2 \rightarrow 4} z_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}} \% \text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i} \quad (4.8)$$

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Electrophoretic mobilities of the lanthanides in Na_2CO_3 background electrolyte

The CE-ICP-MS device was used to measure the electrophoretic mobilities of the fourteen natural lanthanides, in concentrated carbonate solutions in the 0.5 mol L⁻¹ Na_2CO_3 background electrolyte. The electropherograms are normalised to 1 (**FIG. 4.1**). The results obtained with Ce and Yb are not shown because the oxidation of Ce(III) into Ce(IV) could not be prevented, and accurate detection of Yb from the ¹⁷¹Yb non interfering isotope that represents only 14.3% of the relative abundance of the natural isotopes of Yb, is difficult. The electropherograms show a small elemental separation. The migration times range from 455 to 466 seconds, and represent effective electrophoretic mobilities ranging from $2.57 \cdot 10^{-4}$ to $2.86 \cdot 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹. The small fluctuations on the electropherograms

TAB. 4.1 – Overall formation constants for all the carbonate and hydroxide complexes at 25°C and zero ionic strength [07PHI/VERa]. The formation constants of the relevant complexes are extrapolated to the two ionic strengths used in this study.

	La	Dy	La	Dy	La	Dy
[Na ₂ CO ₃] (mol L ⁻¹)	0	0	0.15	0.15	0.45	0.45
I (mol L ⁻¹)	0	0	0.45 ^a	0.45 ^a	1.5 ^a	1.5 ^a
hydroxides						
log ₁₀ *β ₁	-8.8±0.9	-7.4±0.9				
log ₁₀ *β ₂	-17.5±0.9	-14.7±0.9				
log ₁₀ *β ₃	-30.3±0.9	-25.5±0.9				
carbonates						
log ₁₀ β ₁	7.1±0.1	7.9±0.1				
log ₁₀ β ₂ ^b	13.4±0.1	13.2±0.1	10.6±0.1	10.4±0.1	9.8±0.1	9.6±0.1
log ₁₀ β ₃ ^c	14.1±0.4	14.4±0.4	12.0±0.4	12.3±0.4	11.4±0.4	11.7±0.4
log ₁₀ β ₄ ^d	11.4±0.9		11.4±0.9		11.4±1.0	
aqueous speciation						
%Ln(CO ₃) ₂ ⁻			21	8	3	2
%Ln(CO ₃) ₃ ³⁻			76	92	62	98
%Ln(CO ₃) ₄ ⁵⁻			3		35	
mean charge of the inner sphere complex						
z			-2.6	-2.8	-3.7	-3

^aε_{Na⁺,CO₃²⁻ = -0.08±0.03 and ε_{Eu³⁺,CO₃²⁻ = 0.0±0.05}}

^bε_{Na⁺,Ln(CO₃)₂⁻ = -0.05±0.05}

^cε_{Na⁺,Ln(CO₃)₃³⁻ = -0.15±0.05}

^dε_{Na⁺,Ln(CO₃)₄⁵⁻ = -0.35±0.22}

are attributed to the pressure regulation. The separations were achieved under 1.5 psi pressure in order to maintain the electrical contact, and since the solution is quite viscous, the piston hardly imposed a constant pressure. The DMF needs 88.6 s to reach the UV detection window, and 562.3 s to reach the end of the capillary. Then, the migration time of anionic species should be less than 562.3 s, that of neutral species should equal to 562.3 s, and that of cationic species should be higher than 562.3 s. Thus, all the detected species are anionic according to their migration times. A single peak is obtained for each lanthanide. It indicates that, if there are several species for a given lanthanide in solution, the ligand exchange kinetics are not slow enough on the time scale of the separation to obtain separated peaks -as usual for inorganic complexing reactions in aqueous solutions-.

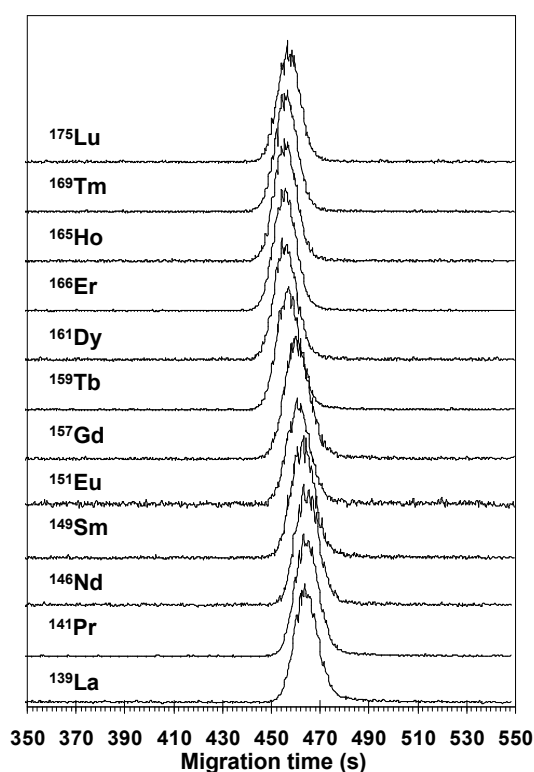


FIG. 4.1 – Electropherograms of a mixture of lanthanides in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ (2 runs : La to Ho and Sm to Lu). Background electrolyte : $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 2.10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ TTAB}$. Sample : $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 60 \text{ ppb lanthanide} + 1.29.10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ DMF}$. $64.1 \text{ cm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ fused silica capillary, 6 kV voltage (negative), pressure 1.5 psi, U.V. detection of DMF : 214 nm, ICP-MS detection of the lanthanides.

We used EQ. 4.1 to calculate the global electrophoretic mobility of each lanthanide from its apparent mobility. A S-shaped curve was obtained for the electrophoretic mobilities as a function of the atomic numbers of the lanthanides (**FIG. 4.2**). This is consistent with our recent solubility measurements that indicated that the stoichiometry of the carbonate limiting complex progressively varies across the lanthanides series [07PHI/VERa]. Consistently, the CE-ICP-MS results can be interpreted as follows : on the one hand, the charge-to-hydrodynamic mean ratios of the aqueous species are the same for the light lanthanides (La to Nd), and on the other hand for the heavy ones (Dy to Lu), but different from that of La to Nd. This is consistent with the existence of two different stoichiometries for the carbonate aqueous limiting complexes. The intermediate lanthanides (Sm, Eu, Gd, Tb) would

exist as a mixture of those two aqueous speciations.

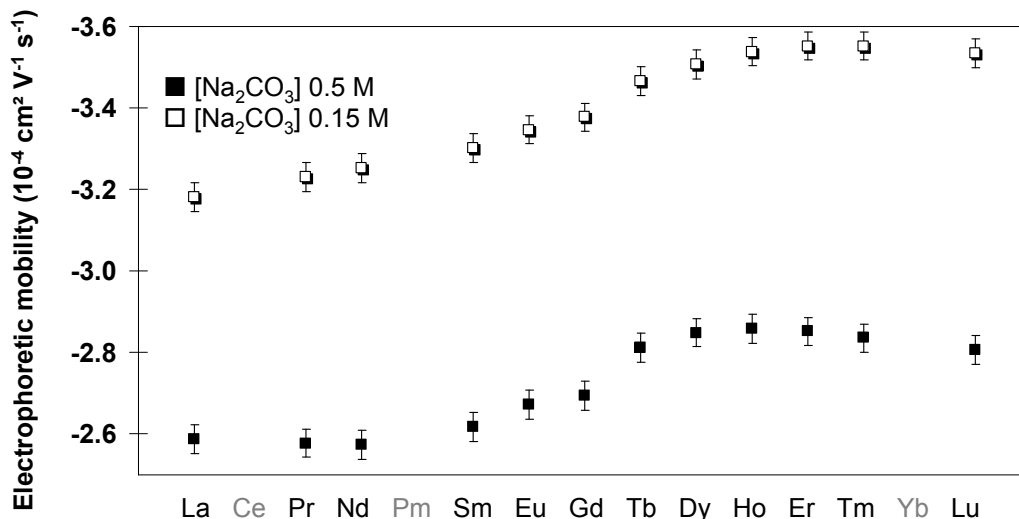


FIG. 4.2 – Effective electrophoretic mobilities of carbonate complexes for 12 lanthanides in 0.5 or 0.15 mol L⁻¹ Na₂CO₃. Background electrolytes : 0.5 or 0.15 mol L⁻¹ Na₂CO₃ + 2.10⁻³ mol L⁻¹ TTAB. Sample : 0.5 or 0.15 mol L⁻¹ Na₂CO₃ + 60 ppb lanthanide + 1.29.10⁻⁵ mol L⁻¹ DMF. 64.1 cm x 50 μm fused silica capillary, 6 kV voltage (negative), pressure 1.5 psi, U.V. detection of DMF : 214 nm, ICP-MS detection of the lanthanides.

For La, we calculated that 3% of the total La concentration were present as $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, 62% as $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and 35% as $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ in this 0.5 mol L⁻¹ Na₂CO₃ background electrolyte. For Dy, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ was predominating while $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ complex represents only 2% of the total lanthanide concentration, which is within the uncertainty. Each peak. Indeed, in a given medium the electrophoretic mobilities depend only on the weighted average of the mobilities of these various aqueous species.

The electrophoretic mobility of a charged metal complex can be calculated from the Stokes-Einstein diffusion model :

$$\mu_{\text{ep},i}^0 = \frac{z_i e}{r_i 6\pi \eta} \quad (4.9)$$

where $\mu_{\text{ep},i}^0$ is the absolute mobility of an ion i , z_i its charge, r_i its hydrodynamic radius, $e = -1.602 \cdot 10^{-19}$ C and η the viscosity of the medium. This equation is valid at infinite dilution where the effects of ionic strength, ion pairing and other secondary interactions are negligible.

In a non ideal solution, the effective electrophoretic mobility of a species i at ionic strength I ($\mu_{\text{ep},i}^I$), is given by :

$$\mu_{\text{ep},i}^I = \mu_{\text{ep},i}^0 f \quad (4.10)$$

where f is a correction factor counting for the deviation from ideality. The effective mobility of a species i depends on parameters mainly influenced by the composition of the background electrolytes. The pH, the temperature (T) and the ionic strength (I) can alter the nature of the aqueous species, namely their charge and their hydrodynamic radius by change of the speciation. However, ion pairing may also affect the species properties, but without any modification of the stoichiometry of the central

aqueous complex. Secondary interactions complicate the estimation of the true values of z_i and r_i . $\mu_{i,ep}^I$ also depends on the dielectric constant (ϵ) and the viscosity of the medium : $\mu_{ep,i}^I = f(\epsilon, \eta, pH, I, T, z_i/r_i)$. The influence of the ionic strength on the correction factor f , is still under discussion, even for the concentrations ranging from 0.001 to 0.1 mol L⁻¹ which are commonly used in capillary electrophoresis. Moreover, the effect of the pressure applied during the separation is not negligible on the electrophoretic mobilities.

In given physico-chemical conditions, the relative mobilities of the various lanthanides are only dependent on the z_i/r_i ratios since all the other parameters (ϵ, η, pH, I, T) are fixed. From the speciation calculation, we observed that the most anionic species are slower than the least anionic ones in 0.5 mol L⁻¹ Na₂CO₃ background electrolyte (**FIG. 4.2**). However, the opposite tendency is rather expected from the calculated mean charge of the inner sphere aqueous species (**TAB. 4.1**). It suggests that either the hydrodynamic radius of Ln(CO₃)₄⁵⁻ is much bigger than that of Ln(CO₃)₃³⁻, or there could be a retardation effect which would be stronger for compounds with higher charge. In the presence of an electrolyte, the effective charge of the solute is less than its actual charge due to the screening effect of the electrolyte counter ions. The excess of oppositely charged ions in the solution can be seen as a diffuse ionic cloud at the Debye distance according to Debye and Hückel model. The Debye distance decreases with the increase of the ionic strength. The ionic cloud migrates in the opposite direction to that of the central ion. An extra viscous force is exerted on the central ion. The screening effect decreases with decreasing the ionic strength [00KOK]. For example, the mobilities of 3 sulfonic acids with different charge numbers (-4, -5 and -6) showed a quite similar mobility in background electrolytes for the ionic strength range 0.001 to 0.1 mol L⁻¹ [95FRI/REI]. However, we used much higher ionic strengths : the Debye distance was about the distance to the second hydration layer in our experimental conditions [07VIT/PHR], and the Debye-Hückel model is a too rough approximation. The counter ions are not far from the second layer, consistently with the need of introducing an ion pair term in the SIT formula. The value of the corresponding empirical SIT parameter ($\epsilon_{i,j}$) is strongly correlated to the charge of the complex, excepted for complexes of charges -5 (or more negative) [07VIT/PHR]. Such anomalies has been proposed to evidence ion pairing [89RIG, 92GRE/FUG]. Furthermore, ion pairing is a kind of weak complex, which can be modelled with ion pair terms in activity coefficients, or equivalently with complexing constants [89RIG, 79PIT]. This illustrates that different experimental techniques can show different effective aqueous speciations. The electrophoretic mobilities again suggest that Ln(CO₃)₄⁵⁻ is stabilised by ion pairing and the -5 charge of the inner sphere of the complex is partially neutralised by ion pairing. This stabilisation would increase the hydrodynamic radius of the carbonate complexes and their mobility would decrease. This observation is consistent with the anomaly observed for the activity coefficients of NpO₂(CO₃)₃⁵⁻ and UO₂(CO₃)₃⁵⁻ penta anions.

In the 0.15 mol L⁻¹ Na₂CO₃ background electrolyte the expected trend is followed, since the mean inner sphere charge of La is expected to be smaller than that of Dy (**TAB. 4.1**), and the electrophoretic mobility of the former is smaller than that of the latter (**FIG. 4.2**). Indeed, we calculated that in the 0.15 mol L⁻¹ Na₂CO₃ solution about 21% of La were present as Ln(CO₃)₂⁻, about 76% as

$\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and about 3% as $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$. For Dy, the limiting $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex is partially dissociated : 92% $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and 8% $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$. This mobility trend confirms that only the $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ penta anions are stabilised by ion pairs. Moreover these solutions are 3 times less concentrated in alkali metal, which is unfavorable to ion pairing.

4.3.2 Electrophoretic mobilities of the lanthanides in Li^+ , K^+ and Cs^+ background electrolytes

Similar separations were carried out in potassium and caesium solutions. To compare the lanthanide behaviours in lithium media, we used diluted solutions since the solubility of Li_2CO_3 in water is about 0.15 mol L^{-1} . The electrophoretic mobilities as a function of the atomic numbers of the lanthanides were superimposed with those obtained in Na_2CO_3 background electrolytes (**FIG. 4.3**). They are represented by S-shaped curves whatever the counter ion. Decreasing the ionic strength of the background electrolyte, the electrophoretic mobilities increase. The initial plateau, observed in 0.5 mol L^{-1} solutions, converts into a slight increase of the mobilities for the lightest lanthanides. Varying the ionic strength of the background electrolytes, the mobilities in given media keep the same order : the aqueous species are more mobile in caesium and potassium media compared to sodium and lithium media.

Varying the counter ion for a given carbonate concentration, the relative mobility of a lanthanide is only dependent on the ϵ , η and z_i/r_i ratio since all the other parameters (pH, I, T) are similar. The variations of ϵ , η would not be sufficient to explain the significant difference of mobility between Li^+/Na^+ and K^+/Cs^+ media, since the viscosity ratio in Na_2CO_3 and K_2CO_3 0.5 mol L^{-1} is about 0.9 [81GON/KES] whereas the mobilities ratio attains 0.75. However, data on viscosity and dielectric constant for such media are insufficient in the literature. Viscosity data are only available for Na_2CO_3 and K_2CO_3 [81GON/KES]. Moreover, spectroscopic measurements on Eu(III) have shown that a single spectrum was observed, whatever the counter ion, suggesting that the inner-sphere of the complexes are identical [07PHI]. The difference of electrophoretic mobility can be explained by ion pairing. Solvent-shared ion pairs or solvent-separated ion pairs are considered since contact ion pairs with the lanthanide central ion would have modified the emission spectra during the spectroscopic measurements and is subjected to electrostatic repulsion [06MAR/HEF]. Two studies reported the influence of the alkali metal counter ions on the mobilities of anions [91NIE, 99LI/FU]. Li *et al.* studied the effect of univalent cations (Li^+ , Na^+ and K^+) in borate buffers on the mobilities of benzoate, 2-naphtalenesulfonate and phtalate [99LI/FU]. Li^+ caused a greater decrease in the mobilities than Na^+ , than did K^+ . It is consistent with the trend noted by Neilen *et al.* for mobilities of aminobenzoate and p-toluenesulfonic acid in acetate buffer [91NIE]. In their study, the ion association constant increases from K^+ to Na^+ to Li^+ . Our observed trend is similar, moreover the behaviour of Cs^+ is equivalent to that of K^+ . The absolute ionic mobilities of these cations increase from Li^+ to Cs^+ ($\mu_{\text{ep,Li}^+}^0 = 4.02 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{ep,Na}^+}^0 = 5.21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{ep,K}^+}^0 = 7.18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $\mu_{\text{ep,Cs}^+}^0 = 7.83 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [03MAU/ZHE], showing that the radii of the hydrated ions increase from Cs^+ to Li^+ .

The ion pairs are strong enough to modify the charges and/or the hydrodynamic radii of the analysed species. This suggests that ion pairing is essentially stabilized by electrostatic interactions. The non-hydrated Li^+ cation is smaller than the non hydrated Cs^+ cation, thus the electrostatic interactions of non hydrated Li^+ cations with $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ is expected to be stronger than that of dehydrated Cs^+ . Conversely, the hydrated Li^+ cation is bigger than the hydrated Cs^+ cation, thus the electrostatic interactions of hydrated Li^+ cations with $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ is expected to be weaker than that of dehydrated Cs^+ . The experimental observations show that the Alk^+ cations are -at least partially- dehydrated when ion pairing with $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, because the ion association increases from Cs^+ to K^+ to Na^+ to Li^+ . Note that such an explanation assumes that the dehydration energy of aqueous hydrated alkali metal cations is not a dominant contribution of the ion pairing energy change.

4.3.3 Estimation of the stepwise formation constants K_3 and K_4

The experimental mobilities obtained in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Alk}_2\text{CO}_3$ solutions show two plateaus as a function of the atomic numbers of the lanthanides (Z_{Ln}) : one for La to Nd and the other one for Dy to Lu. This suggests that each plateau should correspond to the mobility of a unique aqueous complex, namely $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ for La to Nd and $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ for Dy to Lu. Unfortunately it is not consistent with the aqueous speciation we calculated from our solubility study. According to these calculations only about 35% of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ is predicted to be formed (TAB. 4.1). Nevertheless, we first tested the hypothesis of a unique species per plateau, and the progressive dissociation of the $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ complex with Z_{Ln} . The $\log_{10}K_{4,\text{Ln}}$ stepwise formation constant was modelled with a straight line :

$$\log_{10}K_{4,\text{Ln}} = mZ_{\text{Ln}} + p \quad (4.11)$$

$$K_{4,\text{Ln}} = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}]}{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}][\text{CO}_3^{2-}]} \quad (4.12)$$

This rough approximation appeared to be quite good with the following fitted parameters : $m=3.06$ and $p=-0.41$ corresponding to $\log_{10}K_{4,\text{La}}^{0,5\text{M Alk}_2\text{CO}_3}=2.6\pm1.5$ and $\log_{10}K_{4,\text{Lu}}^{0,5\text{M Alk}_2\text{CO}_3}=-2.7\pm1.5$. Unfortunately, $\log_{10}K_{4,\text{La}}^{0,5\text{M Alk}_2\text{CO}_3}=2.6\pm1.5$ is different from $\log_{10}K_{4,\text{La}}^{0,5\text{M Alk}_2\text{CO}_3}=0.0\pm1.0$ determined from our solubility measurements (TAB. 4.1). Conversely, we could not reproduce the experimental mobilities between the plateaus ($\text{Ln} = \text{Sm}$ to Tb) when fixing $\log_{10}K_{4,\text{La}}^{0,5\text{M Alk}_2\text{CO}_3}$ and $\log_{10}K_{4,\text{Dy}}^{0,5\text{M Alk}_2\text{CO}_3}$ to the experimental solubility values. For these reasons, this interpretation is rejected, it should rather be considered as a proof that each plateau does not correspond to the mobility of a unique aqueous complex. The solubility results actually indicate that $\log_{10}K_{4,\text{Ln}}$ cannot much vary on the first plateau (La to Nd).

In another interpretation, we assumed that all the complexes of same charge have the same mobility whatever the lanthanide ; and we forced the treatment of the CE data to be consistent with our solubility measurements. Using the calculated aqueous speciations for La and Dy (Table 4.1), the electrophoretic mobilities of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ and $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ were determined from the mobilities on the plateaus in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Alk}_2\text{CO}_3$ media. We neglected $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ since its contribution was within

the uncertainty. We deduced the ratios $r = [\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}]/[\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}]$ by modelling the experimental electrophoretic mobilities as the weighted mean of the mobilities of the plateaus. We finally calculated $\log_{10}K_{4,\text{Ln}} = \log_{10}r - \log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]$. Similar calculations were performed in $0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Alk}_2\text{CO}_3$ solutions where $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ has been neglected, and the values of $\log_{10}K_{3,\text{Ln}}$ were obtained (Table 4.2). The CEICP- MS results give a better picture of the variations across the lanthanide series, since it provides results for nearly all the lanthanides (Figure 4.4). The variation across the series is significantly larger than the uncertainties estimated from the experimental errors. It should be noted that the $\log_{10}K_{3,\text{Ln}}$ and $\log_{10}K_{4,\text{Ln}}$ are determined from $\log_{10}K_{3,\text{La}}$, $\log_{10}K_{3,\text{Dy}}$ and $\log_{10}K_{4,\text{La}}$ to which a 0.4 uncertainty has been assigned ; then, propagating this uncertainty, which would correspond to systematic errors, would give a much larger error on the constants (not represented), but that would be the same for each lanthanide. Thus the relative variations of $\log_{10}K_{3,\text{Ln}}$ and $\log_{10}K_{4,\text{Ln}}$ seem meaningful. $\log_{10}K_{4,\text{Ln}}^{0,5\text{M Alk}_2\text{CO}_3}$ decreases from Sm to Tb, no evidence of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ was found for the heavier lanthanides, since their mobilities are on the second plateau. $\log_{10}K_{3,\text{Ln}}^{0,15\text{M Alk}_2\text{CO}_3}$ values smoothly increase from 1.4 ± 0.2 to 2.10 ± 0.2 from La to Lu. Both solubility and CE-ICP-MS techniques give consistent complexation constants within the uncertainties (open and solid squares Figure 4.4). There is a fair agreement between all the $\log_{10}K_3$ published data, but not between $\log_{10}K_4$ published data, which are scattered even after the extrapolation to $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Alk}_2\text{CO}_3$ medium (Figure 4.4, data from Refs. [89CHA/RAO, 91RAO/CHA, 66FAU/FRO]). Our data are in agreement with those determined using solubility measurements performed on Ln(III) with the same methodology as our [96RAO/RAI, 05VER/VITb, 83FER/GRE] (solid lozenges Figure 4.4). However, only a few data are available and the uncertainties for a same element is sometimes more important than the scattering observed for our measurements on various lanthanides, due to the ionic strength corrections.

