

## Np(V)/Np(IV) en solutions carbonate/bicarbonate concentrées

*Lætitia H. Delmau, Pierre Vitorge, Hélène Capdevila.*

CEA DCC/DESD/SESD/Section de GéoChimie, 92265 Fontenay aux Roses cedex,  
France

### Summary

A 1.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution of Np(V) is electrolysed to Np(IV) at -2.0 V/SHE.  $-\lg[\text{H}^+]$  is decreased from 10.4 to 7.2 by bubbling  $\text{CO}_2$  in these solutions, where Np(IV) spectra can be interpreted with the only lost of one  $\text{CO}_3^{2-}$  anion from the Np(IV) limiting complex. From these spectral changes, the following parameters are fitted:  $20.5 \pm 2.1$ ,  $8.44 \pm 0.9$  and  $28.9 \pm 2.9$  l/mol./cm for the  $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  molar absorptivity at 823, 990 and 1013 nm respectively, and  $54.5 \pm 5.5$ ,  $40.6 \pm 4.1$  and  $8.53 \pm 0.9$  for the  $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$  ones, and  $\lg([\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]/([\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}][\text{CO}_3^{2-}])) = 1.47 \pm 0.08$ ,  $1.63 \pm 0.05$ ,  $1.80 \pm 0.04$ ,  $1.79 \pm 0.10$  and  $2.21 \pm 0.03$  at the half point reaction in initially 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions. These values are extrapolated to 0 ionic strength by using the SIT:  $\lg k_5^\circ = 0.98 \pm 0.15$  l/mol. and  $\varepsilon(\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) = 0.44 \pm 0.05$  kg/mol. The redox potential of 0.3, 0.6, 1 and 1.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions of Np(V) and Np(IV) mixture, is stable usually after three hours at T from 5 to 60°C, and then for up to three weeks at 21.5°C. At 25°C, its values are 0.247, 0.234, 0.244 and 0.228 V/SEH in 0.3, 0.6, 1 and 1.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions. At  $I=0$ ,  $E = 0.52 \pm 0.1$  V/SEH and  $\Delta S/F = -1.1 \pm 0.7$  mV.°C<sup>-1</sup>. Assuming this potential is controlled by the  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-} + 2 \text{CO}_2 + e^- / \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  equilibrium, the formation constant of the limiting complex is deduced by using published values of the other needed equilibria:  $\lg \beta_5^\circ = 38 \pm 4$ . Qualitative results on the preparation and on the spectra of Np(IV) are used to explain the apparent contradictions between some published results.

### Résumé

Np(IV) est préparé par électrolyse à -2,0 V/ESH de Np(V) en solution  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,5 M. L'acidification de solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  par bullage de  $\text{CO}_2$ , permet de faire varier  $-\lg[\text{H}^+]$  de 7,2 à 10,4. La perte d'un  $\text{CO}_3^{2-}$  par le complexe limite suffit pour rendre compte des variations du spectre d'absorption de Np(IV) dans ces solutions. En sont déduites les absorbances molaires à 823, 990 et 1013 nm de  $20,5 \pm 2,1$ ,  $8,44 \pm 0,9$  et  $28,9 \pm 2,9$  l/mol./cm pour  $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  et  $54,5 \pm 5,5$ ,  $40,6 \pm 4,1$  et  $8,53 \pm 0,9$  l/mol./cm pour  $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ , avec  $\lg([\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]/([\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}][\text{CO}_3^{2-}])) = 1,47 \pm 0,08$ ,  $1,63 \pm 0,05$ ,  $1,80 \pm 0,04$ ,  $1,79 \pm 0,10$  et  $2,21 \pm 0,03$  au point de demi-réaction des solutions initialement  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,2 0,3 0,4 0,5 et 0,6 M. En utilisant la formule de la TIS, ces valeurs sont extrapolées à  $I = 0$ :  $\lg k_5^\circ = 0,98 \pm 0,15$  l/mol. et  $\varepsilon(\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) = 0,44 \pm 0,05$  kg/mol. Le potentiel de solutions de mélanges de Np(V) et Np(IV) à T de 5 à 60°C est généralement stable en 3 heures et ensuite jusqu'à 21 jours à 21,5°C. Il vaut à 25°C 0,247 0,234 0,244 et 0,228 V/ESH en solution  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,3 0,6 1 et 1,5 M. A  $I=0$ ,  $E = 0,52 \pm 0,1$  V/ESH et  $\Delta S/F = -1,1 \pm 0,7$  mV.°C<sup>-1</sup>. En supposant que  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-} + 2 \text{CO}_2 + e^- / \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  contrôle ce potentiel et en utilisant d'autres données publiées, la valeur standard de la constante de formation du complexe limite de Np(IV) est estimée à  $\lg \beta_5^\circ = 38 \pm 4$ . Les résultats qualitatifs sur la préparation de Np(IV) et ses spectres permettent de bien comprendre les contradictions apparentes des résultats précédents de la littérature.