TAB. 4.2 – Aqueous speciations of all the Ln(III) calculated from the experimental electrophoretic mobilities and the calculated aqueous speciation of La(III) and Dy(III) (TAB. 4.1).

[Alk ₂ CO ₃]	Ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
0.15 M	%Ln(CO ₃) ₂ ⁻	23	21	19	18	16	14	10	8	6	5	5	5
	%Ln(CO ₃) ₃ ³⁻	77	79	81	82	84	86	90	92	94	95	95	95
0.50 M	%Ln(CO ₃) ₃ ³⁻	63	63	63	70	77	82	96	100	100	100	100	100
	%Ln(CO ₃) ₄ ⁵⁻	37	37	37	30	23	18	4	100	100	100	100	100

The CE-ICP-MS measurements show that Dy is the first lanthanide that does not form $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ at this ionic strength. This difference can originate from the electrophoresis separation itself since the aqueous species are analysed under pressure and high voltage. They are submitted to complexation, retardation and relaxation effects that can destabilize the complexes.

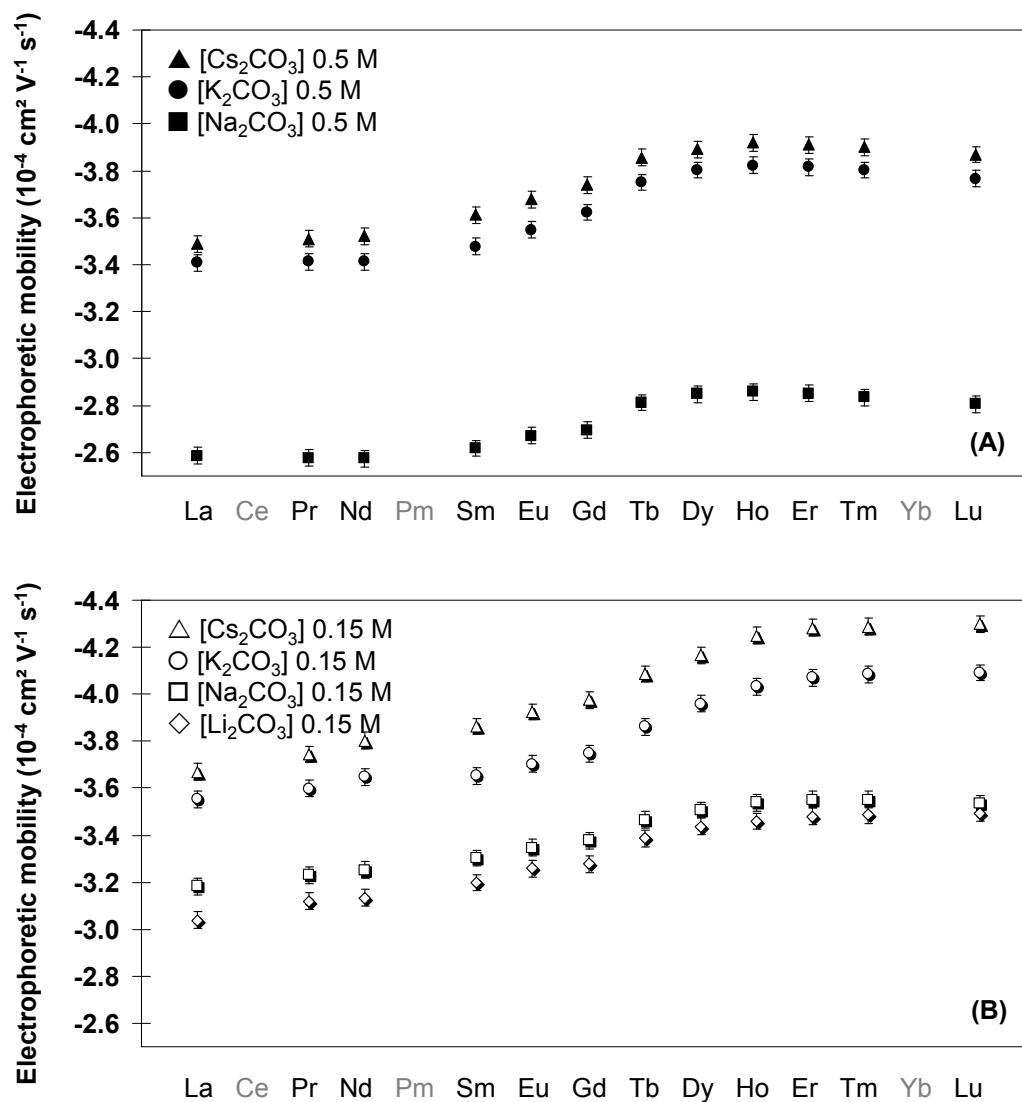


FIG. 4.3 – Effective electrophoretic mobilities of carbonate complexes for 12 lanthanides in 0.5 (A) and 0.15 (B) mol L⁻¹ Alk₂CO₃. Background electrolytes : 0.5 mol L⁻¹ or 0.15 mol L⁻¹ Alk₂CO₃ + 2.10⁻³ mol L⁻¹ TTAB. Sample : 0.5 or 0.15 mol L⁻¹ Alk₂CO₃ + 60 ppb lanthanide + 1.29.10⁻⁵ mol L⁻¹ DMF. 64.1 cm x 50 μm fused silica capillary, 6 kV voltage (negative), pressure 1.5 psi, U.V. detection of DMF : 214 nm, ICP-MS detection of the lanthanides.

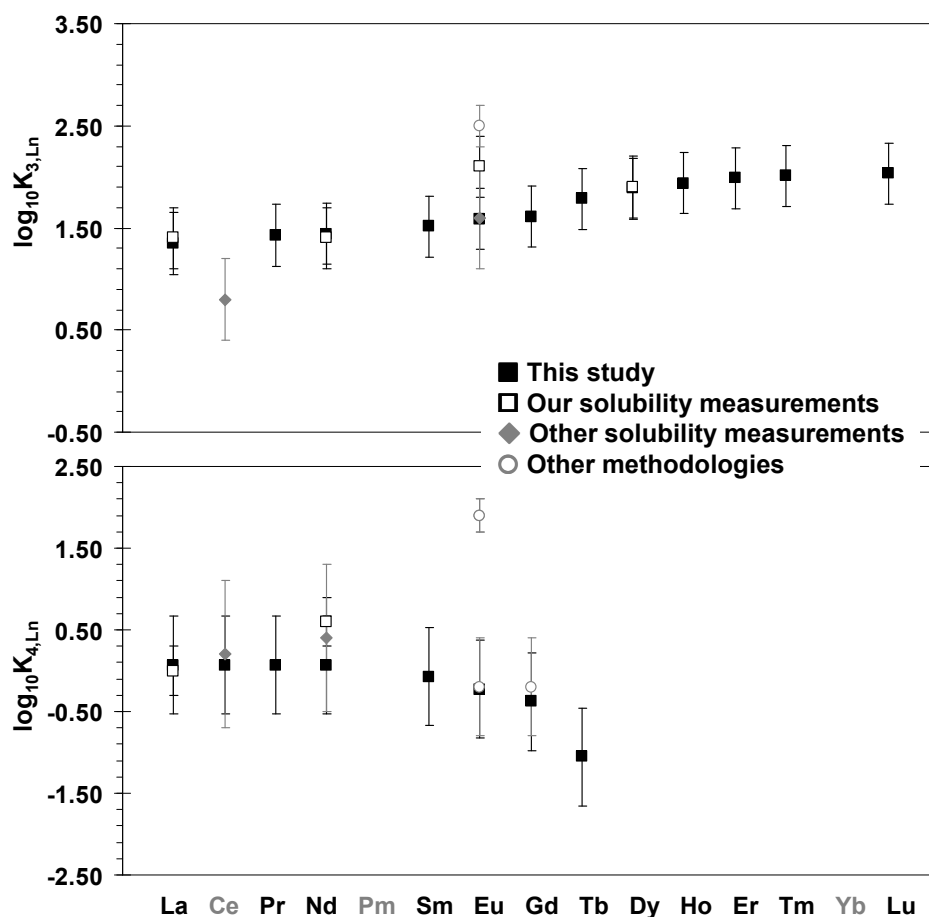


FIG. 4.4 – Variation of the stepwise formation constants of carbonate complexes estimated from our CE-ICP-MS study : $\log_{10}K_3$ and $\log_{10}K_4$ (solid squares). The complexing constants of La, Nd, Eu and Dy -corrected for ionic strength- from a companion solubility study [07PHI/VERa] that were used for the interpretation of the CE-ICP-MS data (**FIG. 4.3**), are superimposed (open squares). The other published data o, Ln(III) obtained by solubility (solid lozenges), by spectroscopic measurements or extraction (open circles) are also superimposed for comparison.)

4.4 Conclusion

The variation of stoichiometries for the carbonate limiting complexes within the 4f block elements were confirmed by our electrophoretic mobility measurements in concentrated Alk_2CO_3 solutions. Dy is the first lanthanide that does not form $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ in up to 0.5 mol L^{-1} Alk_2CO_3 solutions, whatever the counter ion. However, the counter ion is not able to modify the stoichiometry of the central complex nor the inner-sphere of the complexes, since the same profiles are observed whatever the alkali metal. The alkali metals form ion pairs which modified the electrophoretic mobility of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ and the ion association increases from Cs^+ to K^+ to Na^+ to Li^+ .

4.5 Acknowledgements

We are grateful to P. Hemet from CEA/DAM/DIF/DASE for his technical help and his fruitful experimental advices concerning ICP-SFMS.

Chapitre 5

Etude SLRT de Eu(III) en solution carbonate concentrée

5.1 Introduction

Les mesures de solubilité nous ont permis de mettre en évidence l'influence du rayon ionique des Ln(III) sur la stœchiométrie du complexe limite. Elles ont suggéré que la différence de stœchiométrie proposée pour Eu(III) ($\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ en milieu Na^+ [05VER/VITb] ou $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ en milieu K^+ [66FAU/FRO]) pouvait s'expliquer par le fait que l'équilibre ne semblait pas atteint en milieu K^+ . Les mesures d'électrophorèse capillaire ont confirmé que la variation de l'alcalin ne permettait pas de modifier la stœchiométrie du complexe limite. L'influence du contre-ion sur la stabilité de la sphère interne de coordination des complexes carbonate limite de Eu(III) est étudiée par spectroscopie laser résolue en temps (SLRT) dans ce chapitre.

En cas de changement de stœchiométrie du complexe limite avec le contre-ion en solution, les spectres de fluorescence de Eu(III) devraient être modifiés. L'influence de trois alcalins a été étudiée : Na^+ , K^+ et Cs^+ ainsi que deux anions ClO_4^- et Cl^- . En effet, KClO_4 est peu soluble, et des concentrations telles que $[\text{K}^+]=3 \text{ mol.L}^{-1}$ ne sont pas accessibles avec ce sel. Les sels AlcCl sont donc utilisés. ClO_4^- et Cl^- sont connus pour ne pas complexer, ou complexer très faiblement les Ln(III) [98KIM/KAT]. Li^+ n'a pas été étudié pour des raisons de solubilité ($[\text{Li}_2\text{CO}_3]_{\text{max}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans de telles solutions, le complexe limite pourrait être dissocié.

5.2 Partie expérimentale

5.2.1 Réactifs

Les expériences sont menées à température ambiante ($T=22\pm1^\circ\text{C}$). Les solutions sont préparées à partir d'eau déionisée (Alpha-Q, $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Deux solutions de concentration $[\text{Eu(III)}]=10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont préparées par dissolution de Eu_2O_3 (Johnson Matthey $\geq 99,99\%$) dans HCl et HClO_4 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les solutions de carbonate d'alcalin sont préparées par pesées, à partir de Na_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99,9\%$), K_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99,9\%$) et Cs_2CO_3 (Aldrich $\geq 99,95\%$) utilisées sans purification supplémentaire. La force ionique des solutions est ajustée par NaClO_4 (VWR, Normapur $\geq 99,0\%$), NaCl (Acros $\geq 99,8\%$), KCl (VWR, Normapur $\geq 99,5\%$) ou CsCl (Merck, suprapur). Les échantillons sont préparés par mélange de deux solutions : (1) une solution contenant uniquement le sel de fond (NaClO_4 ou AlcCl $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et (2) une solution Alc_2CO_3 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dont la concentration en alcalin a été ajustée par NaClO_4 ou AlcCl ($[\text{Alc}^+]=3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Ces dernières sont dosées préalablement par HCl $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Merck, Titrisol) pour en déterminer la concentration en CO_3^{2-} exacte. Enfin, quelques μL de la solution mère de Eu(III) de concentration adaptée sont ajoutés directement dans les cuves en quartz.

5.2.2 Modes opératoires

La concentration en Eu(III) des divers échantillons est maintenue sous la limite de solubilité attendue. Les mesures de solubilité de $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont montré qu'une concentration en Eu(III) égale à $2\cdot 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ permet de s'affranchir de toute précipitation, au moins en milieu sodium. Il semble que plus l'alcalin est lourd, plus la solubilité est importante [66FAU/FRO, 05VER/VITb]. Ainsi toute précipitation devrait être évitée. Par ailleurs, les échantillons sont fraîchement préparés (quelques minutes avant leur analyse), ce qui diminue les risques de précipitation, dont la cinétique est lente.

Quatre milieux ont été étudiés : NaClO_4 , NaCl , KCl et CsCl . Dans chacun de ces milieux, sept concentrations en carbonate ont été utilisées : $0,001$; $0,003$; $0,01$; $0,03$; $0,1$; $0,3$ et $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. D'autres solutions, dans lesquelles aucun sel de fond n'est ajouté pour obtenir la concentration maximum en CO_3^{2-} , sont examinées afin de vérifier que, pour des solutions plus concentrées en carbonate, le spectre de fluorescence ne change pas, et donc que le complexe obtenu dans des solutions à $[\text{CO}_3^{2-}]=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est bien le complexe limite. Cinq solutions plus concentrées en carbonates ont été étudiées : $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=2,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{CO}_3]=2,5$ et $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cs}_2\text{CO}_3]=2,5$ et $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le domaine de concentration en carbonate étudié est ainsi plus étendu que celui utilisé pour les mesures de solubilité, qui s'étendait de $0,01$ à $1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans le cas des complexes carbonate de Eu(III) , les temps de vie de fluorescence des différents complexes sont proches. L'utilisation de la résolution temporelle, ne permet pas d'isoler la contribu-

tion de chacun des complexes en solution. Les paramètres d'acquisition (délai, D, et largeur de porte, L) ont été choisis afin de mesurer la plus grande partie de la fluorescence émise par les complexes aqueux. D a été fixé à 10 μ s et L à 1200 μ s. Les temps de vie de fluorescence n'ont pas été mesurés car la concentration en Eu(III) dans les différents échantillons est trop faible pour obtenir des spectres avec une résolution suffisante et des temps d'analyses acceptables.

Une incertitude de 5% est attribuée à l'intensité de fluorescence. Elle est principalement due à aux fluctuations de l'énergie du laser et aux diverses incertitudes expérimentales (volume des micropipettes, incertitude sur les pesées, possible hydratation des sels de Alc_2CO_3 ou des sels de fond qui peuvent être hygroscopiques).

5.2.3 Décomposition spectrale

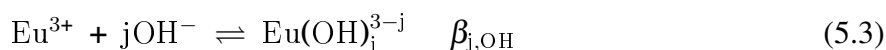
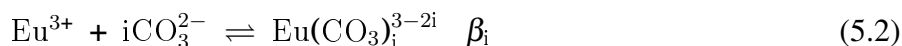
En spectrométrie d'absorption ou d'émission, une bande correspond à l'énergie d'une transition entre deux niveaux électroniques. Les effets Doppler (décalage entre la fréquence de l'onde émise et de l'onde reçue lorsque les ions sont en mouvement) et collisionnel suffisent à rendre compte de la largeur expérimentale des bandes. Le premier effet est modélisé par une fonction gaussienne et le second par une fonction lorentzienne. Ainsi, la bande hypersensible $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ du spectre du complexe limite obtenu dans chacun des quatre milieux (Alc_2CO_3 1 mol.L $^{-1}$ /NaClO $_4$ ou AlcCl 1 mol.L $^{-1}$) est décomposée en cinq contributions gaussienne-lorentzienne :

$$F = (1 - p) \frac{A e^{\left(\frac{-2(\lambda - \lambda_c)^2}{w^2}\right)}}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}}} + p \frac{A w}{2\pi(\lambda - \lambda_c + w^2)} \quad (5.1)$$

centrées sur les longueurs d'onde suivantes : 605,0 nm, 611,9 nm, 614,5 nm, 616,2 nm et 618,5 nm, avec p est la fraction de caractère lorentzien, A l'aire, w la largeur à mi-hauteur et λ_c le barycentre de la raie. Seuls les spectres des complexes limite ont été décomposés puisque la seule espèce qui peut être isolée en solution est $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Ne connaissant pas précisément le spectre du $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$, qui n'a pu être isolé en solution, il est difficile de déterminer K_3 par décomposition spectrale sans introduire une grande incertitude. K_3 est donc calculé à partir de la variation de l'intensité de fluorescence à quatre longueurs d'onde (611,9 nm, 614,5 nm, 616,2 nm et 618,5 nm), ce qui limite le nombre de paramètres à ajuster (EQ. 5.5).

5.2.4 Traitement des données

D'après les résultats des mesures de solubilité, les complexes potentiellement stables dans ces conditions sont $\text{Eu}(\text{CO}_3)_i^{3-2i-}$ pour $i \leq 3$ et $\text{Eu}(\text{OH})_j^{3-j}$ pour $j \leq 3$. Les réactions de formation des complexes carbonate et hydroxyde sont :



Ainsi, l'intensité de fluorescence s'écrit :

$$F_{\lambda} = \sum_{i,j} (F_{\lambda,i} [\text{Eu}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}] + F_{\lambda,j} [\text{Eu}(\text{OH})_j^{3-j}]) \quad (5.4)$$

L'analyse de sensibilité a montré que deux complexes suffisaient à expliquer l'ensemble des points expérimentaux (Figure 5.5). Les mesures de solubilité ayant montré un début de dissociation de complexe limite pour les solutions les plus diluées en carbonate, les deux complexes choisis sont : $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$. L'intensité globale de fluorescence à une longueur d'onde donnée (**EQ. 5.4**) se simplifie :

$$\frac{F_{\lambda}}{[\text{Eu}]_T} = \frac{F_{\lambda,2} + K_3 [\text{CO}_3^{2-}] F_{\lambda,3}}{1 + K_3 [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (5.5)$$

où $[\text{Eu}]_T$ est la concentration totale en Eu, $F_{\lambda,2}$ et $F_{\lambda,3}$ correspondent aux intensités de fluorescence molaires de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ respectivement. Cette équation est utilisée simultanément pour quatre bandes de fluorescence déterminées par décomposition des spectres des complexes limite : *i.e.* les bandes centrées sur 611,9 nm, 614,5 nm, 616,2 nm et 618,5 nm. Les intensités de fluorescence $F_{\lambda,2}$ et $F_{\lambda,3}$ sont elles-aussi ajustées. L'ajustement multiparamétrique permettant de déterminer la valeur de K_3 est réalisé à l'aide du logiciel OriginPro.

5.3 Résultats

5.3.1 Spectres de fluorescence

Une série de spectres de Eu est enregistrée dans chacun des quatre milieux étudiés. La concentration en carbonate varie entre 0,001 et 1 mol.L⁻¹ et celle en sel de fond entre 1 et 2,998 mol.L⁻¹. Pour chaque $[\text{CO}_3^{2-}]$, les spectres acquis dans les différents électrolytes sont superposés (**FIG. 5.1**). L'allure de tous les spectres est identique : ils présentent deux bandes majoritaires centrées sur 592,2 et 615,5 nm, et deux bandes minoritaires centrées sur 579,0 et 650,0 nm comme attendu. La bande à 579,0 nm est plus marquée pour les trois échantillons les plus dilués en carbonate ($[\text{CO}_3^{2-}] \leq 0,01$ mol.L⁻¹), suggérant un environnement autour de Eu moins centrosymétrique que dans les solutions plus concentrées. L'intensité de fluorescence augmente avec la concentration en carbonate pour devenir constante lorsque la concentration en carbonate dans les solutions atteint 0,3 mol.L⁻¹, suggérant la prédominance d'une unique espèce de Eu(III) pour $[\text{CO}_3^{2-}] > 0,3$ mol.L⁻¹. Ces spectres seront donc attribués au complexe limite $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Puisque pour les concentrations en carbonate plus faibles l'intensité de fluorescence diminue fortement, une autre espèce (au moins) est présente en solution. L'intensité de fluorescence de celle-ci est, vraisemblablement, plus faible que celle du complexe limite à ces longueurs d'onde. Au-delà de $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,003$ mol.L⁻¹, les spectres se superposent quel que soit l'alcalin, aux incertitudes expérimentales près (sauf en milieu NaClO_4 pour lequel il faut attendre $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,01$ mol.L⁻¹). Le fait que les spectres soient légèrement différents lorsque $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,001$ mol.L⁻¹ est peu étonnant puisqu'à cette concentration, les échantillons sont plus sensibles à la pénétration du CO_2 de l'air, à l'hydrolyse ou à la précipitation. Il n'y a pas de différence

marquée entre les spectres acquis en milieux NaClO_4 et NaCl , ce qui confirme l'absence de formation de complexes Eu(III)-Cl ou Eu(III)-ClO_4^- , au moins dans nos conditions expérimentales. Une légère différence semble apparaître en fonction du contre-ion : un épaulement situé à l'intérieur de la bande hypersensible est plus ou moins marqué vers 611,9 nm. Cette bande a donc été observée plus finement entre 605 et 625 nm.

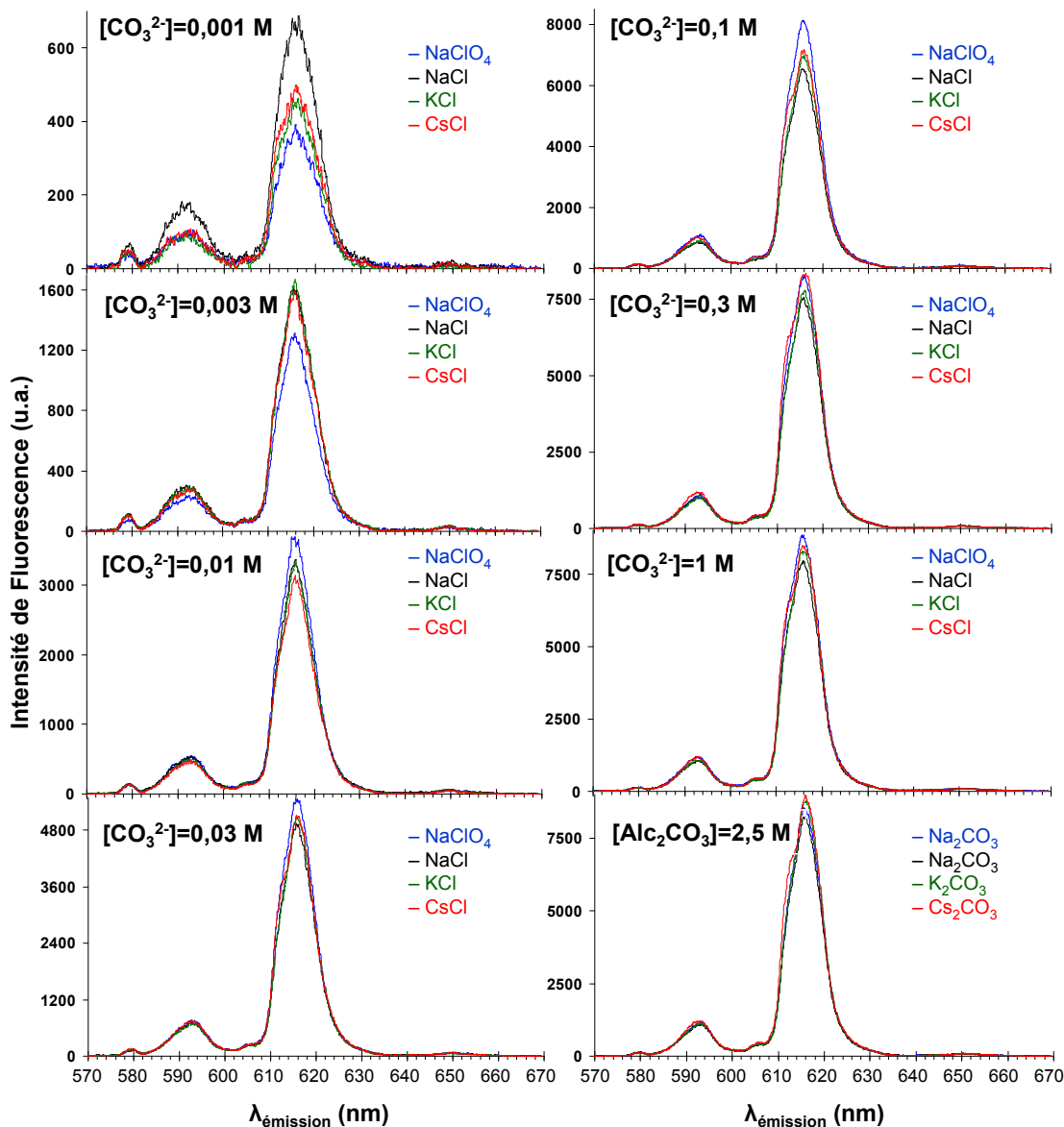


FIG. 5.1 – Spectres SLRT de Eu en milieu carbonate avec différents électrolytes.

Entre 605 à 625 nm, les mêmes conclusions peuvent être faites sur la superposition des spectres. L'épaulement à 611,9 nm semble être plus marqué en milieu CsCl . Il pourrait être attribué à des changements de symétrie de la sphère interne de coordination, peut-être engendrés par des interactions électrostatiques en deuxième sphère de coordination avec les ions Cs^+ (FIG. 5.2).

Dans des solutions plus concentrées en carbonate, $[\text{K}_2\text{CO}_3] = [\text{Cs}_2\text{CO}_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$, l'évolution des spectres n'est pas identique (FIG. 5.3). L'intensité de fluorescence de Eu(III) en milieu $\text{K}_2\text{CO}_3 = 6 \text{ mol.L}^{-1}$ a diminué par rapport à l'échantillon $[\text{K}_2\text{CO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. De plus, l'épaulement à 611,9 nm disparaît pour laisser place à un pic plus symétrique. Au contraire, en milieu

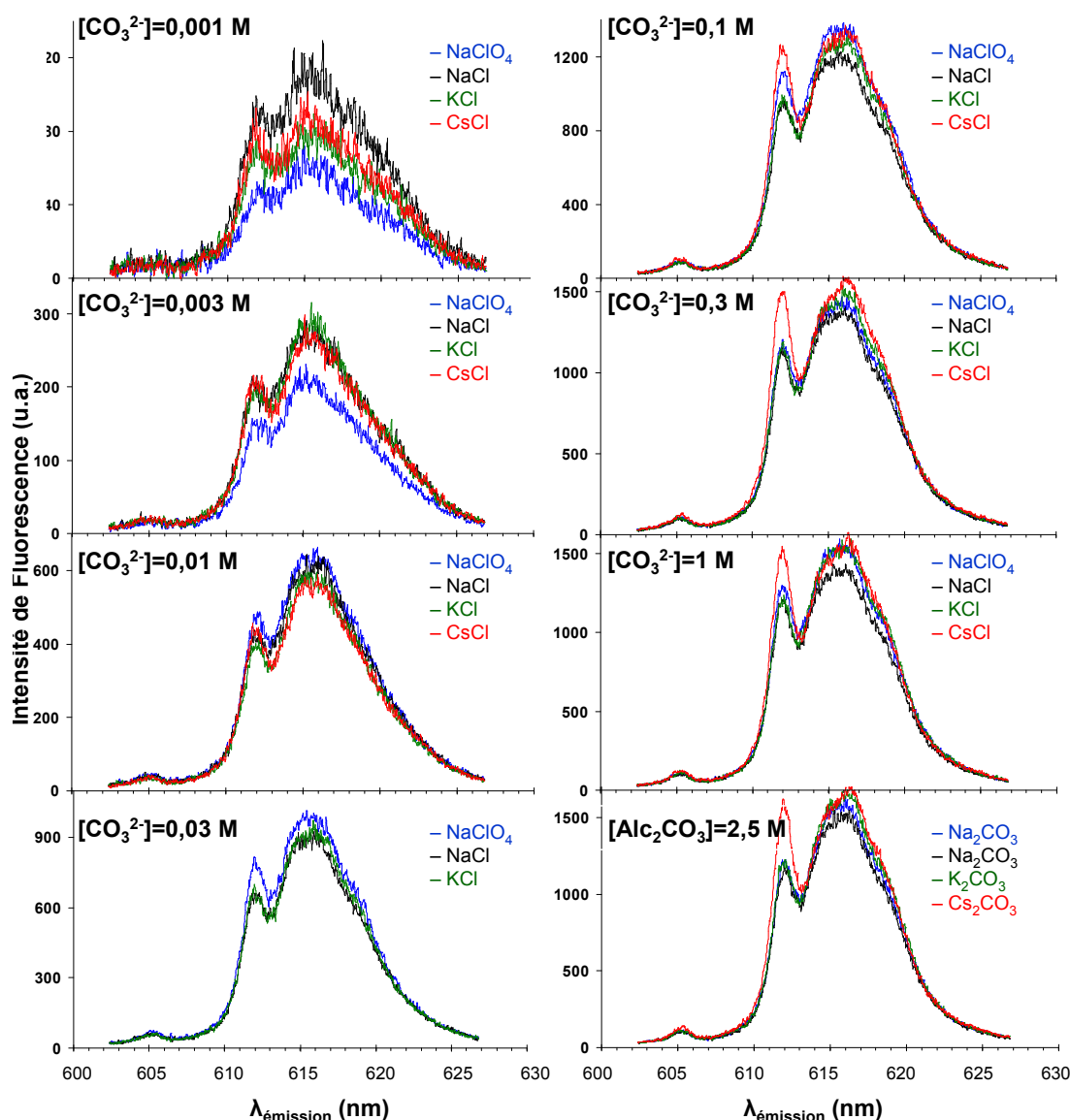


FIG. 5.2 – Bande hypersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu en milieu carbonate avec différents électrolytes.

$\text{Cs}_2\text{CO}_3 = 6 \text{ mol.L}^{-1}$ l'intensité de fluorescence a augmenté de 10% par rapport à l'échantillon $[\text{Cs}_2\text{CO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, et l'épaule reste bien visible. La viscosité de la solution augmente avec la concentration en carbonate, ce qui pourrait expliquer des variations des d'absorption molaires et des rendements quantiques de fluorescence de Eu(III). De plus, les propriétés de solvation sont nécessairement affectées en milieu concentré, ce qui pourrait impliquer une modification de la première sphère de coordination, par exemple un changement de denticité des ligands carbonate, une variation de l'hydratation...

5.3.2 Spectres du complexe limite

Les spectres du complexe limite ont été enregistrés dans les solutions $[\text{Alc}_2\text{CO}_3] 1 \text{ mol.L}^{-1} / [\text{AlcCl}]$ ou $[\text{NaClO}_4] 1 \text{ mol.L}^{-1} / [\text{Eu}] 2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Ils ont été décomposés en quatre contribu-

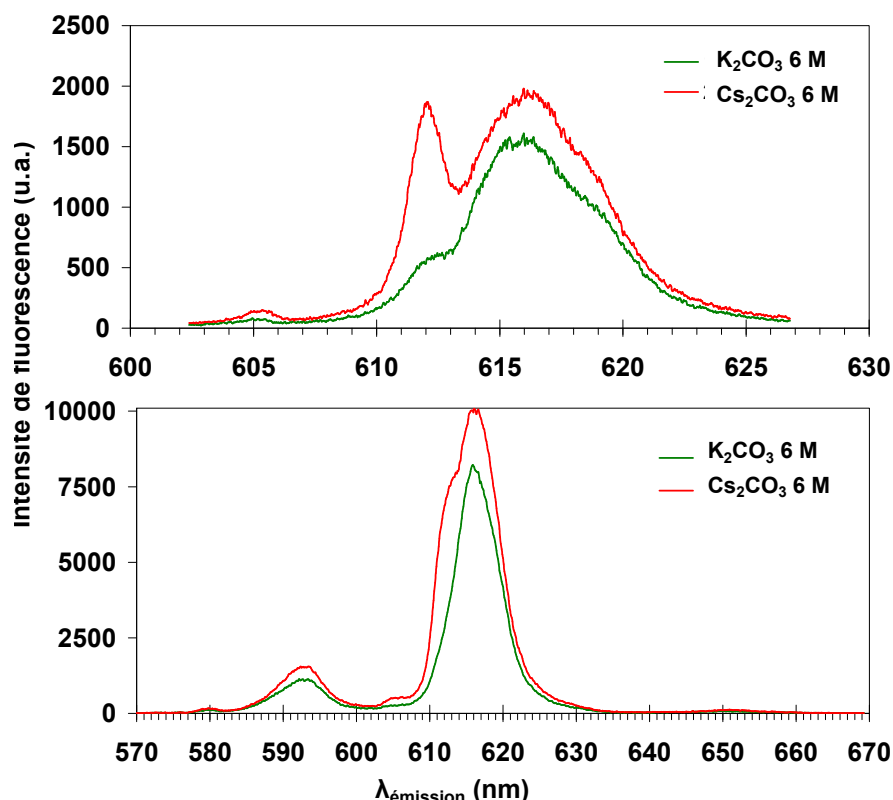


FIG. 5.3 – Spectres SLRT de Eu en milieu $[K_2CO_3]$ et $[Cs_2CO_3]$ 6 mol.L⁻¹.

tions. Ceci met bien en évidence la contribution de l'épaule à 611,9 nm sur l'aire du pic centré vers 615,5 nm (FIG. 5.4). L'intensité expérimentale est donnée par la courbe rouge et l'intensité modélisée par la courbe noire. Dans les milieux $NaClO_4$, $NaCl$ et KCl , les contributions des quatre bandes au pic global sont sensiblement identiques. En milieu $CsCl$, l'amplitude relative des pics centrés sur 611,9 et 616,2 nm est plus importante que dans les trois autres milieux. L'éclatement de la bande hypersensible en plusieurs bandes d'émission est dû à des levées de dégénérescence du niveau 7F_2 par le champ de ligands. Au plus, cinq sous-niveaux peuvent apparaître. Il est difficile d'attribuer les différentes bandes obtenues par décomposition spectrale à des transitions spectroscopiques. Néanmoins, la bande à 611,9 nm se distingue bien des autres contributions et pourrait correspondre à une transition particulière. Les variations du champ de ligands en fonction du contre-ion pourraient expliquer les différences observées. Des paires d'ions similaires seraient formées en milieux $NaClO_4$, $NaCl$ et KCl et une paire d'ion de nature différente en milieu $CsCl$. La taille de l'ion nu augmente dans la série des alcalins : $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$, comme ils ont la même charge, leur interaction électrostatique avec l'eau diminue dans la série. Le nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination a tendance à diminuer jusqu'à pratiquement 0 pour Cs^+ , qui est ainsi le plus petit ion hydraté de la série. Inversement, retirer des molécules d'eau de la première sphère de coordination de Li^+ , pour former des paires d'ions, est coûteux en énergie. Ainsi K^+ et Cs^+ sont dits destructurants ("structure-breakers") et Li^+ et Na^+ structurants ("structure-makers") [03MAU/ZHE]. Les variations de champ de ligands devraient donc être similaires en milieux $CsCl$ et KCl . Or, le comportement de Eu en présence de K^+ et Cs^+ semble différent, les champs de ligands sont peut-être différents dans ces deux milieux. La combinaison de plusieurs effets (viscosité, champ de ligands...) peut aussi expliquer

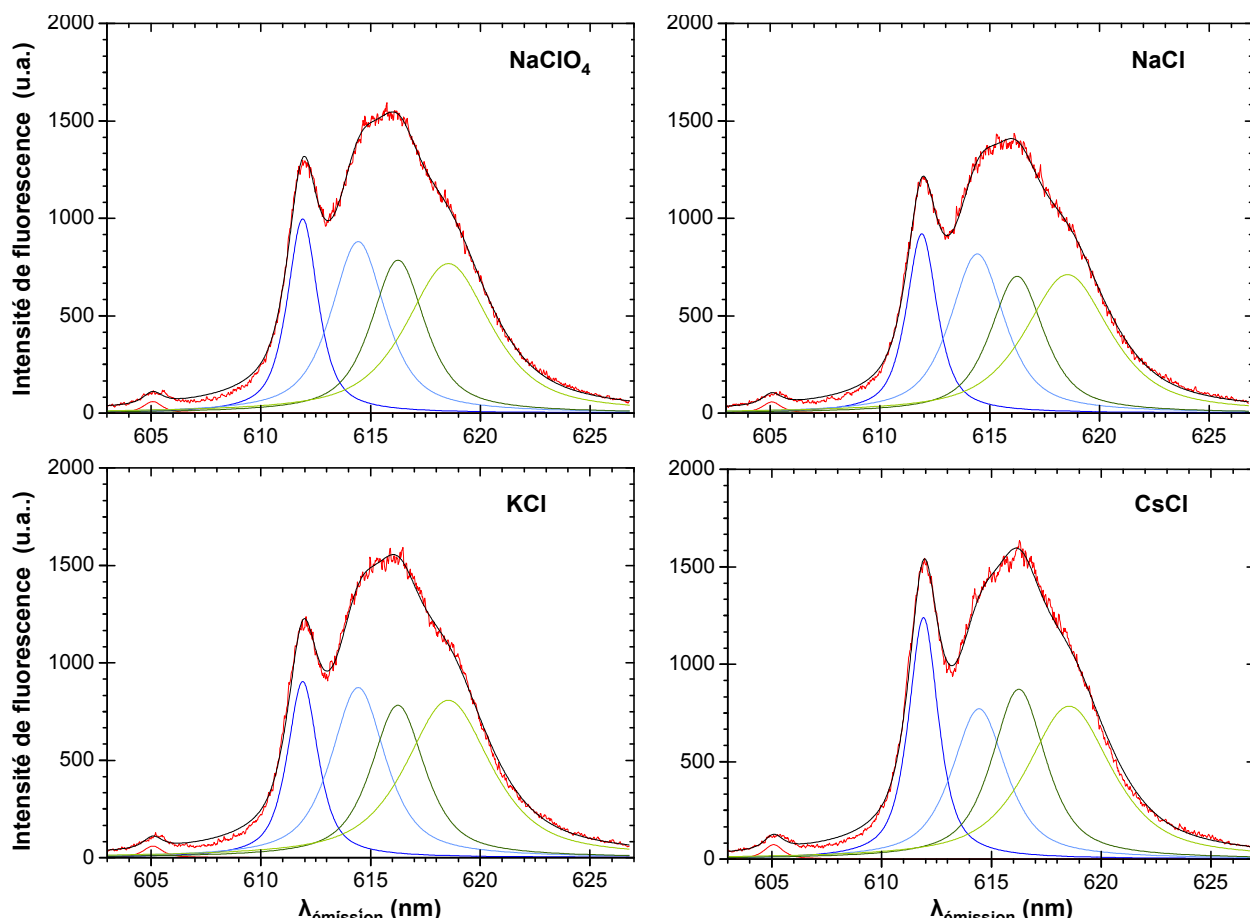
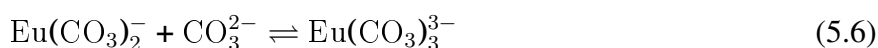


FIG. 5.4 – Décomposition spectrale du complexe limite dans chacun des quatre milieux d'étude par cinq bandes centrées sur 605,1, 611,9, 614,5, 616,2 et 618,5 nm.

cette différence de comportement.

5.3.3 Détermination de la constante partielle de formation du complexe limite

La constante partielle de formation de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ correspondant à l'équilibre :



a été déterminée dans chacun des quatre milieux, en ajustant la courbe théorique aux points expérimentaux (**EQ. 5.5**) pour la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission de chacun des quatre pics issus de la décomposition des spectres du complexe limite (**FIG. 5.5**). L'intensité de fluorescence des quatre pics augmente de façon monotone avec $\log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]$ pour atteindre un plateau vers $\log_{10}[\text{CO}_3^{2-}] = -0,5$. Les intensités expérimentales correspondant aux acquisitions réalisées dans les solutions $[\text{Alc}_2\text{CO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ont été superposées (en couleur claire) afin de montrer la persistance du plateau, mais non pris en compte dans l'ajustement. En effet, dans de telles conditions, la force ionique et la viscosité des solutions sont plus importantes, ce qui peut entraîner des modifications spectrales.

Les valeurs de $\log_{10}K_3$ obtenues dans chacun des milieux sont les suivantes :

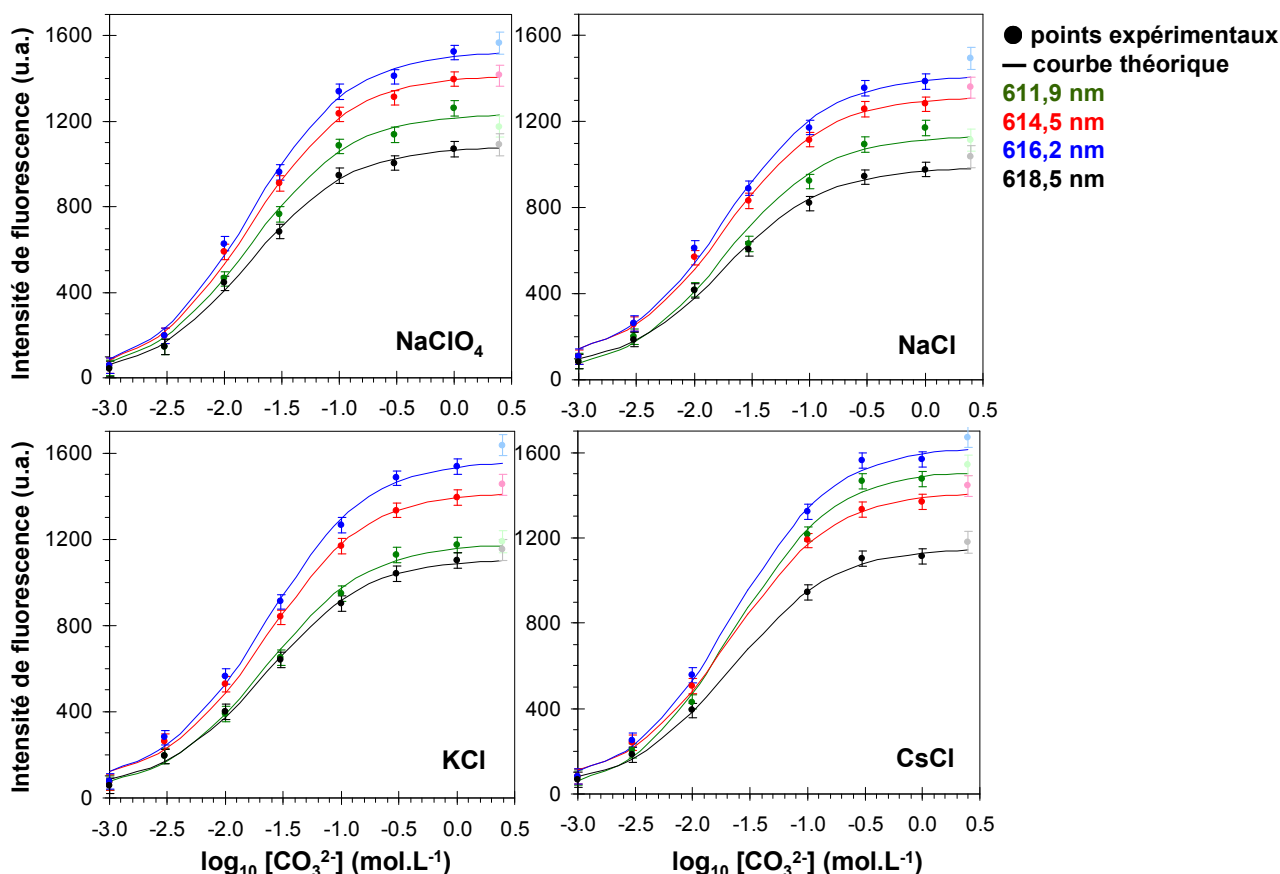


FIG. 5.5 – Modélisation des intensités de fluorescence à quatre longueurs d’onde d’émissions pour déterminer la valeur de la constante apparente K_3 .

- $\log_{10} K_3^{\text{NaClO}_4 \text{ 3M}} = 1,8 \pm 0,1$,
- $\log_{10} K_3^{\text{NaCl 3M}} = 1,7 \pm 0,1$,
- $\log_{10} K_3^{\text{KCl 3M}} = 1,7 \pm 0,1$ et
- $\log_{10} K_3^{\text{CsCl 3M}} = 1,7 \pm 0,1$.

Aucune différence significative n’est observée, ce qui suggère que la proportion des différentes espèces aqueuses est identique dans les quatre milieux. Ces constantes ont été extrapolées à force ionique nulle en utilisant la TIS (EQ. 5.7, TAB. 5.1) :

$$\log_{10} K_3^0 = \log_{10} K_3 - \log_{10} p - 4D + \underbrace{(\epsilon_{\text{Alc}^+, \text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}} - \epsilon_{\text{Alc}^+, \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-} - \epsilon_{\text{Alc}^+, \text{CO}_3^{2-}})}_{\Delta\epsilon} \{ \text{Alc} \} \quad (5.7)$$

Les valeurs de $\log_{10} K_3^{\text{AlcCl 3M}}$ et $\log_{10} K_3^{\text{NaClO}_4 \text{ 3M}}$ sont identiques aux incertitudes près. Les corrections de force ionique sont donc les mêmes dans les quatre milieux. En milieu NaCl et NaClO₄ les ϵ sont connus et identiques dans ce cas ($\Delta\epsilon = 0,18 \pm 0,08$). La valeur de $\log_{10} K_3^0$ a donc été extrapolée dans ces deux milieux :

- $\log_{10} K_3^{\text{NaClO}_4 \text{ 0M}} = 0,7 \pm 0,3$,
- $\log_{10} K_3^{\text{NaCl 0M}} = 0,6 \pm 0,3$.

Nous disposons des valeurs de $\log_{10} p$ et D en milieu KCl et CsCl, mais $\epsilon_{\text{Alc}^+, \text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}}$ et $\epsilon_{\text{Alc}^+, \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-}$ ont été obtenus par des corrélations. Les valeurs de $\Delta\epsilon$ sont comprises dans l’intervalle d’incertitude

TAB. 5.1 – Valeurs des paramètres utilisés pour extrapoler K_3 à force ionique nulle.

	p^a	D^a	$\epsilon_{Alc^+,Eu(CO_3)_3^{3-}}$	$\epsilon_{Alc^+,Eu(CO_3)_2^-}$	$\epsilon_{Alc^+,CO_3^{2-}}$	$\Delta\epsilon$
NaClO ₄	1,168	0,250	-0,05±0,05 ^b	-0,15±0,05 ^b	-0,08±0,03 ^b	0,18±0,08
NaCl	1,066	0,247	-0,05±0,05 ^b	-0,15±0,05 ^b	-0,08±0,03 ^b	0,18±0,08
KCl	1,104	0,248	-0,098±0,098 ^c	-0,198±0,098 ^c	0,02±0,01 ^b	0,08±0,14
CsCl	1,151 ^d	0,250	-0,087±0,225 ^c	-0,187±0,225 ^c	-0,117±0,205 ^c	0,22±0,38

^aen réalité p et D varient avec la proportion de AlCl ou NaClO₄/Alc₂CO₃ mais ces variations sont négligées

^bvaleurs issues de [95SIL/BID]

^cvaleurs issues de corrélations [07VIT/PHR]

^d p a pu être calculé à 25°C à partir de la densité de la solution de CsCl d'après :

$$\rho = \rho^0 + [CsCl] \frac{M_{CsCl} - \rho^0 \Phi_V^0}{1000} - [CsCl]^{1,5} \frac{S_v \rho^0}{1000}$$

$$\{CsCl\} = \frac{1000[CsCl]}{1000\rho - [CsCl]M_{CsCl}}$$

avec ρ la densité de la solution de CsCl utilisée, ρ^0 la densité de l'eau ($d=0,99707$), $[CsCl]$ la concentration molaire de CsCl, $\{CsCl\}$ la concentration molale de CsCl, Φ_V^0 le volume molaire partiel de CsCl à dilution infinie (39,15 mL.mol⁻¹ d'après [31SCO]) et S_v la pente expérimentale (2,172 cm³L^{1/2}mol^{-3/2} d'après [31SCO]).

de $\Delta\epsilon^{NaCl}$. La valeur moyenne de $\log_{10}K_3^0$ est $\log_{10}K_3^0 \approx 0,6$, elle correspond aux valeurs déterminées en milieu NaCl et NaClO₄ pour lesquels les coefficients d'interaction sont bien connus, cette valeur va maintenant être comparée aux données de la littérature.

5.4 Discussion

La constante de stabilité $\log_{10}K_3^0$ est comparée aux données obtenues par SLRT [05VER] ou extraction par solvant [89CHA/RAO, 91RAO/CHA]. Les valeurs des constantes $\log_{10}K_3^0$ obtenues pour La(III), Ce(III), Nd(III) et pour Am(III) et Cm(III) sont données (TAB. 5.2) pour permettre une comparaison plus étendue. Aucune autre valeur n'est disponible dans la littérature.

TAB. 5.2 – Constante partielle de formation des complexes $M(\text{CO}_3)_3^{3-}$ à 25°C et extrapolation à force ionique nulle (cf. chapitre 3).

M(III)	Méthode	Milieu	$\log_{10}K_3$	$\log_{10}K_3^{0a}$	ref
Eu	SLRT	NaClO ₄ , NaCl, KCl, CsCl 3 mol.L ⁻¹	1,7±0,1	0,6±0,4	ce travail
Eu	TRLFS	0,1 M NaClO ₄	1,4±0,5	1±0,5	[05VER]
Eu	extr	1 M NaClO ₄	2,3±0,2	1,9±0,2	[91RAO/CHA]
Eu	extr	1 M NaClO ₄	2,1	1,7	[89CHA/RAO]
La	sol	3 M NaClO ₄	1,8±0,2	0,7±0,5	solubilité
Ce	sol	3 M NaClO ₄	1,4±0,2	0,2±0,5	[83FER/GRE]
Nd	sol	3 M NaClO ₄	1,8±0,2	0,7±0,5	solubilité
Am	sol	0,1 M NaClO ₄	2,84±0,16	1,4±0,2	[87ROB]
Am	sol	0,1 M NaCl	1,6±0,3	1,2±0,3	[94GIF]
Am	sol	4 M NaCl	2,2±0,3	1,1±0,6	[94GIF]
Am	sol	5 M NaCl	3,2±0,5	2±0,8	[94RUN/KIM]
Am	sol	I=0	2,9±0,5		[90FEL/RAI]
Am	Review	I=0	2,8±0,4		[95SIL/BID]
Am/Cm	Review	I=0	2,1±0,8		[03GUI/FAN]
Cm	TRLFS	1 M NaCl	2,9	2,1±0,2	[98FAN/WEG]
Cm	TRLFS	1-6 M NaCl		1,9±0,1	[99FAN/KON]
Cm	TRLFS	3 M NaClO ₄	2,01±0,05	0,88±0,05	[05VER/VITa]

^aLorsque les auteurs ont extrapolé leurs résultats à force ionique nulle, les valeurs de $\log_{10}K_3^0$ ont été recalculées avec les coefficients d'interaction spécifique choisis dans cette étude.

Notre valeur est en bon accord avec celle de $\text{Ce}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ déterminée par Ferri *et al.* [83FER/GRE] et les constantes trouvées au laboratoire pour Eu(III), Am(III) et Cm(III) [87ROB, 94GIF, 05VER/VITb, 05VER/VITa]. Dans ces travaux, une méthodologie similaire a été employée pour mesurer la concentration en carbonate libre en solution. Une électrode reconditionnée a été utilisée, pour annuler le potentiel de jonction entre la solution de référence de l'électrode et les solutions de travail, et l'utilisation et pour faire les corrections d'activités (TIS). Une valeur environ dix fois plus élevée, obtenue par extraction par solvant, est proposée par Rao et Chatt [89CHA/RAO, 91RAO/CHA]. Cependant, ces derniers ont proposé l'existence du complexe $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ dans des solutions pour lesquelles la concentration en carbonate libre n'excédait pas 0,02 mol.L⁻¹, ce qui semble insuffisant pour mettre en évidence le complexe limite d'après nos mesures de solubilité. Un écart également significatif est observé par rapport à la valeur sélectionnée par l'Agence pour l'Energie Nucléaire pour Am(III) et Cm(III) [95SIL/BID, 03GUI/FAN]. Cet écart peut venir du fait que la TDB a sélectionné des valeurs ayant été déterminées par ajustement des courbes théoriques aux points expérimentaux. Ainsi,

des complexes aqueux supplémentaires peuvent avoir été pris en compte afin d'améliorer l'ajustement, mais leur existence n'a pas été démontrée par ailleurs ($\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ par exemple [03GUI/FAN]). D'autres études sélectionnées semblent n'avoir pas pris en compte des erreurs systématiques, erreurs d'étalonnage d'électrode par exemple.

La stabilisation de complexes plus anioniques ($\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ à la place de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$) par formation de paires d'ions ne semble pas réaliste puisque tous les spectres se superposent pour des concentrations en carbonate supérieures à $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$. Si des paires d'ions se forment, ce que suggèrent les résultats de EC-ICP-MS, il ne peut s'agir que de paires d'ions séparées par une ou deux couches de molécules de solvant (les partenaires gardant chacun leur couche de solvation ou la partageant), ou des paires d'ions de contact dans lesquelles les alcalins seraient en deuxième sphère de complexation [06MAR/HEF]. Ces paires d'ions pourraient venir modifier la symétrie des complexes ce qui pourrait influencer les spectres mesurés, notamment la bande à 611,9 nm.

5.5 Conclusion

La spéciation de Eu(III) en milieu carbonate en présence de trois alcalins différents a été étudiée par SLRT. Les conditions expérimentales choisies ont permis d'étendre la gamme de $[\text{CO}_3^{2-}]$ par rapport aux mesures de solubilité (*cf.* chapitre 3) et à l'étude des mobilités électrophorétiques (*cf.* chapitre 4). La constante de complexation $\log_{10}K_3$ a été mesurée dans les différents milieux et extrapolée à force ionique nulle par la formule de la TIS. La stœchiométrie des espèces aqueuses et leur proportion en solution de Eu(III) sont inchangées dans les quatre milieux. La stabilisation du complexe $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ par formation de paires d'ions, qui semblait pouvoir expliquer les différences de complexes limite obtenus par solubilité en milieu KCl [66FAU/FRO] ou NaClO_4 [05VER/VITb], n'a pas été confirmée par nos résultats. Elle semble cependant pouvoir modifier la symétrie des complexes formés en milieu CsCl.

Conclusion

L'objectif de cette étude consistait à vérifier si la stœchiométrie des complexes carbonate limite de Ln(III) était la même au sein de la série. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une méthodologie basée sur des mesures de solubilité des lanthanides, dans les conditions chimiques où se forment leurs complexes carbonate limite. La solubilité permet de déterminer la stœchiométrie des complexes aqueux. Nous avons choisi quatre lanthanides (La, Nd, Eu et Dy), représentatifs de la série des lanthanides et ayant des rayons ioniques différents. Une première différence de comportement a été remarquée lors de la précipitation des solides $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Deux procédures différentes ont dû être utilisées pour synthétiser la série de quatre solides. $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a été précipité en milieu Na_2CO_3 alors que les trois autres ont été précipités en milieu NaHCO_3 . Ceci montre leur différence de comportement face à la précipitation, et montre une première limitation aux analogies couramment employées. Cette différence a toutefois été attribuée à des variations des cinétiques de précipitation. Les mesures de solubilité, réalisées selon un mode opératoire similaire à celui utilisé depuis longtemps au laboratoire [87ROB, 87ROB/VIT, 94GIF, 05VER/VITb], ont permis de montrer une variation de stœchiométrie des complexes carbonate limite au sein de la série des Ln(III). La et Nd, les lanthanides les plus légers, forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ alors que Eu et Dy, les lanthanides les plus lourds, forment $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Ainsi, pour les quatre lanthanides, un changement de stœchiométrie entre les lanthanides lourds et les lanthanides légers a été observé en utilisant la même méthodologie. Cette différence de stœchiométrie est donc bien réelle et n'est pas le résultat de différentes interprétations issues de différents laboratoires. Elle peut avoir comme origine la diminution du rayon ionique avec le numéro atomique du lanthanide. Les mesures de solubilité nous ont aussi permis de déterminer les constantes de formation partielles des complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ pour La et Nd. Ces valeurs, extrapolées à force ionique nulle, sont en bon accord avec les mesures de solubilité réalisées avec la même méthodologie que la notre [83FER/GRE, 87ROB, 94GIF, 96RAO/RAI, 05VER/VITb]. Cependant, peu de valeurs sont disponibles.

Pour confirmer les résultats de solubilité, nous avons utilisé une autre technique expérimentale, qui devait nous permettre de mesurer une propriété intrinsèque des complexes étant une véritable empreinte des complexes limite. L'électrophorèse capillaire a été choisie pour sa capacité à séparer des espèces chargées en fonction de leur rapport : taille/rayon hydrodynamique. Une courbe en "S" a été obtenue, elle représente la variation de la mobilité électrophorétique en fonction de numéro atomique des lanthanides. Elle joint deux plateaux présents aux deux extrémités de la série des lanthanides (de La à Nd d'une part et de Dy à Lu d'autre part). En nous appuyant sur les résultats de solubi-

lité, nous avons pu interpréter la mobilité électrophorétique globale en fonction de la proportion des complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ en solution. La constante partielle de formation du complexe limite a pu être déterminée. Deux interprétations sont classiquement invoquées pour expliquer les petites variations de stabilité des complexes de même stœchiométrie avec l'augmentation du numéro atomique du lanthanide. L'une prévoit une augmentation de la stabilité en raison de l'augmentation des interactions électrostatiques métal - ligand, l'autre, au contraire, une diminution en raison de l'encombrement stérique (ou de la répulsion entre les ligands). L'observation de plateaux n'est pas spécialement compatible avec ces deux effets, il est donc possible que d'autres effets interviennent, comme par exemple des changements structuraux, voire une variation du nombre de molécules d'eau éventuellement présentes en première sphère de coordination du lanthanide. Il apparaît que l'EC-ICP-MS est adaptée aux études de spéciation dans des solutions concentrées, moyennant une préparation rigoureuse des échantillons et un choix raisonné des paramètres instrumentaux. Cependant, à cause des forces ioniques importantes, un traitement quantitatif des mobilités électrophorétiques n'a pu être effectué, *i.e.* la mobilité absolue (à force ionique nulle) n'a pu être calculée car aucune loi, théorique ou empirique, ne permet de déterminer l'influence de telles forces ioniques sur les mobilités.

L'EC-ICP-MS, technique séparative basée sur les propriétés physiques des complexes aqueux, et la SLRT, technique spectroscopique permettant d'étudier les lanthanides fluorescents, ont permis d'étudier l'influence du contre-ion en solution sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite de Ln(III). Les mobilités mesurées par EC-ICP-MS ne varient pas dans le sens attendu de fait de la charge ($3-2i$) du complexe limite en sphère interne $\text{Ln}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$, en présence de complexe pour lesquels $i=4$ (charge -5) la valeur absolue de la mobilité est moins importante que pour les complexes pour lesquels $i=3$ (charge -3). Nous avons interprété cette observation comme une manifestation de la formation de paires d'ions entre les complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ et les alcalins Li^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+ . Cet effet de stabilisation des penta anions avait été pressenti auparavant pour $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ et $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ [89RIG, 92GRE/FUG]. De plus, nous avons montré que "la force" de ces paires d'ions est différente : l'ordre de stabilisation est $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Cette séquence suit l'ordre des rayons ioniques (du plus petit Li^+ au plus gros Cs^+) des ions non-hydraté, et non celui des ions hydratés. L'ion alcalin perdrait (ou sans doute partagerait) une partie de sa sphère d'hydratation au contact du complexe anionique. Toutefois, les mesures de constantes de complexation par EC-ICP-MS et SLRT ne montrent pas d'influence significative de l'ion alcalin. L'effet (cinétique) sur la mobilité aurait donc peu d'effet thermodynamique. Ces paires d'ions ne sont pas suffisamment fortes pour pouvoir modifier la stœchiométrie du complexe limite contrairement à ce que la bibliographie pouvait laisser attendre. Ce résultat avait été entrevu par solubilité puisqu'après 1 jour d'équilibre, entre $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et les solutions concentrées en carbonate, temps correspondant au temps d'équilibre utilisé par Faucherre *et al.*, la représentation du logarithme de la solubilité en fonction du logarithme de la concentration en carbonate libre montrait une pente de 1, comme celles de Faucherre [66FAU/FRO]. Cet effet cinétique peut aussi bien être attribué à la surface du solide (contrôlant éventuellement la dissolution) qu'au complexe aqueux. Il n'y a, *a priori*, pas spécialement de raison de privilégier cette dernière hypothèse.

L'analogie entre les Ln(III) se traduit par l'augmentation linéaire des constantes de formation des complexes LnCO_3^+ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ avec le numéro atomique du lanthanide. Cette variation est généralement expliquée par le fait que la liaison $\text{Ln}^{3+}\text{-O}$ est gouvernée par des interactions électrostatiques : plus le cation Ln^{3+} est petit, plus la force de la liaison augmente. Les résultats d'EC-ICP-MS ont montré que $\log_{10}K_{3,\text{Ln}}$ augmente moins (environ un ordre de grandeur), néanmoins, l'analogie entre les lanthanides peut encore être employée pour estimer cette constante. Les interactions électrostatiques attractives entre Ln^{3+} et CO_3^{2-} sont certainement compensées par des répulsions entre les ligands maintenant plus nombreux (encombrement stérique). Cette répulsion augmente lorsque le rayon du lanthanide diminue car les ligands se rapprochent : ces interactions sont suffisamment fortes pour empêcher la formation de complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ pour les lanthanides plus petits que Tb en milieu Alc_2CO_3 0,5 mol.L⁻¹. Les variations de $\log_{10}K_{3,\text{Ln}}$ causées par ces interactions, sont à peine plus grandes que les incertitudes expérimentales, mais celles sur $\log_{10}K_{4,\text{Ln}}$ sont suffisantes pour entraîner un changement de stœchiométrie des complexes limite, empêchant l'utilisation de l'analogie.

L'analogie aux Ln(III)/An(III) s'expliquerait par de simples considérations électrostatiques et donc par les rayons ioniques. Le rayon ionique de l'actinide Am(III) est voisin de ceux des lanthanides $_{60}\text{Nd(III)}$ et $_{61}\text{Pm(III)}$ suivant le nombre de coordination considéré, mais le complexe limite de Am(III) ($\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$) est de stœchiométrie différente de celle des lanthanides ($\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ avec $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}$). La similitude des rayons ioniques n'est donc pas suffisante pour appliquer l'analogie Ln(III)/An(III). Cette différence est souvent attribuée à une moindre dureté des An(III) par rapport aux Ln(III). Peut-être faut-il, en plus des rayons ioniques, considérer la polarisabilité atomique des éléments. Notons que d'après la littérature, suivant leur position dans la classification périodique, Am(III) et $_{63}\text{Eu(III)}$ sont considérés comme analogues. C'est ce qui est observé ici puisqu'ils forment tous deux $\text{M}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Ainsi, les interactions électrostatiques ne sont plus suffisantes pour expliquer le comportement de ces cations métalliques, il convient d'être prudent en utilisant de telles analogies.

Annexes

Annexe 1

Coprécipitation de ^{139}Ce , ^{152}Eu et ^{241}Am par $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ et Eu)

La coprécipitation correspond à la précipitation d'un composé normalement soluble (appelé traceur) entraînée par un macro-composé insoluble (il forme la matrice) à partir de la même solution, par formation d'une solution solide. Elle peut servir à mesurer le produit de solubilité d'un traceur à partir de la connaissance du produit de solubilité du macro composé s'ils ont des propriétés chimiques analogues. Dans ce cas, le solide contenant le macro composé est dopé avec un ou plusieurs traceurs ; le relargage des traceurs est étudié lors de mesures de solubilité [04RAI/HES, 05CUR/KUL]. Si les traceurs ont des propriétés chimiques proches de celles du macro composé, ils devraient se comporter dans le solide comme dans une solution solide idéale, et des constantes thermodynamiques (produits de solubilité, constante de complexation) pourraient être déterminées à l'équilibre [06VIT/MAI]. Cependant, cette technique est difficile à mettre en oeuvre car pour que l'activité relarguée en solution par les solides soit suffisante, il faudrait manipuler des activités supérieures aux activités autorisées pour les trois traceurs étudiés (^{139}Ce , ^{152}Eu et ^{241}Am), de plus, les temps de préparation des solides sont longs (*cf.* chapitre 2). Inversement, les traceurs peuvent être introduits dans la solution aqueuse contenant le solide pré équilibré avec la solution. Cette deuxième approche est utilisée dans cette étude. Initialement, les traceurs diffusent depuis la solution vers la surface des grains puis lentement vers l'intérieur des grains, ce qui provoque un gradient de concentration dans la phase solide. Ce phénomène est difficilement étudiable, par contre, la disparition des traceurs, par la mesure de leur activité résiduelle en solution, est accessible. Nous allons comparer, hors équilibre, le comportement des trois traceurs, afin de voir si leur cinétique de disparition est similaire, par étude du partage du cocktail de traceurs radioactifs entre la solution et le solide en fonction du temps. Le macro composé est sensé posséder le même comportement chimique que les traceurs, les sites de sorption, sur les parois des flacons et en surface des grains, doivent être saturés par le macro composé (dans un rapport de quantité de matière identique à celui de la solution).

6.1 Dimensionnement des expériences

Le but de ce dimensionnement est de déterminer la quantité de traceur à introduire initialement pour avoir une activité massique résiduelle mesurable en solution. Deux phénomènes physiques doivent être pris en compte : la décroissance radioactive des traceurs et le temps de pénétration des traceurs dans le solide. Deux autres paramètres doivent être considérés : la limite de détection des appareils et la quantité de radioactivité manipulable autorisée.

A l'équilibre, la fraction molaire de traceurs dans le liquide et dans le solide devraient être identiques (image de l'équilibre isotopique).

$$\left(\frac{n_{\text{traceur}}}{n_{\text{Ln}}}\right)_{\text{solution}} = \left(\frac{n_{\text{traceur}}}{n_{\text{Ln}}}\right)_{\text{solide}} \quad (6.1)$$

Le nombre de moles de macro composé présent dans le solide ($n_{\text{Ln}_{\text{solide}}}$) se calcule à partir de la masse de solide introduite ($m_{\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2,3\text{H}_2\text{O}}$), en effet, les mesures de solubilité ont montré que la quantité de solide solubilisée était négligeable par rapport à la masse de solide introduite initialement, ainsi :

$$n_{\text{Ln}_{\text{solide}}} = \frac{m_{\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2,3\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2,3\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.2)$$

La quantité de traceur étant très faible dans le solution solide, la masse molaire du solide est choisie égale à celle du macro composé ($M_{\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2,3\text{H}_2\text{O}}$). La mesure de l'activité massique résiduelle en solution (A_{solution} en $\text{Bq}\cdot\text{g}_{\text{solution}}^{-1}$) et la connaissance de l'activité spécifique ($A_{\text{spécifique}}$ en $\text{Bq}\cdot\text{g}_{\text{traceur}}^{-1}$)¹ et de la masse molaire des traceurs (M_{traceur}) permettent de calculer la nombre de moles de traceur restant en solution ($n_{\text{traceur}_{\text{solution}}}$) :

$$n_{\text{traceur}_{\text{solution}}} = \frac{A_{\text{solution}} \times m_{\text{solution}}}{A_{\text{spécifique}} \times M_{\text{traceur}}} \quad (6.3)$$

La quantité de macro composé solubilisée, est donnée par :

$$n_{\text{Ln}} = \frac{V_{\text{solution}}}{[\text{Na}^+]} \sum K_s \beta_i [\text{CO}_3^{2-}]^{i-2} \quad (6.4)$$

n_{Ln} est aussi mesurée expérimentalement, les valeurs mesurées sont utilisées pour le dimensionnement.

Des expériences préliminaires sont mener afin de d'étudier la cinétique de disparition des traceurs. A l'équilibre, la totalité du solide initial est transformée en solution solide. La masse de solide considérée est donc égale à la masse de solide introduite. Deux hypothèses sont faites pour les calculs de dimensionnement : le volume de solution est de 50 mL et l'activité massique résiduelle en solution est de $5 \text{ Bq}\cdot\text{g}_{\text{solution}}^{-1}$ pour chacun des trois traceurs, à l'équilibre. Les concentrations en carbonate et la masse de solide introduites ont été choisies identiques à celles utilisées expérimentalement.

¹L'activité spécifique d'un radionucléide est :

$$A_{\text{spécifique}} = \frac{\text{Na} \ln 2}{M_{\text{traceur}} T_{1/2,\text{traceur}}}$$

où Na est le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et $T_{1/2,\text{traceur}}$ le temps de demi-vie du traceur (s).

D'après les **EQ. 6.1, 6.2, 6.3 et 6.4** l'activité à introduire en solution, pour atteindre l'équilibre, dépend des concentrations en carbonate et des masses de solides présentes dans les échantillons. Nous avons travaillé en zone surveillée, sous hotte ventilée, les activités manipulables dans de telles conditions sont inférieures à $2,5.10^7$ Bq pour ^{139}Ce , $1,4.10^6$ Bq pour ^{152}Eu et $1,6.10^4$ Bq pour ^{241}Am [04DEL/GUE]. Nous ne pourrions quasiment jamais introduire suffisamment d'activité en solution pour atteindre l'équilibre avec ^{241}Am (données en rouge dans **TAB. 6.1**), les activités à introduire étant parfois supérieures aux activités manipulables en boîte à gant (BAG) en zone contrôlée ($5,3.10^6$ Bq). La quantité de ^{139}Ce et ^{152}Eu à introduire est souvent inférieure aux limites autorisées (données en bleu dans **TAB. 6.1**), mais supérieure à celles des sources commerciales utilisées.

TAB. 6.1 – Dimensionnement des expériences de coprécipitation avec $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

Référence échantillon	m_{solide} mg	$[\text{CO}_3^{2-}]$ mol.L^{-1}	$n_{\text{Ln},\text{solution},\text{exp}}$ mol	$n_{^{139}\text{Ce},i}$ mol	$n_{^{152}\text{Eu},i}$ mol	$n_{^{241}\text{Am},i}$ mol	A_i Bq
Nd-1-22mg-0,3M	22	0,3	$1,24.10^{-6}$	$3,92.10^{-13}$	$1,41.10^{-11}$	$4,50.10^{-10}$	$1,38.10^4$
Nd-2-41mg-0,3M	41	0,3	$1,28.10^{-6}$	$7,04.10^{-13}$	$2,53.10^{-11}$	$8,08.10^{-10}$	$2,47.10^4$
Nd-3-175mg-0,3M	175	0,3	$1,23.10^{-6}$	$3,10.10^{-12}$	$1,11.10^{-10}$	$3,55.10^{-9}$	$1,09.10^5$
Nd-4-42mg-1M	42	1	$5,41.10^{-5}$	$2,53.10^{-14}$	$9,10.10^{-13}$	$2,91.10^{-11}$	$8,89.10^2$
Nd-5-42mg-0,1M	42	0,1	$1,76.10^{-7}$	$5,17.10^{-12}$	$1,86.10^{-10}$	$5,93.10^{-9}$	$1,81.10^5$
Nd-6-42mg-0,03M	42	0,03	$2,21.10^{-8}$	$4,12.10^{-11}$	$1,48.10^{-9}$	$4,73.10^{-8}$	$1,44.10^6$
Nd-7-40mg-0,01M	40	0,01	$1,01.10^{-4}$	$1,77.10^{-10}$	$6,34.10^{-9}$	$2,03.10^{-7}$	$6,20.10^6$
Eu-1b-27,9mg-0,01M	27,9	0,01	$5,00.10^{-8}$	$1,40.10^{-11}$	$5,02.10^{-10}$	$1,61.10^{-8}$	$4,91.10^5$
Eu-3-31,2mg-0,1M	31,2	0,1	$1,30.10^{-7}$	$6,01.10^{-12}$	$2,16.10^{-10}$	$6,90.10^{-9}$	$2,11.10^5$
Eu-4-32,6mg-0,3M	32,6	0,3	$3,24.10^{-7}$	$2,53.10^{-12}$	$9,07.10^{-11}$	$2,90.10^{-9}$	$8,87.10^4$
Eu-5-27,9mg-0,5M-NaCl	27,9	0,5	$5,58.10^{-7}$	$1,26.10^{-12}$	$4,52.10^{-11}$	$1,45.10^{-9}$	$4,42.10^4$
Eu-6-43,3mg-0,7M	43,3	0,7	$8,25.10^{-7}$	$1,32.10^{-12}$	$4,75.10^{-11}$	$1,52.10^{-9}$	$4,65.10^4$
Eu-7-42,5mg-1M	42,5	1	$1,35.10^{-6}$	$7,97.10^{-13}$	$2,86.10^{-11}$	$9,15.10^{-10}$	$2,80.10^4$

6.2 Mode opératoire

Les expériences sont menées à température ambiante ($T=22\pm 1^\circ\text{C}$). Toutes les solutions sont préparées à partir d'eau déionisée (Alpha-Q, $18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$). Les solutions de carbonate de sodium sont préparées, par pesées, à partir de Na_2CO_3 (VWR, Normapur $\geq 99,9\%$). La concentration en sodium est maintenue constante par ajout de NaClO_4 (VWR, Normapur $\geq 99,0\%$) ou NaCl (Acros $\geq 99,8\%$). Trois traceurs sans entraîneur (Areva, CERCA LEA) sont ajoutés lorsque la phase solide est en équilibre avec la phase aqueuse contenant les ions carbonate. Les caractéristiques de ces sources sont données **TAB. 6.2**. De l'acide nitrique (HNO_3 65% Merck, Suprapur) est utilisé pour les dilutions nécessaires aux mesures par spectrométrie.

Une première série d'expériences a été menée avec le solide $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci a été préparé dans un flacon en PTFE. 944 mg de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 1 mL d'eau puis 25 mL de NaHCO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ont été ajoutés. Le flacon a été agité durant 300 jours, puis le solide a été

TAB. 6.2 – Caractéristiques des sources commerciales.

	^{139}Ce	^{152}Eu	^{241}Am
Masse molaire du RN ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	138,9066466	151,9217404	241,0568229
Activité massique de la source ($\text{Bg}\cdot\text{g}_{\text{solution}}^{-1}$)	47800	44400	40300
Masse de la source (g)	5,055	5,087	5,236
Densité de la source	0,999	1,016	1,033
Matrice de la source	HCl 0,1M	HCl 1M	HNO_3 1M
$T_{1/2}$ du RN	137,64 jours	13,53 ans	432,7 ans

filtré. Il a séché durant une nuit avant d'être introduit dans les solutions sans traceur. L'évolution de la concentration en Nd en solution a été suivie par ICP-AES, 36 jours ont été suffisants pour atteindre l'équilibre, à cette date les traceurs ont été introduits dans les solutions pré équilibrées avec le solide.

Une seconde série d'expériences a été menée avec le solide $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci a été préparé dans un flacon en PTFE. 1,004 g de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 1 mL d'eau puis 25 mL de NaHCO_3 0,5M ont été ajoutés. Le flacon a été agité durant 635 jours, puis le solide a été filtré. Il a séché durant une nuit avant d'être introduit dans les solutions sans traceur. L'évolution de la concentration en Eu en solution a été suivie par ICP-AES, 35 jours ont été suffisants pour atteindre l'équilibre et les traceurs ont été introduits dans les solutions pré équilibrées avec le solide. L'échantillon Eu-1a a été préparé avec le même solide âgé de 467 jours uniquement.

Les quantités de traceurs nécessaires pour atteindre l'équilibre sont trop importantes pour être manipulées en zone surveillée pour ^{241}Am ou trop consommatrices en solution commerciales (*i.e.* le coût serait trop important). Deux séries d'expériences ont tout de même été menées avec des concentrations en traceurs plus faibles. L'influence de divers paramètres sur la disparition des traceurs a été étudiée : masse de solide introduite, concentration en carbonate, nature du solide utilisé.

Les sources commerciales ont été ouvertes en BAG, du fait de leur activité. A partir des trois sources commerciales, une solution unique contenant les trois traceurs a été préparée, afin d'introduire initialement une quantité de traceur similaire dans chacun des échantillons. Les sources étant conditionnées en milieu acide, elles ont été diluées dans une solution $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=1,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette concentration en carbonate est suffisante pour neutraliser l'acidité des solutions commerciales et éviter que l'introduction des traceurs dans l'échantillon ne modifie trop la concentration en carbonate et modifie l'équilibre de solubilité atteint en 35 à 36 jours. Les traceurs ont été introduits dans les solutions équilibrées avec le solide en BAG. La composition des échantillons est donnée **TAB. 6.3**.

Les traceurs sont ajoutés à des solutions de carbonate pré équilibrées avec le solide voulu. Les solutions bouchées sont agitées sous agitation magnétique durant toute l'expérience. Des prélèvements sont réalisés pour suivre la dissolution du solide (par mesure de la concentration en solution de Ln naturel par ICP-AES ou ICP-MS) et la pénétration des traceurs dans le solide (par spectrométrie γ). Les prélèvements sont réalisés à la seringue, environ 2 mL de solution sont prélevés, puis filtrés à travers un filtre de $0,2 \mu\text{m}$ en acétate de cellulose. Le pH de la solution filtrée est mesuré, et les di-

TAB. 6.3 – Composition des batches.

	Nd-1	Nd-2	Nd-3	Nd-4	Nd-5	Nd-6	Nd-7	Eu-1a
m_{solide} (mg)	21,9	41,0	175,0	41,8	41,7	42,4	40,1	50,1
$m_{\text{échantillon}}$ (g)	45,9286	45,8196	45,8847	44,6749	46,0244	44,7736	45,4326	45,9717
% eau échantillon	69,94	69,94	69,94	79,26	67,47	66,52	66,37	69,94
V_{solution} (mL)	38,0561	37,9662	38,0195	38,1912	37,6767	36,6155	37,0016	38,0918
$n_{\text{CO}_3^{2-}}$ (mol)	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
$n_{\text{HCO}_3^-}$ (mol)	$3,81 \cdot 10^{-4}$	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$4,21 \cdot 10^{-4}$	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	$3,82 \cdot 10^{-4}$
$n_{\text{ClO}_4^-}$ (mol)	$8,94 \cdot 10^{-2}$	$8,92 \cdot 10^{-2}$	$8,93 \cdot 10^{-2}$	$3,73 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-1}$	$8,95 \cdot 10^{-2}$
n_{Cl^-} (mol)	$3,67 \cdot 10^{-6}$	$3,68 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^{-6}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	$3,68 \cdot 10^{-6}$
$n_{\text{NO}_3^-}$ (mol)	$7,80 \cdot 10^{-7}$	$7,81 \cdot 10^{-7}$	$7,77 \cdot 10^{-7}$	$8,61 \cdot 10^{-7}$	$7,38 \cdot 10^{-7}$	$7,07 \cdot 10^{-7}$	$7,14 \cdot 10^{-7}$	$7,80 \cdot 10^{-7}$
n_{Na^+} (mol)	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$
$A_{139\text{Ce}}$ ($\text{Bq} \cdot \text{g}_{\text{solution}}^{-1}$)	45,7	45,9	45,6	52,0	43,7	42,5	42,3	45,7
$A_{152\text{Eu}}$ ($\text{Bq} \cdot \text{g}_{\text{solution}}^{-1}$)	220,4	221,2	219,8	250,3	210,4	205,0	203,9	220,4
$A_{241\text{Am}}$ ($\text{Bq} \cdot \text{g}_{\text{solution}}^{-1}$)	88,8	89,1	88,6	100,9	84,8	82,6	82,1	88,8
	Eu-1b	Eu-3	Eu-4	Eu-5	Eu-6	Eu-7		
m_{solide} (mg)	27,9	31,2	32,6	27,9	43,3	42,5		
$m_{\text{échantillon}}$ (g)	55,9111	45,8178	45,0852	43,0776	44,0774	44,3190		
% eau échantillon	66,30	67,37	69,96	85,04	75,15	79,21		
V_{solution} (mL)	45,6485	37,6226	37,3122	38,4030	37,2168	37,9688		
$n_{\text{CO}_3^{2-}}$ (mol)	$5,67 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-2}$		
$n_{\text{HCO}_3^-}$ (mol)	$4,34 \cdot 10^{-4}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$3,86 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-4}$		
$n_{\text{ClO}_4^-}$ (mol)	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$8,77 \cdot 10^{-2}$	$7,49 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$	$3,71 \cdot 10^{-2}$		
n_{Cl^-} (mol)	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-6}$		
$n_{\text{NO}_3^-}$ (mol)	$7,42 \cdot 10^{-7}$	$6,12 \cdot 10^{-7}$	$6,33 \cdot 10^{-7}$	$7,34 \cdot 10^{-7}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$	$6,94 \cdot 10^{-7}$		
n_{Na^+} (mol)	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$		
$A_{139\text{Ce}}$ ($\text{Bq} \cdot \text{g}_{\text{solution}}^{-1}$)	52,9	43,8	46,6	52,7	48,3	50,0		
$A_{152\text{Eu}}$ ($\text{Bq} \cdot \text{g}_{\text{solution}}^{-1}$)	254,9	211,1	224,6	253,7	232,5	240,9		
$A_{241\text{Am}}$ ($\text{Bq} \cdot \text{g}_{\text{solution}}^{-1}$)	102,7	85,1	90,5	102,2	93,7	97,1		

lutions nécessaires sont réalisées pour les mesures par spectrométrie. 1 mL de la solution filtrée est introduit dans un flacon de 50 mL complété avec HNO_3 1 mol.L⁻¹ et non dans l'eau afin d'éviter la précipitation de macro composé. La mesure faite en géométrie rapprochée, et le temps de comptage est d'environ 8 heures.

ICP-MS : Les mesures de la concentration massique de Nd naturel en solution sont réalisées avec un ICP-MS quadripolaire (X7, Thermo-Electron). La mesure du Nd se fait à partir de trois isotopes du Nd naturel, il ne s'agit pas des plus abondants, mais des isotopes non interférés par la présence en solutions d'autres éléments (par Ce notamment) : ^{144}Nd (23,74% massique), ^{145}Nd (8,34%) et ^{146}Nd (17,39%). Les échantillons contiennent deux étalons internes (5 ppm de Tb et In naturels). L'appareil est étalonné avec 1 blanc (HNO_3 environ 0,5 mol.L⁻¹ qui correspond à la matrice des échantillons) et 6 étalons de Nd naturel (0, 2, 4, 6, 10 et 15 ppm). Dix répliques sont réalisées pour chaque isotope.

ICP-AES : Les mesures de la concentration massique de Eu naturel en solution sont réalisées avec un ICP-AES (Activa, Horiba Jobin Yvon). La mesure du Eu se fait à partir de deux longueurs d'onde d'émission (381,967 et 412,970 nm). Les échantillons ne contiennent pas d'étalon interne, l'absence de dérive de l'appareil est contrôlée tous les cinq échantillons par analyse d'une solution contenant 20 ppm de Eu naturel. L'appareil est étalonné avec 1 blanc (HNO_3 0,5 mol.L⁻¹) et 4 étalons de Eu naturel (10, 20, 50 et 100 ppm). Six répliques sont réalisées pour chaque longueur d'onde.

6.3 Résultats

L'obtention de résultats reproductibles n'a pas été immédiate, tant il est délicat d'introduire les traceurs dans des solutions aqueuses saturées, sans perturber l'équilibre de solubilité préétabli. Une première série de mesures (non montrées) a ainsi conduit à des résultats bien plus dispersés que ceux exposés ici.

Une première série de sept échantillons à base de $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et d'un échantillon à base de $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été préparée. L'influence de trois paramètres est testée : la masse de solide introduite initialement, la concentration en carbonate et la nature du solide. Pour les huit échantillons, l'activité décroît très rapidement dans les premiers jours, puis, lorsqu'il reste suffisamment d'activité en solution, un deuxième régime de disparition, plus lent, est observé (**FIG. 6.1**). Ceci fait penser à une première phase, rapide, de contamination radioactive de surface, suivie d'une pénétration plus lente des traceurs dans le solide, ainsi, la vitesse de disparition des traceurs (dont rend compte la pente des courbes d'activité en fonction du temps) diminue au cours du temps.

La comparaison de la disparition des traceurs dans les échantillons de même concentration en carbonate, avec des masses de solide différentes (Nd-1, Nd-2 et Nd-3), montre que plus il y a de solide, plus la disparition des traceurs est rapide. Pour la plus grande masse introduite (175 mg), la disparition de ^{241}Am et ^{139}Ce est complète en moins de 10 jours, et celle de ^{152}Eu , complète en 13 jours. Le rapport de l'activité disparue sur la masse de solide introduite dans les échantillons ne montre toutefois pas de relation de proportionnalité. Comme il est possible que la forme des grains varie d'un échantillon à l'autre et/ou au cours du temps, en raison de l'agitation magnétique ou de phénomènes de dissolution/reprécipitation, il est difficile de proposer une explication de cette observation. Lorsque la masse de solide introduite dans les solutions est suffisamment faible (Nd-1 et Nd-2), l'activité massique résiduelle reste supérieure à la limite de détection durant les 93 jours de l'expérience. Dans ces deux échantillons, ^{139}Ce et ^{152}Eu se comportent de façon similaire, la rapport $(100 - \%A_{^{152}\text{Eu}})/(100 - \%A_{^{139}\text{Ce}})$ reste quasiment constant tout au long de l'expérience. Ceci n'était pas spécialement attendu puisque Ce s'oxyde facilement en Ce(IV) en solution carbonate exposée à l'air, et que nous n'avons pas pris de précaution pour l'éviter. Ceci pourrait donc indiquer que Ce reste sous forme Ce(III) pendant les 30 premiers jours, ainsi Ce et Eu auraient un comportement analogue. Ceci n'est pas non plus attendu, car ils forment des complexes limite de stoechiométrie différente. Cependant, il est vraisemblable que l'étape limitante de la cinétique observée aux temps longs, dépende de la vitesse de migration dans le solide qui peut être indépendante de la composition de la solution aqueuse (après l'étape initiale de contamination de surface). On remarque que la quantité de ^{152}Eu ayant disparue de la solution est initialement 3 fois moins importante que celle de ^{241}Am . Ceci confirme donc une bonne analogie Am/Eu et une différence d'environ $0,5 \log_{10}$ sur la constante thermodynamique ou cinétique impliquée dans le contrôle de la pénétration de l'activité dans le solide.

La comparaison de la disparition des traceurs dans les échantillons composés d'une masse de

solide quasiment identique, mais de concentrations en carbonate différentes (Nd-2, Nd-4, Nd-5, Nd-6 et Nd-7), montre essentiellement que plus la concentration en carbonate est élevée, plus la disparition des traceurs est lente et que la disparition des traceurs ne suit pas un ordre fixe même si ^{241}Am semble toujours disparaître le premier. Ainsi, le traceur disparaît d'autant plus vite que la solubilité de son analogue en macro concentration est faible. Pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en carbonate, la disparition des traceurs est quasiment immédiate et ne peut être étudiée. Une tendance de disparition peut-être dressée pour deux échantillons : Nd-2 et Nd-4. La vitesse de disparition de ^{241}Am est supérieure à celle de ^{139}Ce , elle-même supérieure à celle de ^{152}Eu dans l'échantillon Nd-2, leur vitesse de disparition initiale étant de 13,1%, 8,3% et 5,4% d'activité perdue par jour, respectivement. Leur comportement n'est donc pas identiques aux temps courts. ^{139}Ce ne semble pas pénétrer dans le solide de l'échantillon Nd-4. Pour Nd-4, la vitesse de pénétration de ^{152}Eu semble constante durant toute la durée de l'expérience (1,1% d'activité perdue par jour), et pour ^{241}Am , cette approximation n'est valable que durant les 20 premiers jours (3.2% d'activité perdue par jour) ; alors que pour Nd-2, le régime de vitesse change en 5 jours environ pour chacun des 3 traceurs. Si pour Nd-4, on ne considère que ^{152}Eu et ^{241}Am durant les 20 premiers jours, la forme des courbes n'est pas si éloignée de celle de Nd-1 et Nd-2, la quantité de ^{152}Eu ayant disparue correspond à environ un tiers de celle de ^{241}Am .

La comparaison de la disparition des traceurs dans les échantillons composés de $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ ou de $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ et d'une même concentration en carbonate (Nd-2 et Eu-1a) montre qu'en présence du solide à base de Nd, ^{152}Eu disparaît moins vite que ^{139}Ce et ^{241}Am alors que pour le solide à base de Eu, ^{152}Eu disparaît en premier de la solution. L'introduction de ^{152}Eu dans Eu-1a ne modifie pas l'équilibre (chimique), puisque la quantité de ^{152}Eu introduite est négligeable par rapport à la concentration en Eu naturel en solution. Cependant, microscopiquement le solide et la solution évoluent pour atteindre "l'équilibre isotopique". Ce radionucléide pénètre plus rapidement puisque sa chimie est identique à celle du macro composé. De plus, les comportements de ^{139}Ce et ^{241}Am sont presque identiques dans les deux échantillons. La disparition de ^{152}Eu et ^{241}Am , semblant légèrement plus rapide en présence de $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, une nouvelle série d'expériences a été menée avec ce solide. Un seul paramètre a été modifié dans les 6 échantillons : la concentration en carbonate.

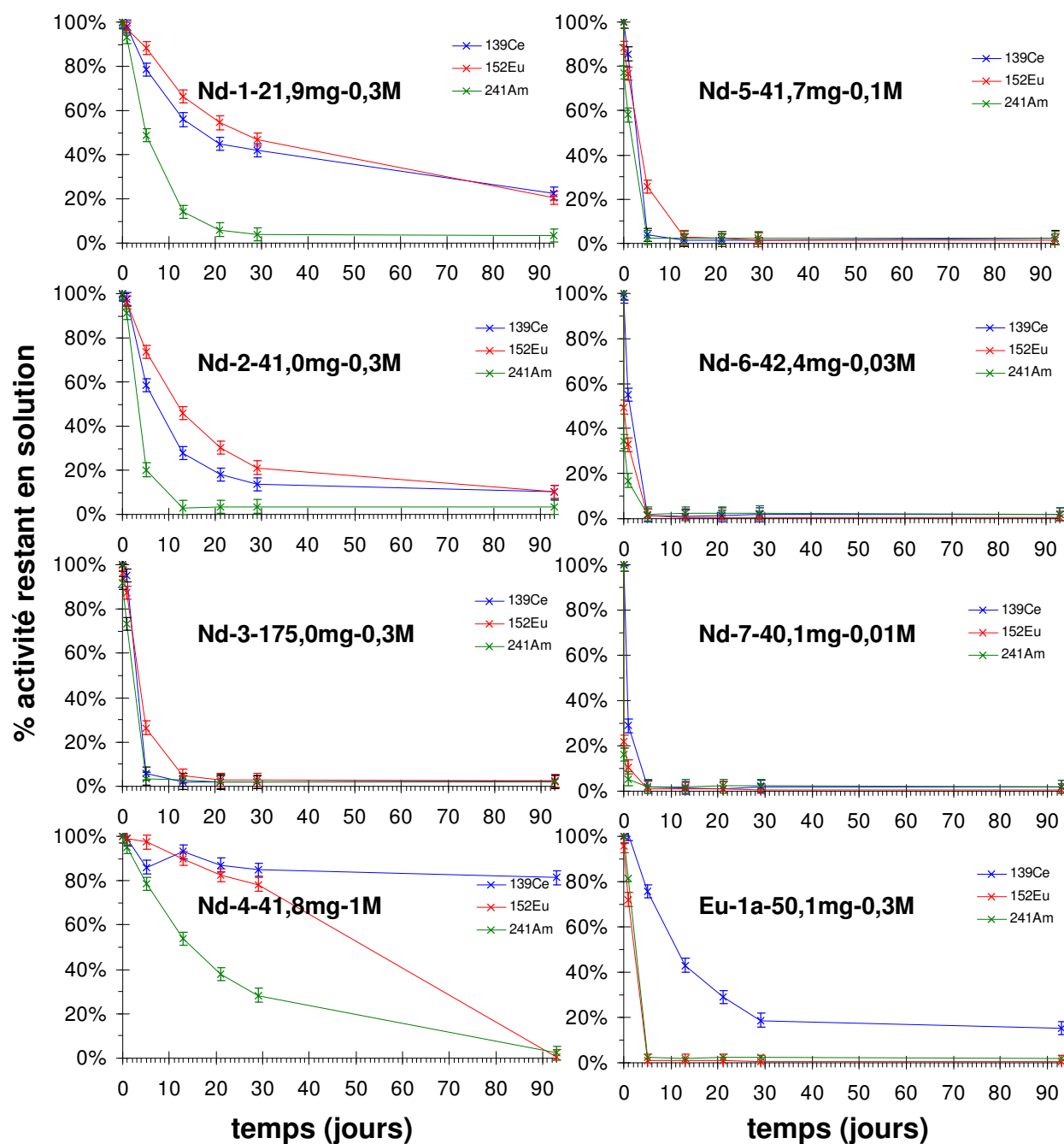


FIG. 6.1 – Activité restant dans les échantillons de la première série en fonction du temps. Le nom des échantillon correspond à leur référence (TAB. 6.1), à la masse de solide introduite, et à la concentration en Na_2CO_3 introduite initialement.

En présence de $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la disparition des traceurs suit la même tendance que pour les mesures avec $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: plus la concentration en carbonate est élevée, plus la disparition des traceurs est lente. De plus, ^{139}Ce semble avoir beaucoup plus de mal à pénétrer dans les solides à base de Eu que dans ceux à base de Nd. Cette pénétration est aussi liée à la concentration en carbonate, puisque plus la solubilité est basse, plus ^{139}Ce a de facilité à pénétrer. L'oxydation de Ce(III) en Ce(IV), pourrait ralentir la pénétration de ^{139}Ce , ce phénomène dépasse le cadre de cette étude. Pour ^{152}Eu et ^{241}Am , la cinétique de pénétration est assez proche, ^{152}Eu pénètre légèrement plus vite que ^{241}Am . Cette légère différence de vitesse de disparition peut être corrélée à une légère différence de rayon ionique, en effet, nous avons montré que le rayon de Am(III) semble plus proche de celui de Nd(III) que de Eu(III) (cf. chapitre 3). Dans les échantillons à base de $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ^{241}Am disparaissait plus vite que ^{152}Eu .

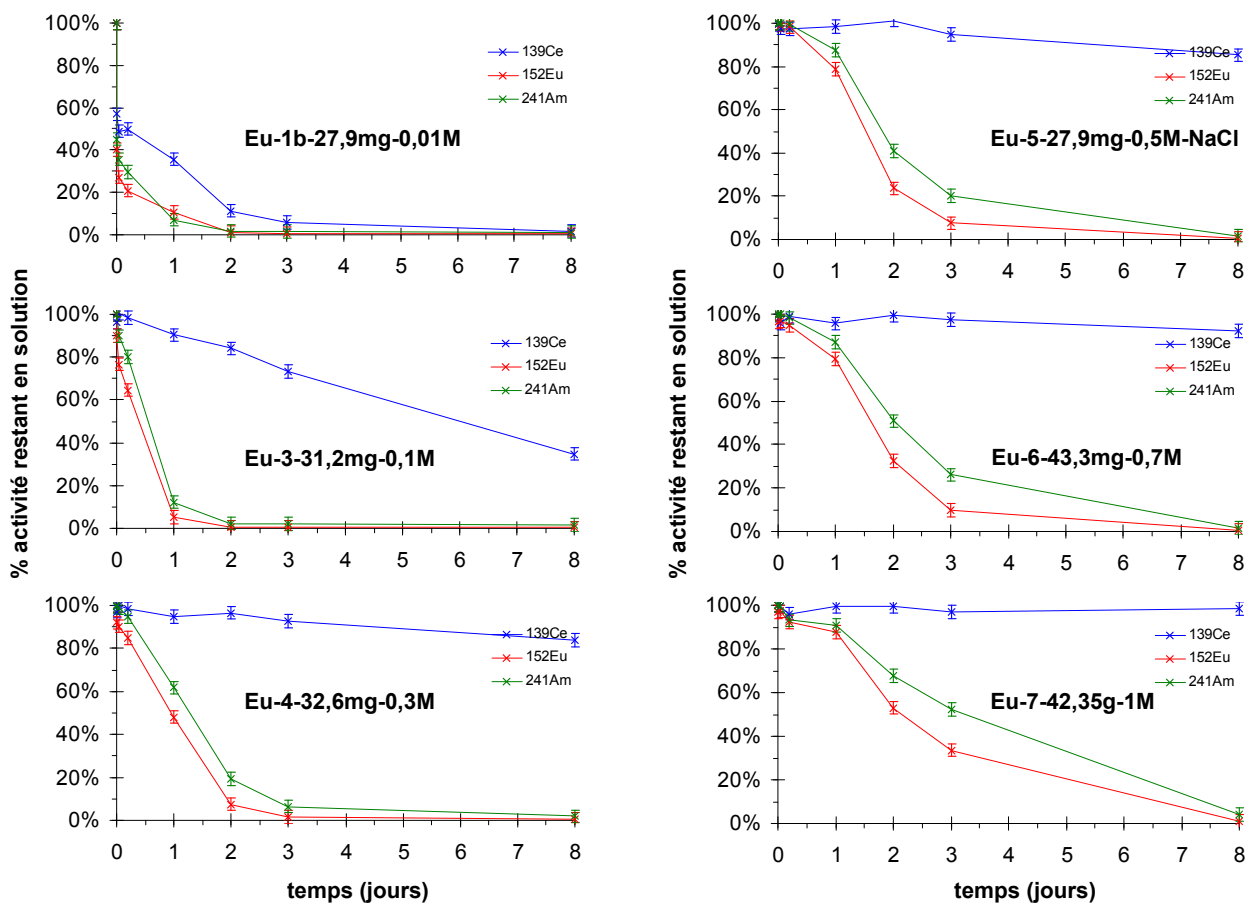


FIG. 6.2 – Activité restant dans les échantillons de la deuxième série en fonction du temps. Le nom des échantillon correspond à leur référence (TAB. 6.1), à la masse de solide introduite, et à la concentration en Na_2CO_3 introduite initialement.

6.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux montrent que les traceurs disparaissent vite, parfois en moins de 2 jours. La vitesse de pénétration des traceurs augmente avec : la masse de solide, la diminution de la concentration en carbonate (ou la diminution de la solubilité) et la proximité des rayons ioniques du traceur et du macro composé. Le mode opératoire employé semble peu adapté à l'étude de la phase initiale de disparition (trop rapide) des traceurs. Or, la cinétique initiale de disparition aux temps courts devrait être proportionnelle aux concentrations en solution aqueuse et donc être sensible aux changements de stœchiométrie des complexes carbonate aqueux. Les résultats obtenus montrent que dans les conditions chimiques dans lesquelles le complexe limite devrait être stabilisé, pour des concentrations en carbonate importantes, la cinétique d'incorporation est lente, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique est trop long pour pouvoir mesurer des produits de solubilité, même si les traceurs avaient été introduits dans le solide.

TAB. 6.4 – Évolution de l'activité massique, de la concentration en macro composé et de $-\log_{10}[\text{H}^+]$ dans les échantillons de la première série en fonction du temps.

	Nd-1	Nd-2	Nd-3	Nd-4	Nd-5	Nd-6	Nd-7	Eu-1a
Activité massique en ^{139}Ce								
initialement (calculé)	46	46	46	52	44	43	42	46
t=15 min	46±2	46±3	47±3	54±3	44±2	42±3	43±2	46±4
t=1 j	45±3	45±3	43±3	51±3	37±2	23±2	12±1	46±3
t=5 j	36±2	27±1	3±1	45±3	2±1	LD	1±1	35±2
t=13 j	26±2	13±1	1±1	48±2	LD	LD	LD	20±1
t=21 j	20±2	8±1	1±1	45±3	LD	LD	LD	13±1
t=29 j	19±1	6±1	LD	44±2	LD	LD	LD	9±1
t=93 j	10±1	5±1	LD	42±3	LD	LD	LD	7±1
Activité massique en ^{152}Eu								
initialement (calculé)	220	221	220	250	210	205	204	220
t=15 min	224±28	225±12	211±11	258±14	186±11	101±8	45±4	211±21
t=1 j	214±15	213±15	192±12	248±15	162±12	67±6	22±3	159±11
t=5 j	195±13	163±10	58±4	244±15	54±5	3±2	LD	LD
t=13 j	146±10	101±7	10±1	225±14	6±1	LD	LD	LD
t=21 j	120±8	67±6	6±1	206±14	5±1	LD	LD	LD
t=29 j	103±7	47±4	6±1	196±12	3±1	LD	LD	LD
t=93 j	46±3	23±2	5±1	2±1	3±1	LD	LD	LD
Activité massique en ^{241}Am								
initialement (calculé)	89	89	89	101	85	83	82	89
t=15 min	89±9	90±9	81±9	108±9	66±10	28±14	13±11	89±8
t=1 j	83±10	81±9	65±7	96±10	49±7	14±6	4±1	72±8
t=5 j	43±4	18±2	LD	79±9	LD	LD	LD	LD
t=13 j	13±5	3±1	LD	54±7	LD	LD	LD	LD
t=21 j	5±1	LD	LD	38±6	LD	LD	LD	LD
t=29 j	LD	LD	LD	29±3	LD	LD	LD	LD
t=93 j	LD	3±1	LD	LD	LD	LD	LD	LD
logarithme de la concentration en Nd								
t=1 j	-4.59	-4.60	-4.65	-3.06	-5.50	-6.27	-6.94	-4.98
t=5 j	-4.53	-4.55	-4.56	-2.97	-5.42	-6.19	-6.91	-4.93
t=13 j	-4.53	-4.52	-4.53	-2.94	-5.36	-6.26	-6.91	-4.94
t=21 j	-4.49	-4.49	-4.55	-2.91	-5.34	-6.23	-6.91	-4.98
t=29 j	-4.56	-4.54	-4.54	-3.61	-5.37	-6.25	-6.90	-4.97
t=93 j	-4.52	-4.52	-4.53	-3.38	-5.37	-6.23	-6.89	-4.98
$-\log_{10}[\text{H}^+]$ mesuré								
t=1 j	10.80	10.84	10.84	11.22	10.56	10.17	9.86	10.84
t=5 j	10.84	10.88	10.88	11.25	10.58	10.20	9.88	10.88
t=13 j	10.72	10.77	10.79	11.15	10.52	10.12	9.82	10.77
t=21 j	10.72	10.76	10.76	11.12	10.46	10.08	9.78	10.75
t=29 j	10.77	10.81	10.83	11.20	10.53	10.15	9.83	10.80
t=93 j	10.62	10.67	10.70	11.07	10.40	9.99	9.74	10.68

TAB. 6.5 – Évolution de l'activité massique, de la concentration en macro composé et de $-\log_{10}[\text{H}^+]$ dans les échantillons de la deuxième série en fonction du temps.

	Eu-1b	Eu-3	Eu-4	Eu-5	Eu-6	Eu-7
Activité massique en ^{139}Ce						
initialement (calculé)	53.0	44.0	47.0	53.0	48.0	50.0
t=4 min	30±2	42±2	45±3	56±3	50±3	52±4
t=1 h	26±2	44±4	47±3	55±3	48±3	52±3
t=4h30	26±2	43±3	46±4	55±3	50±3	50±5
t=1 j	19±1	40±2	44±2	55±4	48±4	52±4
t=2 j	6±1	37±3	45±3	57±4	50±3	52±3
t=3 j	3±0	32±3	43±3	53±3	49±3	50±3
t=8 j	LD	15±1	39±3	48±3	46±3	51±3
Activité massique en ^{152}Eu						
initialement (calculé)	255.0	211.0	225.0	254.0	233.0	241.0
t=4 min	103±8	190±14	207±14	256±16	224±14	233±15
t=1 h	69±5	162±11	203±13	254±15	225±15	234±15
t=4h30	53±4	136±10	191±12	251±15	221±14	223±14
t=1 j	27±2	11±1	108±7	202±12	185±12	211±14
t=2 j	3±1	LD	17±2	61±4	76±6	128±8
t=3 j	LD	LD	4±1	19±1	23±2	81±5
t=8 j	LD	LD	LD	1±2	LD	3±1
Activité massique en ^{241}Am						
initialement (calculé)	103.0	85.0	90.0	102.0	94.0	97.0
t=4 min	46±10	87±8	90±8	112±7	99±8	106±7
t=1 h	37±5	76±8	89±9	112±9	99±9	106±10
t=4h30	30±5	68±7	86±8	111±9	97±9	99±9
t=1 j	7±1	10±3	56±6	98±9	86±8	96±8
t=2 j	LD	LD	17±3	46±5	50±6	72±7
t=3 j	LD	LD	6±3	23±3	26±4	55±6
t=8 j	LD	LD	LD	LD	LD	4±1
logarithme de la concentration en Eu						
t=4 min	-6.01	-5.62	-5.25	-4.98	-4.78	-4.57
t=1h	-5.97	-5.57	-5.23	-4.98	-4.78	-4.58
t=4h30	-5.99	-5.57	-5.20	-4.97	-4.77	-4.57
t=1j	-5.95	-5.53	-5.15	-4.90	-4.72	-4.51
t=2j	-6.00	-5.58	-5.19	-4.95	-4.78	-4.57
t=3j	-6.07	-5.62	-5.25	-4.97	-4.78	-4.56
$-\log_{10}[\text{H}^+]$ mesuré						
t=4 min	9.80	10.48	10.82	10.90	11.09	11.21
t=1 h	9.82	10.49	10.82	10.90	11.08	11.20
t=4h30	9.81	10.48	10.82	10.90	11.08	11.20
t=1 j	9.84	10.50	10.79	10.88	11.07	11.19
t=2 j	9.77	10.45	10.77	10.87	11.05	11.17
t=3 j	9.80	10.46	10.79	10.87	11.06	11.17
t=8 j	9.79	10.45	10.78	10.86	11.05	11.17

Annexe 2

Mesures potentiométriques

Des micro-électrodes de verre combinées (XC 161, Radiometer Analytical) sont utilisées pour mesurer l'acidité des solutions. Les électrodes sont reconditionnées : la solution du compartiment de référence est remplacée par une solution de composition NaClO_4 2,99 mol.L⁻¹ + NaCl 0,01 mol.L⁻¹, de force ionique similaire à celle des solutions dont on souhaite mesurer $-\log_{10}[\text{H}^+]$; ceci afin de pouvoir négliger le potentiel de jonction. De plus, la solution de référence des électrodes de verre combinées contient généralement KCl , or KClO_4 est peu soluble : il risque de précipiter dans la jonction. Des solutions tampon à la même force ionique que la solution de remplissage sont utilisées pour étalonner l'électrode. L'électrode est étalonnée en concentration molaire ($-\log_{10}[\text{H}^+]$ et non pH).

7.1 Equations utilisées pour calculer le pH

Chaque échantillon est considéré comme un mélange de sels (NaClO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 et NaOH). Les corrections de force ionique sur K_1 , K_2 , K_p et K_e sont calculées pour chacun des échantillons. en utilisant la TIS. Rappelons que les constantes des réactions considérées pour calculer le pH sont :

$$K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (7.1)$$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} \quad (7.2)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} \quad (7.3)$$

$$K_p = \frac{p\text{CO}_2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad (7.4)$$

La concentration en H^+ théorique des solutions est calculée par résolution numérique du polynôme suivant :

$$K_1 K_2 [\text{H}^+]^4 + K_1 (1 + CK_2) [\text{H}^+]^3 + (1 + K_1 (C - C_0 - K_e K_2)) [\text{H}^+]^2 + (C - 2C_0 - K_e K_1) [\text{H}^+] - K_e = 0 \quad (7.5)$$

où $C = [\text{Alc}^+] - [\text{ClO}_4^-] - [\text{Cl}^-]$ et C_0 est la concentration totale en carbonate introduite. Cette équation est exacte pour un système fermé, *i.e.* à condition qu'il n'y ait pas d'échange de CO_2 avec l'atmosphère ; sinon C_0 n'est pas connu. Ce polynôme est issu de la résolution du système d'équations issu du bilan de matière (EQ. 7.6) et de l'électroneutralité (EQ. 7.7) dans de telles solutions :

$$C_0 = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2(\text{aq})] \quad (7.6)$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{ClO}_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (7.7)$$

La valeur de $-\log_{10}[\text{H}^+]$ calculée est comparée avec la valeur mesurée afin de s'assurer que la pénétration du dioxyde de carbone atmosphérique est négligeable, ou du moins, a une influence négligeable sur $[\text{CO}_3^{2-}]$. Ainsi, en système fermé, la concentration en carbonate libre est donnée par :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{Cl}^-] - [\text{ClO}_4^-]}{K_1[\text{H}^+] + 2} \quad (7.8)$$

7.2 Description de la chaîne galvanique

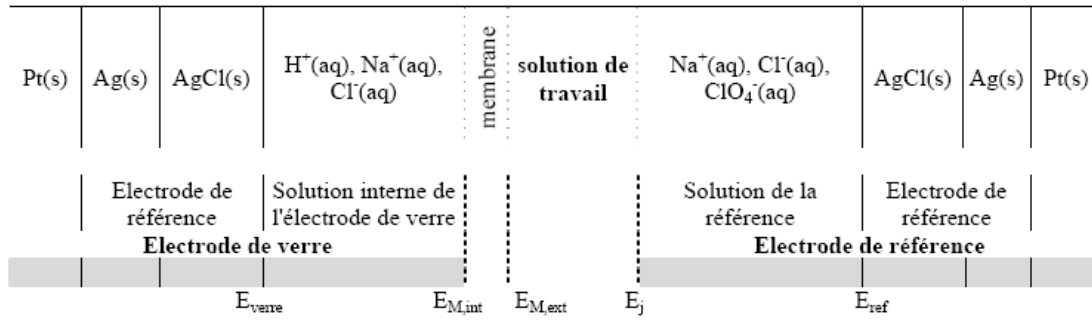


FIG. 7.1 – Description de la chaîne galvanique de l'électrode de verre combinée d'après [05VER]

La chaîne galvanique correspondant à l'électrode utilisée est représentée **FIG. 7.1**. La valeur de potentiel mesuré (E_m), et donc $-\log_{10}[\text{H}^+]$, correspond à la somme de plusieurs potentiels existant aux différentes interfaces. Pour l'électrode combinée reconditionnée décrite précédemment :

$$E_m = E_{\text{ref}} + E_j + E_{M,\text{ext}} - E_{M,\text{int}} - E_{\text{verre}} \quad (7.9)$$

où E_{ref} et E_{verre} sont les différences de potentiel des électrodes Ag/AgCl de référence et de verre respectivement, $E_{M,\text{int}}$ et $E_{M,\text{ext}}$ sont les différences de potentiel de part et d'autre de la membrane de verre sensible aux ions H^+ , et E_j est la différence de potentiel créée par la jonction liquide entre la solution de travail et la solution du compartiment de référence de l'électrode de verre. Trois de ces cinq potentiels sont propres à l'électrode et sont constants lors des mesures : E_{ref} , $E_{M,\text{int}}$ et E_{verre} . En effet, ces potentiels sont créés dans des compartiments fermés dont la composition ne varie pas, et n'est pas accessible à l'utilisateur. Par contre les potentiels E_j et $E_{M,\text{ext}}$ sont directement liés à la

solution de travail, ils varient pour chaque mesure. Ces différences de potentiels peuvent être décrites séparément :

$$E_{\text{ref}} = E_{\text{AgCl(s)/Ag(s)}}^0 - A_0 \log_{10} a_{\text{Cl}^-}_{\text{ref}} \quad (7.10)$$

$$E_{\text{M,ext}} - E_{\text{M,int}} = r A_0 \log_{10} \left(\frac{a_{\text{H}^+}_{\text{travail}}}{a_{\text{H}^+}_{\text{verre}}} \right) \quad (7.11)$$

$$E_{\text{verre}} = E_{\text{AgCl(s)/Ag(s)}}^0 - A_0 \log_{10} a_{\text{Cl}^-}_{\text{verre}} \quad (7.12)$$

Avec $A_0 = \frac{\ln(10)RT}{F}$, R la constante des gaz parfaits, T la température (K), F le nombre de Faraday et r le rapport entre la pente expérimentale de l'électrode et la pente théorique. La valeur de la température influe sur la valeur mesurée, toutes les étalonnages et les mesures sont réalisées à 22°C.

L'électrode est étalonnée en concentration (et non en activité) puisque les équations de spéciation font intervenir les bilans de matière, qui s'expriment en concentration, et la loi d'action de masse peut s'exprimer en concentration ou en activité.

$$E_m = r A_0 \log_{10} a_{\text{H}^+}_{\text{travail}} + E_j + K \quad (7.13)$$

avec $K = A_0 \log_{10} \left(\frac{a_{\text{Cl}^-}_{\text{ref}} a_{\text{Cl}^-}_{\text{verre}}}{a_{\text{H}^+}_{\text{verre}}} \right)$. Si la solution de remplissage est de composition identique à la composition des solutions de travail, le potentiel de jonction est nul. Sinon, il faut en tenir compte, le mesurer par exemple, s'il est différent entre les solutions de travail et celles utilisées pour étalonner l'électrode. Pour cette raison, il ne peut exister de solutions commerciales (universelle) d'étalonnage précis de l'électrode de verre, du moins quand le potentiel de jonction ne peut être négligé, *i.e.* pour des solutions de travail de force ionique supérieure à quelques dixièmes de mole par litre.

7.3 Estimation du potentiel de jonction

L'approximation utilisée consiste à dire que E_j est une fonction qui dépend principalement de la force ionique des solutions de références et de travail. Si les forces ioniques des deux solutions sont connues, la différence entre les potentiels des deux solutions $E_{m2} - E_{m1}$, mesurés avec la même électrode, permet de déterminer le potentiel de jonction, si l'on considère que r est indépendant du pH :

$$\Delta E_j = (E_{m2} - E_{m1}) - r A_0 \left(\log_{10} \frac{p_2}{p_1} + \log_{10} \frac{\gamma_{\text{H}^+}_2}{\gamma_{\text{H}^+}_1} + \log_{10} \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} \right) \quad (7.14)$$

Des mesures de potentiel de jonction ont été effectuées avec l'électrode reconditionnée. En effet, pour les mesures de solubilité des solides : $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (avec Ln=La, Nd, Eu, Dy), certains

échantillons sont préparés avec un électrolyte différent de NaClO_4 3 mol.L⁻¹. Il s'agit de solutions : NaClO_4 1 mol.L⁻¹, NaClO_4 0,5 mol.L⁻¹ et NaCl 3 mol.L⁻¹. $-\log_{10}[\text{H}^+]$ est mesuré dans de tels électrolytes, ainsi le potentiel de jonction est évalué. L'étalonnage est réalisé avec deux solutions tampons.

- Un tampon $\text{CO}_2(\text{g})/\text{HCO}_3^-$ obtenu par barbotage de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans une solution de composition NaHCO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NaClO_4 2,9 mol.L⁻¹.
- Un tampon $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, de composition NaHCO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NaOH 0,05 mol.L⁻¹ + NaClO_4 2,85 mol.L⁻¹ (cette solution correspond à une solution équimolaire $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, on évite ainsi d'utiliser un sel de Na_2CO_3 hygroscopique).

TAB. 7.1 – Mesure du potentiel de jonction dans des solutions de composition NaClO_4 1 mol.L⁻¹, NaClO_4 0,5 mol.L⁻¹ et NaCl 3 mol.L⁻¹.

Solutions tampons	p	I(m)	D	$-\log_{10} \gamma_{\text{H}^+}$	$-\log_{10} [\text{H}^+]_{\text{théo}}$	Em	ΔE_j	ΔpH_j
NaHCO_3 0,1M + NaClO_4 2,9 M + $\text{CO}_2(\text{g})$ 100%	1.1683	3.50	0.250	0.240	7.00	-76.9	0.0	0.00
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 0,05 M + NaClO_4 2,85 M						-226.0	0.0	0.00
NaHCO_3 0,1M + NaClO_4 0,9 M + $\text{CO}_2(\text{g})$ 100%	1.0507	1.05	0.206	-0.059	6.62	-75.6	-0.9	-0.02
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 0,05 M + NaClO_4 0,85 M						-244.1	0.8	0.01
NaHCO_3 0,1M + NaClO_4 0,4 M + $\text{CO}_2(\text{g})$ 100%	1.0266	0.51	0.176	-0.104	6.58	-79.8	-4.5	-0.08
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 0,05 M + NaClO_4 0,35 M						-256.6	-4.1	-0.07
NaHCO_3 0,1M + NaCl 2,9 M + $\text{CO}_2(\text{g})$ 100%	1.0663	3.20	0.247	0.137	6.82	-68.2	6.4	0.11
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 0,05 M + NaCl 2,85 M						-220.0	10.2	0.17

Les valeurs du potentiel de jonction déterminées pour chacun des deux tampons dans un même milieu sont assez proches. Par la suite nous utiliserons les valeurs suivantes :

- $\Delta E_{j, \text{NaClO}_4 \text{ 1 mol.L}^{-1}} = 0,0 \pm 0,9 \text{ mV}$ (soit aucune correction de pH),
- $\Delta E_{j, \text{NaClO}_4 \text{ 0,5 mol.L}^{-1}} = -4,3 \pm 0,2 \text{ mV}$ (soit une correction de pH d'environ 0,1 unité),
- $\Delta E_{j, \text{NaCl 3 mol.L}^{-1}} = 8 \pm 2 \text{ mV}$ (soit une correction de pH d'environ 0,2 unité),

7.4 Erreur alcaline

La partie active de l'électrode est la membrane de verre au contact de la solution de référence de l'électrode et de la solution de travail. Aux deux interfaces se produisent des échanges de protons (et d'ions sodium) entre verre et solution. Il apparaît donc deux différences de potentiel verre-solution ($E_{\text{M,ext}}$ et $E_{\text{M,int}}$). Ceci va entraîner l'existence d'une différence de potentiel entre les deux faces du verre, provoquée par la diffusion/migration des porteurs de charge à l'intérieur de la membrane. Le régime stationnaire est parfois long à atteindre car la mobilité des porteurs de charge est très faible dans le verre et la réponse de l'électrode n'est donc pas instantanée. Quand ce régime est atteint, la différence de potentiel entre les deux solutions est alors essentiellement liée aux activités du proton de part et d'autre de la membrane. L'ion sodium, beaucoup moins mobile, n'intervient que très peu et son influence ne se fait sentir qu'en milieu très basique lorsque la concentration en H^+ est très faible. Ceci est à l'origine de l'erreur, dite alcaline, de l'électrode de verre, qui peut intervenir dans nos solutions les plus basiques. Dans la pratique, cela se traduit par une diminution de r avec le pH plus ou moins importante suivant le type de membrane utilisé.

Bibliographie

- [31SCO] A.F. Scott (1931). The apparent volumes of salts in solutions. I. The test of empirical rule of Masson. *The Journal of Physical Chemistry*, 35(8) :2315–2329.
- [58GOL/POS] V.A. Golovnya et L.A. Pospelova (1958). Carbonate compounds of trivalent cerium. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, pages 37–46.
- [61POL/KON] N.S. Poluektov et L.I. Kononenko (1961). Spectrophotometric investigation of carbonato-complexes of the rare-earth elements. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 6(8) :938–941.
- [63PEA] R.G. Pearson (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85 :3533–3539.
- [64FRI/DOL] Y.D. Fridman et N.V. Dolgashova (1964). Fluoride carbonates of the rare-earth elements. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 9(3) :345–350.
- [65CHA] R.G. Charles (1965). Rare-earth carbonates prepared by homogeneous precipitation. *Journal of Inorganic & Nuclear chemistry*, 27 :1489–1493.
- [65CHO/GRA] G.R. Choppin et A.J. Graffeo (1965). Complexes of trivalent lanthanide and actinide ions.2. Inner-sphere complexes. *Inorganic Chemistry*, 4(9) :1254–1257.
- [66FAU/FRO] J. Faucherre, F. Fromage et R. Gobron (1966). Préparation à l'état solide et structure en solution des carbonates complexes de lanthanides. *Revue de Chimie Minérale*, 3 :953–991.
- [66IVA/SIFa] B.N. Ivanov-Emin, E.N. Siforova, M.M. Fisher et V. Mel'yado Kampos (1966). The solubility of certain lanthanide hydroxides in aqueous sodium hydroxide solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 11(3) :258–260.
- [66IVA/SIFb] B.N. Ivanov-Emin, E.N. Siforova, V. Mel'yado Kampos et E. Balestr Lafert (1966). Solubility of some lanthanide hydroxides in sodium hydroxide solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 11(8) :1054–1055.
- [67VOR/PYA] A.A. Voronkov et Y.A. Pyatenko (1967). The crystal structure of carboncernaite (Na, Ca)(TR, Sr, Ca, Ba)(CO₃)₂. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 8(5) :935–942. (langue russe).
- [68FRO] F. Fromage (1968). Sur les carbonates complexes des lanthanides. *Annales de Chimie*, 3 :457–467.
- [68MZA/DAV] N.V. Mzareulishvili et E.G. Davitashvili (1968). Formation reaction, composition and properties of carbonate compounds of gadolinium. *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzii SSR*, 49(2) :351–356. (langue russe).

- [69BER/CHO] S.L. Bertha et G.R. Choppin (1969). Hydration thermodynamics of lanthanide ions. *Inorganic Chemistry*, 8(3) :613–617.
- [69TSE/DEIa] I.N. Tselik, G.F. Deineka, V.D. Fedorenko et V.Y. Schvartsman (1969). Reaction of rare earth metal chlorides with ammonium carbonates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 14(9).
- [69TSE/DEIb] I.N. Tselik, G.F. Deineka, V.D. Fedorenko et V.Y. Schvartsman (1969). Reactions of the rare-earth chlorides with potassium carbonate in solution. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 35(35) :1042–1045. (langue russe).
- [70TSE/DEI] I.N. Tselik, G.F. Deineka et V.D. Fedorenko (1970). Interaction of rare-earth element chlorides with sodium carbonate solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 15(8) :1166–1168.
- [71DEL/POL] J. Delaunay, A. de Polignac, F. Fromage et J. Despujols (1971). Étude aux rayons X du dicarbonatogadolinate de potassium trihydraté. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 273 :692–695.
- [71MZA/DAV] N.V. Mzareulishvili, E.G. Davitashvili et V.P. Natidze (1971). On the holmium carbonates. *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzii SSR*, 62(3) :573–576. (langue russe).
- [72DEI/TSE] G.F. Deineka, I.N. Tselik et E.P. Il'inskaya (1972). Reaction of rare earth metal chlorides with ammonium carbonate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 17(5) :670–672.
- [72MZA] N.V. Mzareulishvili (1972). The interaction of dysprosium chloride and alkali metal carbonates. *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzii SSR*, 67(3) :593–596. (langue russe).
- [73MZA/NAT] N.V. Mzareulishvili, V.P. Natidze et H.N. Zedelashvili (1973). Concerning europium carbonates. *Izvestiya Akademii Nauk Gruzii SSR, Seriya Khimicheskaya*, 72(2) :345–348. (langue russe).
- [73NAG/WAK] K. Nagashima, H. Wakita et A. Mochizuki (1973). The synthesis of crystalline rare earth carbonates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46 :152–156.
- [74MOC/NAG] A. Mochizuki, K. Nagashima et H. Wakita (1974). The synthesis of crystalline hydrated double carbonates of rare earth elements and sodium. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47(3) :755–756.
- [74MZA/DAVa] N.V. Mzareulishvili, E.G. Davitashvili et V.P. Natidze (1974). Formation of terbium carbonates. In *Issled. Obl. Khim. Kompleksn. Prostykh. Soedin. Nek. Perekhodnykh Redk. Met.*, volume 2, pages 226–230. (langue russe).
- [74MZA/DAVb] N.V. Mzareulishvili, E.G. Davitashvili et V.P. Natidze (1974). The interaction of lutetium nitrate and the alkali metal carbonates and ammonium. *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzii SSR*, 75(3) :601–604. (langue russe).
- [76BAE/MES] C.F. Baes et R.E. Mesmer (1976). *The hydrolysis of cations*. John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto.
- [76MZA/NAT] N.V. Mzareulishvili et V.P. Natidze (1976). On interaction of erbium ions with sodium and cesium carbonates. *Izvestiya Akademii Nauk Gruzii SSR, Seriya Khimicheskaya*, 2(1) :14–21. (langue russe).

- [76SHA] R.D. Shannon (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32 :751–767.
- [78DUM/BIG] J. Dumonceau, S. Bigot, M. Treuil, J. Faucherre et F. Fromage (1978). Détermination des constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates(III). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 287 :325–327.
- [78RUZ/MAR] L.V. Ruzaikina, I.N. Marov, V.A. Ryabukhin, A.N. Ermakov et V.N.Filimova (1978). Investigation of the complexing of europium with carbonate ions. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 33(6) :1082–1088. (langue russe).
- [79DUM] J. Dumonceau (1979). *Stabilité des tétracarbonatolanthanidates (III) : application à l'étude des carbonates complexes mixtes*. Thèse, Université de Reims.
- [79DUM/BIGa] J. Dumonceau, S. Bigot, M. Treuil, J. Faucherre et F. Fromage (1979). Détermination des constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates(III). *Revue de Chimie Minérale*, 16 :583–592.
- [79DUM/BIGb] J. Dumonceau, S. Bigot, M. Treuil, J. Faucherre et F. Fromage (1979). Étude spectrophotométrique des tétracarbonatolanthanidates(III). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 289 :165–166.
- [79HAB/SPEa] A. Habenschuss et F.H. Spedding (1979). Coordination (hydration) of rare-earth ions in aqueous chloride solutions from X-ray-diffraction .1. TbCl_3 , DyCl_3 , ErCl_3 , TmCl_3 , and LuCl_3 . *Journal of Chemical Physics*, 70(6) :2797–2806.
- [79HAB/SPEb] A. Habenschuss et F.H. Spedding (1979). Coordination (hydration) of rare-earth ions in aqueous chloride solutions from X-ray-diffraction .2. LaCl_3 , PrCl_3 , and NdCl_3 . *Journal of Chemical Physics*, 70(8) :3758–3763.
- [79HOR/SUDa] W.D. Horrocks et D.R. Sudnick (1979). Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser - induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 101(2) :334–340.
- [79HOR/SUDb] W.D. Horrocks et D.R. Sudnick (1979). Time-resolved europium((III)) excitation spectroscopy - luminescence probe of metal-ion binding-sites. *Science*, 206(4423) :1194–1196.
- [79PIT] K.S. Pitzer (1979). *Theory : ion interaction approach p. 157-208 in Activity coefficients in electrolyte solutions*, volume 1. CRC Press.
- [79STO] R.H. Stokes (1979). *Thermodynamics of solutions p. 1-28 in Activity coefficients in electrolyte solutions*, volume 1. CRC Press.
- [80KAL/SEI] H.-J. Von Kalz et H. Seidel (1980). Lithium-Lanthanoid-Carbonate und Lithum-Lanthanoid-Oxidcarbonate. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 465 :92–108. (langue allemande).
- [81CIA/FER] L. Ciavatta, D. Ferri, I. Grenthe, F. Salvatore et K. Spahiu (1981). Studies on metal carbonate equilibria. 3. The lanthanum(III) carbonate complexes in aqueous perchlorate media. *Acta Chemica Scandinavica*, A 35 :403–413.

- [81GON/KES] F.A. Gonçalves et J. Kestin (1981). The viscosity of Na_2CO_3 and K_2CO_3 aqueous solutions in the range 20-60°C. *International Journal of Thermophysics*, 2(4) :315–322.
- [81SCH/SEI] V.H. Schweer et H. Seidel (1981). Natrium-Lanthanoid-Carbonate. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 477 :196–204. (langue allemande).
- [82BID] G. Bidoglio (1982). Characterization of Am(III) complexes with bicarbonate and carbonate ions at groundwater concentration levels. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 53(1) :45–60.
- [82KAL/SEI] H.-J. Kalz et H. Seidel (1982). Kalium-Lanthanoid-Carbonate. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 486 :221–228. (langue allemande).
- [82LUN] R. Lundqvist (1982). Hydrophilic complexes of the actinides. I. Carbonates of trivalent americium and europium. *Acta Chemica Scandinavica*, A36 :741–750.
- [83FER/GRE] D. Ferri, I. Grenthe, S. Hietanen et F. Salvatore (1983). Studies on metal carbonate equilibria. 5. The cerium(III)carbonate complexes in aqueous perchlorate-media. *Acta Chemica Scandinavica*, A 37 :359–365.
- [83MZA/DAVa] N.V. Mzareulishvili, E.G. Davitashvili et V.P. Natidze (1983). Studies of the system $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). *Izvestiya Akademii Nauk Gruzii SSR, Seriya Khimicheskaya*, 9(3) :172–175. (langue russe).
- [83MZA/DAVb] N.V. Mzareulishvili, E.G. Davitashvili et V.P. Natidze (1983). The study of interaction of thulium ions with carbonates sodium and ammonium. *Izvestiya Akademii Nauk Gruzii SSR, Seriya Khimicheskaya*, 9(2) :91–96. (langue russe).
- [86DAV] F. David (1986). Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous-solution. *Journal of the Less-Common Metals*, 121 :27–42.
- [86GRE/ROB] I. Grenthe, P. Robouch et P. Vitorge (1986). Chemical equilibria in actinide carbonate systems. *Journal of the Less-Common Metals*, 122 :225–231.
- [86MZA/NAT] N.V. Mzareulishvili et V.P. Natidze (1986). Study of the interaction of lanthanum nitrate with ammonium and alkali metal carbonates. *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzii SSR*, 121(1) :81–84. (langue russe).
- [87CAN/BYRa] K.J. Cantrell et R.H. Byrne (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 :597–605.
- [87CAN/BYRb] K.J. Cantrell et R.H. Byrne (1987). Temperature dependence of europium carbonate complexation. *Journal of Solution Chemistry*, 16(7) :555–566.
- [87MZA/NAT] N.V. Mzareulishvili et V.P. Natidze (1987). Study of the interaction of ions of cerium with alkali-metals and ammonium carbonates. *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzinskoj SSR*, 126(1) :81–84. (langue russe).
- [87ROB] P. Robouch (1987). *Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans la géosphère ; données chimiques*. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

- [87ROB/VIT] P. Robouch et P. Vitorge (1987). Solubility of PuO_2CO_3 . *Inorganica Chimica Acta*, 140(1/2) :239–242.
- [88RAO/CHA] R.R. Rao et A. Chatt (1988). Characterization of europium(III) carbonate complexes in simulated groundwater by solvent extraction. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 124-1 :211–225.
- [88THO/BYR] S.H. Thompson et R.H. Byrne (1988). Indicator ligands in metal complexation studies : role of 4-(2-pyridylazo)resorcinol in europium carbonate equilibrium investigations. *Analytical Chemistry*, 60 :19–22.
- [88YAM/NOM] T. Yamaguchi, M. Nomura, H. Wakita et H. Ohtaki (1988). An extended X-ray absorption fine structure study of aqueous rare earth perchlorate solutions in liquid and glassy states. *Journal of Chemical Physics*, 89(8) :5153–5159.
- [89BER/DEC] T. Berthoud, P. Decambox, B. Kirsch, P. Mauchien et C. Moulin (1989). Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous-solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta*, 220(1) :235–241.
- [89BUN/CHO] J.C.G. Bunzli et G.R. Choppin (1989). *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Science - Theory and Practice (Luminescent probes, J.C.G. Bünzli)*. Elsevier Amsterdam, Oxford, New-York, Tokyo.
- [89CHA/RAO] A. Chatt et R.R. Rao (1989). Complexation of europium(III) with carbonate ions in groundwater. *Material Research Society Symposium Proceeding*, 127 :897–904.
- [89RIG] C. Riglet (1989). *Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate*. Thèse, Université Paris 6.
- [90FEL/RAI] A.R. Felmy, D. Rai et R.W. Fulton (1990). The solubility of $\text{AmOHCO}_3(\text{c})$ and the aqueous thermodynamics of the system $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. *Radiochimica Acta*, 50(4) :193–204.
- [90MZA] N.V. Mzareulishvili (1990). Study of gadolinium ion interaction with alkali metal and ammonium carbonate. *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzii SSR*, 137(2) :309–312. (langue russe).
- [91MEI/KIM] G. Meinrath et J.I. Kim (1991). The carbonate complexation of Am(III) ion. *Radiochimica Acta*, 52-53 :29–34.
- [91MOU/DEC] C. Moulin, P. Decambox et P. Mauchien (1991). Analytical applications of time-resolved laser-induced fluorescence in the nuclear-fuel cycle. *Journal de Physique IV*, 1(c7) :677–680.
- [91NIE] M.W.F. Nielen (1991). Impact of experimental parameters on the resolution of positional isomers of aminobenzoic acid in capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography*, 542(1) :173–183.
- [91RAO/CHA] R.R. Rao et A. Chatt (1991). Studies on stability constants of europium(III) carbonate complexes and application of SIT and ion-pairing models. *Radiochimica Acta*, 54 :181–188.

- [92EVA] M. Evain (1992). U-Fit : a Cell Parameter Refinement Program.
- [92EYR/ACC] C. Eyraud et A. Accary (1992). Analyses thermique et calorimétrie différentielles. *Techniques de l'ingénieur*, P1295 :1–14.
- [92GRE/FUG] I. Grenthe, J. Fuger, R. J.M. Konongs, R. J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung et H. Wanner (1992). *Chemical thermodynamics of uranium*. Elsevier B. V. Amsterdam.
- [92LEE/BYR] J.H. Lee et R.H. Byrne (1992). Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 :1127–1137.
- [92MIL] F.J. Millero (1992). Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 :3123–3132.
- [92VIT] P. Vitorge (1992). $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ stabilities in environmental-conditions. *Radiochimica Acta*, 58-59 :105–107.
- [92WIM/KIM] H. Wimmer, J.I. Kim et R. Klenze (1992). A direct speciation of Cm(III) in natural aquatic systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta*, 58-59 :165–171.
- [93LEE/BYR] J.H. Lee et R.H. Byrne (1993). Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 :295–302.
- [93LOS/MEY] A. Lossin et G. Meyer (1993). $\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$: Erste einkristalle eines wasserfreien ternären Selten-Erd-Carbonats. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 619 :2031–2037. (langue allemande).
- [94GIF] E. Giffaut (1994). *Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides. Effets de la radiolyse et de la température*. Thèse, Université Paris-sud, Orsay.
- [94IRM/BER] M. Irmeler et C. Koeppland H. Bergmann (1994). *Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry, Rare earth elements, C 12b, Compounds with carbon*. Springer-Verlag (New-York).
- [94KIM/KLE] J.I. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, W. Runde et W. Hauser (1994). A study of carbonate complexation of Cm(III) and Eu(III) by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 213/214 :333–340.
- [94RIZ/CHO] E.N. Rizkalla et G.R. Choppin (1994). *Handbook on the physics and chemistry of rare earths Vol. 18 : Lanthanides/Actinides Chemistry (Chapter 127 : lanthanides and actinides hydration and hydrolysis)*. North-holland.
- [94RUN/KIM] W. Runde et J.I. Kim (1994). Chemisches Verhalten von drei- und funfwertigem Americium in Salinen NaCl-Lösungen. Rapport Technique RCM-01094, Technische Universität München.
- [95FRI/REI] W. Friedl, J.C. Reijenga et E. Kenndler (1995). Ionic strength and charge number correction for mobilities of multivalent organic anions in capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 709(1) :163–170.

- [95MOU/DEC] C. Moulin, P. Decambox, V. Moulin et J.G. Decaillon (1995). Uranium speciation in solution by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytical Chemistry*, 67(2) :348–353.
- [95OFF/CAP] S. Offerlé, H. Capdevila et P. Vitorge (1995). Np(VI)/Np(V) en milieu carbonate concentré. Rapport Technique Report CEA-N-2785, CEA.
- [95OLE/KIN] J.W. Olesik, J.A. Kinzer et S.V. Olesik (1995). Capillary electrophoresis- inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation. *Analytical Chemistry*, 67 :1–12.
- [95SIL/BID] R.J. Silva, G. Bidoglio, M.H. Rand, P.B. Robouch, H. Wanner et I. Puigdomenech (1995). *Chemical thermodynamics of americium*. Elsevier B. V. Amsterdam.
- [95SOL/GAR] J.A. Solera, J. García et M.G. Proietti (1995). Multielectron excitations at the L edges in rare-earth ionic aqueous solutions. *Physical Review B*, 51(5) :2678–2686.
- [96BRO] N. Broll (1996). Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur*, P1080 :1–18.
- [96LIU/MA] S. Liu et R.J. Ma (1996). Synthesis and structure of hydrated europium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 169(1) :190–192.
- [96RAO/RAI] L. Rao, D. Rai, A.R. Felmy, R.W. Fulton et C.F. Novak (1996). Solubility of $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ in concentrated Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions. *Radiochimica Acta*, 75 :141–147.
- [97ALL/BAN] B. Allard, S.A. Banwart, J. Bruno, J.H. Ephram, R. Grauer, I. Grenthe, J. Hadermann, W. Hummel, A. Jakob, T. Karapiperis, A.V. Plyasunov, I. Puigdomenech, J.A. Rard, S. Saxena et K. Spahiu (1997). *Modeling in aquatic chemistry*. Elsevier B. V. Amsterdam.
- [97DAV/FOU] F.H. David et B. Fourest (1997). Structure of trivalent lanthanide and actinide aquo ions. *New Journal of Chemistry*, 21(2) :167–176.
- [97KUT/KAL] I. Kutlu, H.-J. Kalz, R. Wartchow, H. Ehrhardt, H. Seidel et G. Meyer (1997). Kalium-Lanthanoid-Carbonate, $\text{KM}(\text{CO}_3)_2$ (M=Nd, Gd, Dy, Ho, Yb). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 623 :1753–1758. (langue allemande).
- [97MOU/DEC] C. Moulin, P. Decambox et P. Mauchien (1997). State of the art in time-resolved laser-induced fluorescence for actinides analysis : Applications and trends. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 226(1-2) :135–138.
- [98CHO/PET] G.R. Choppin et D.R. Peterman (1998). Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 174 :283–299.
- [98FAN/WEG] T. Fanghanel, H.T. Weger, T. Konnecke, V. Neck P. Paviet-Hartmann, E. Steinle et J.I. Kim (1998). Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl). *Radiochimica Acta*, 82 :47–53.
- [98ISH/UME] S.-I. Ishiguro, Y. Umebayashi, K. Kato, R. Takahashi et K. Ozutsumi (1998). Strong and weak solvation steric effects on lanthanoid(III) ions in N,N-dimethylformamide-N,N-dimethylacetamide mixtures. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 94 :3607–3612.

- [98KIM/KAT] T. Kimura et Y. Kato (1998). Luminescence study on the inner-sphere hydration number of lanthanide(III) ions in concentrated aqueous salt solutions in fluid and frozen states. *Journal of Alloys and Compounds*, 278(1-2) :92–97.
- [98KUT/MEY] I. Kutlu et G. Meyer (1998). Crystal structure of rubidium samarium dicarbonate, $\text{RbSm}(\text{CO}_3)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 213(2) :236.
- [98LIU/BYR] X. Liu et R.H. Byrne (1998). Comprehensive investigation of yttrium and rare earth element complexation by carbonate ions using ICP mass spectrometry. *Journal of Solution Chemistry*, 27(9) :803–815.
- [99FAN/KON] T. Fanghanel, T. Konnecke, H. Weger, P. Paviet-Hartmann, V. Neck et J.I. Kim (1999). Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions : Carbonate complexation in NaCl solution at 25°C. *Journal of Solution Chemistry*, 28(4) :447–462.
- [99FAN] C.A. Fannin (1999). *The rare earth elements as natural analogues for the actinides*. Thèse, Liverpool John More university.
- [99FAT/BUN] N. Fatin-Rouge et J.C.G. Bunzli (1999). Thermodynamic and structural study of inclusion complexes between trivalent lanthanide ions and native cyclodextrins. *Inorganica Chimica Acta*, 293(1) :53–60.
- [99LI/FU] D. Li, S. Fu et C.A. Lucy (1999). Prediction of electrophoretic mobilities. 3. Effect of ionic strength in capillary zone electrophoresis. *Analytical Chemistry*, 71(3) :687 –699.
- [99WRU/PAL] D.A. Wruck, C.E.A. Palmer et R.J. Silva (1999). A study of americium(III) carbonate complexation at elevated temperatures by pulsed laser photoacoustic spectroscopy. *Radiochimica Acta*, 85(1-2) :21–24.
- [00ALL/BUC] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein et I. Craig (2000). Coordination chemistry of trivalent lanthanide and actinide ions in dilute and concentrated chloride solutions. *Inorganic Chemistry*, 39(3) :595 –601.
- [00KLU/BYR] G.D. Klungness et R.H. Byrne (2000). Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium : the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron*, 19(1) :99–107.
- [00KOK] W.T. Kok (2000). Capillary electrophoresis : Instrumentation and operation. *Chromatographia*, Supplement volume 51(Part 1) :S5–S89.
- [00OHT/KAW] A. Ohta et I. Kawabe (2000). Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO_3 : Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions. *Geochemical Journal*, 34 :439–454.
- [00RUN/NEU] W. Runde, M.P. Neu, C. Van Pelt et B.L. Scott (2000). Single crystals and solution complex structure of $\text{Nd}(\text{CO}_3)_4^{5-}$. The first characterization of a mononuclear lanthanide(III) carbonato complex. *Inorganic Chemistry*, 39 :1050–1051.
- [00RUN/PEL] W. Runde, C. Van Pelt et P.G. Allen (2000). Spectroscopic characterization of trivalent f-element (Eu, Am) solid carbonates. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 :182–190.
- [01DAU] J.-L. Daudon (2001). Thermogravimétrie. *Techniques de l'ingénieur*, P1260 :1–21.

- [01FUG/NIT] J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M.H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J.C. Sullivan, W.J. Ullman, P. Vitorge et H. Wanner (2001). *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. Elsevier B. V. Amsterdam.
- [02FAN/EDW] C. Fannin, R. Edwards, J. Pearce et E. Kelly (2002). A study on the effects of drying conditions on the stability of $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Applied Geochemistry*, 17 :1305–1312.
- [02HUM/BER] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson et T. Thoenen (2002). Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. *Radiochimica Acta*, 90 :805–813.
- [02KAN/WRO] S.S. Kannamkumarath, K. Wrobel, K. Wrobel, C. B’Hymer et J.A. Caruso (2002). Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry : an attractive complementary technique for elemental speciation analysis. *Journal Of Chromatography A*, 975(2) :245–266.
- [02LID] D.R. Lide (2002). *CRC Handbook of Chemistry and Physics 83th Edition*. CRC Press, Boca Raton.
- [02WIC] M.S. Wickleder (2002). Inorganic lanthanide compounds with complex anions. *Chemical Reviews*, 102(6) :2011–2087.
- [03AUP/DEL] J. Aupiais, A. Delorme et N. Baglan (2003). Determination of the absolute mobility and the equivalent ionic conductivity of NpO_2^+ at 25°C and at infinite dilution by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 994(1-2) :199–206.
- [03COR/CAR] R. Cornelis, J. Caruso et H. Crews (2003). *Handbook of elemental speciation. Techniques and methodology*. Wiley.
- [03GUI/FAN] R. Guillaumont, T. Fanghanel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, I. Grenthe et M.H. Rand (2003). *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium ; plutonium, americium and technecium*. Elsevier B. V. Amsterdam.
- [03JAN] P. Janos (2003). Analytical separations of lanthanides and actinides by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 24(12-13) :1982–1992.
- [03KUC/MAR] B. Kuczewski, C.M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz et N. Trautmann (2003). Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples. *Analytical Chemistry*, 75(24) :6769–6774.
- [03MAU/ZHE] E. Mauerhofer, K. Zhernosekov et F. Rosch (2003). Limiting transport properties of lanthanide and actinide ions in pure water. *Radiochimica Acta*, 91(8) :473–477.
- [03NAG/KIM] R. Nagaishi, T. Kimura et S.P. Sinha (2003). Luminescence properties of lanthanide(III) ions in concentrated carbonate solution. *Molecular Physics*, 101(7) :1007–1014.
- [03PLA/MOU] G. Plancque, V. Moulin, P. Toulhoat et C. Moulin (2003). Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, 478B :11–22.

- [03TAV/POTa] M. Taverna, I. Le Potier et P. Morin (2003). Electrophorèse capillaire : appareillage. *Techniques de l'ingénieur*, P3366 :1–15.
- [03TAV/POTb] M. Taverna, I. Le Potier et P. Morin (2003). Electrophorèse capillaire : principe. *Techniques de l'ingénieur*, P3365 :1–12.
- [04DEL/GUE] D. Delacroix, J.P. Guerre et P. Leblanc (2004). *Radionucléides & Radioprotection*. EDP Sciences. ISBN : 2-86883-704-2.
- [04RAI/HES] D. Rai, N.J. Hess, M. Yui, A.R. Felmy et D.A. Moore (2004). Thermodynamics and solubility of $(U_xN_{1-x})O_2(am)$ solid solution in the carbonate system. *Radiochimica Acta*, 92 :527–535.
- [04TIM] A.R. Timerbaev (2004). Capillary electrophoresis of inorganic ions : An update. *Electrophoresis*, 25(23-24) :4008–4031.
- [04ZHA/KIM] P. Zhang, T. Kimura et Z. Yoshida (2004). Luminescence study on the inner-sphere hydration number of lanthanide(III) ions in neutral organo-phosphorus complexes. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22(6) :933–945.
- [05ALV/LAC] G. Alvarez-Llamas, M del rosario Fernandez de laCampa et A. Sanz-Medel (2005). ICP-MS for specific detection in capillary electrophoresis. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(1) :28–36.
- [05AMB/DEL] C. Ambard, A. Delorme, N. Baglan, J. Aupiais, F. Pointurier et C. Madic (2005). Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium. *Radiochimica Acta*, 93(11) :665–673.
- [05BUN/PIG] J.C.G. Bunzli et C. Piguet (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12) :1048–1077.
- [05CUR/KUL] E. Curti, D.A. Kulik et J. Tits (2005). Solid solutions of trace Eu(III) in calcite : Thermodynamic evaluation of experimental data over a wide range of pH and pCO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(7) :1721–1737.
- [05MIC] B. Michalke (2005). Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry : A report on technical principles and problem solutions, potential, and limitations of this technology as well as on examples of application. *Electrophoresis*, 26(7-8) :1584–1597.
- [05VER] T. Vercouter (2005). *Complexes aqueux de lanthanides(III) et actinides(III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation électrospray*. Thèse, Université d'Évry.
- [05VER/VITa] T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz, E. Giffaut, S. Hubert et C. Moulin (2005). Stabilities of the aqueous complexes $Cm(CO_3)_3^{3-}$ and $Am(CO_3)_3^{3-}$ in the temperature range 10–70°C. *Inorganic Chemistry*, 44(16) :5833–5843.
- [05VER/VITb] T. Vercouter, P. Vitorge, N. Trigoulet, E. Giffaut et C. Moulin (2005). $Eu(CO_3)_3^{3-}$ and the limiting carbonate complexes of other M^{3+} f-elements in aqueous solutions : a solubility and TRLFS study. *New Journal of Chemistry*, 29 :544–553.

- [06BUN] J.C.G. Bunzli (2006). Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Accounts of Chemical Research*, 39(1) :53–61.
- [06GAU/BLA] E.C. Gaucher, P. Blanc, F. Bardot, G. Braibant, S. Buschaert, C. Crouzet, A. Gautier, J-P. Girard, E. Jacquot, A. Lassin, G. Negrel, C. Tournassat, A. Vinsot et S. Altmann (2006). Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale. *Comptes Rendus Geoscience*, 338(12-13) :917–930.
- [06MAR/HEF] Y. Marcus et G. Hefter (2006). Ion pairing. *Chemical Reviews*, 106(11) :4585–4621.
- [06PAQ/RUSa] H. Paqueton et J. Ruste (2006). Microscopie électronique à balayage : images, applications et développements. *Techniques de l'ingénieur*, P865 :1–15.
- [06PAQ/RUSb] H. Paqueton et J. Ruste (2006). Microscopie électronique à balayage : principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, P866 :1–16.
- [06SON/SAL] J.E. Sonke et V.J.M. Salters (2006). Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6) :1495–1506.
- [06VIT/MAI] P. Vitorge, S. Maillard, D. You, C. Beaucaire, V. Philippini et T. Vercouter (2006). Solid solutions (pseudo-mixtures). In *1rst Annual Workshop Proceedings 6TH EC FP - FUNMIG IP*. (in press).
- [07AMB] C. Ambard (2007). *La spéciation du plutonium à l'état de traces par le couplage électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse à source plasma couplée par induction*. Thèse, Université de Paris sud XI.
- [07AUP/AMB] J. Aupiais, C. Ambard, S. Topin, N. Baglan, V. Philippini, R. Burgat et S. Faure (2007). Contribution of the capillarity electrophoresis - inductively coupled plasma mass spectrometry for actinide speciation studies. In *37th Journées des Actinides*, page F2.
- [07DUV] M. Duvail (2007). *Etude des trications lanthanide en solution aqueuse par dynamique moléculaire*. Thèse, Université Paris Sud XI.
- [07KAU/BEC] R. Kautenburger et H.P. Beck (2007). Complexation studies with lanthanides and humic acid analyzed by ultrafiltration and capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1159(1-2) :75–80.
- [07PHI] V. Philippini (2007). *Mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides(III)*. Thèse, Université Paris Sud XI.
- [07PHI/VERa] V. Philippini, T. Vercouter, A. Chaussé et P. Vitorge (2007). Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes among the lanthanide((III)) series. *Soumis*.
- [07PHI/VERb] V. Philippini, T. Vercouter, A. Chaussé et P. Vitorge (2007). Precipitation of $\text{AlkLn}(\text{CO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ from aqueous solutions for $\text{Alk}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ and $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$. *Journal of Solid State Chemistry*. *Soumis*.
- [07VIT/PHR] P. Vitorge, V. Phrommavanh, B. Siboulet, D. You, T. Vercouter, M. Descostes, C.J. Marsden, C. Beaucaire et J-P. Gaudet (2007). Estimating the stabilities of actinide aqueous species.

Influence of sulfoxy-anions on uranium(IV) geochemistry and discussion of Pa(V) first hydrolysis.
Comptes Rendus Chimie. doi :10.1016/j.crci.2007.04.015.