## Avant-propos

Cette note est le rapport du stage de Laetitia Delmau effectué du 7 février au 6 juillet 1994 dans le cadre de son DEA (Radioéléments, Rayonnements, Radiochimie, Universités Paris 6, Paris 11, Grenoble 1, Tours et Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires). Il s'inscrit dans le cadre d'études en vue du stockage éventuel de déchets radioactifs et plus particulièrement de la construction de la banque de données thermodynamiques (TDB) de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (OCDE) pour laquelle j'ai rédigé les projets de paragraphes sur Np(V) et Np(IV) en milieu carbonate celui sur Np(IV) est publié en note bibliographique CEA-BIB 246 (1995). Elle contient des spectres supplémentaires des deux complexes de Np(IV)). Il en ressort qu'une seule mesure (très approximative selon les auteurs) précédemment publiée pourrait être utilisée pour connaître le potentiel redox du couple Np(V)/Np(IV) en milieu carbonate (son principal auteur, Fedosseev, est actuellement en stage au CEA). Cette donnée est indispensable pour prévoir le comportement du neptunium dans les eaux naturelles profondes (car réductrices). Comme tous les travaux accessibles, le présent rapport sera ultérieurement critiqué dans le cadre de la TDB, nous donnons en supplément quelques réinterprétations (par moi-même pour certaines mesures potentiométriques et par Hélène Capdevila pour l'étude spectrophotométrique): elles confirment qualitativement les résultats du DEA et permettront de préciser certaines marges d'incertitude et valeurs numériques. L'objectif du stage était d'obtenir quelques résultats qualitatifs pour conforter nos interprétations de la seule donnée publiée. Les résultats du DEA vont au-delà de l'objectif initial puisqu'ils fournissent de loin les mesures les plus précises et les plus nombreuses du potentiel d'oxydoréduction du couple Np(V)/Np(IV) en milieu carbonate concentré. De plus l'influence de la température a été étudiée et les mesures spectrophotométriques sont inédites. En outre, les résultats d'oxydoréduction sont une vérification expérimentale de la pertinence de la méthodologie employée qui permet, pour la première fois, d'obtenir des solutions de Np(IV) suffisamment stables en milieu carbonate concentré, pour permettre des mesures potentiométriques. Cette méthode devrait donc pouvoir être employée pour vérifier la stoechiométrie proposée du complexe limite de Np(IV) en reproduisant la mesure dans tout le domaine de conditions chimiques qu'il faudra contrôler avec plus de précision (espérons que ces mesures et programmes actuellement arrêtés, pourront être repris). Comme indiqué tout au long de ce rapport, les résultats numériques ne sont pas validés. Christian Dautel et Patrick Tran Thé nous ont aidé à relire et mettre en forme le manuscrit. Nous rajoutons la publication présentée à Migration'95 à Saint-Malo issue de ce travail en partie.

*Pierre Vitorge*

## Résumé long

Le neptunium est un des éléments destinés à être stockés en profondeur au sein d'une formation géologique stable. La chimie de cet élément est étudiée en milieu acide et en milieu carbonate concentré afin de pouvoir travailler dans des domaines où la solubilité est suffisante. Ces études permettent par la suite d'interpoler les modèles aux milieux géologiques, c'est-à-dire réducteurs et (faiblement) carbonatés. Le but de cette étude n'est donc pas de modéliser les conditions géologiques, mais d'approfondir les connaissances sur le comportement du neptunium en milieu carbonate et d'acquérir des données de base sur cet élément.

Le neptunium est stable au degré d'oxydation cinq en milieu carbonate concentré. Le couple Np(VI)/Np(V), du fait qu'il n'engendre que l'échange d'un électron, est réversible et assez bien connu. Au contraire, Np(IV) en milieu carbonate n'a fait l'objet que de peu d'études. C'est néanmoins grâce aux connaissances acquises sur les autres degrés d'oxydation qu'il va être possible de déduire des renseignements sur Np(IV).

L'attention se porte tout d'abord sur la détermination du domaine d'existence du complexe limite pentacarbonaté du Np(IV). Le Np(IV) est produit par électrolyse complète de Np(V) en milieu carbonate. La diminution du pH (par barbotage de CO<sub>2</sub>(g)) dans cette solution permet de mettre en évidence par spectrophotométrie la dissociation du

complexe limite pentacarbonaté en son complexe précurseur et mesurer  $k_5 = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}][\text{CO}_3^{2-}]}$ . Les valeurs des coefficients d'extinction molaire des deux espèces pures sont également calculées. Ces expériences sont faites à différentes forces ioniques: en utilisant "la Théorie de l'Interaction Spécifique" (TIS ou SIT en anglais), on extrapole alors la valeur des constantes thermodynamiques à force ionique nulle.

Dans un deuxième temps, la mesure du potentiel d'une solution contenant un mélange de Np(V) et de Np(IV) en milieu carbonate concentré permet de déduire  $\beta_5^{\text{IV}} = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}]}{[\text{Np}^{4+}][\text{CO}_3^{2-}]^5}$ , la constante de complexation de Np(IV). En effet, les données supplémentaires nécessaires à ce calcul, c'est-à-dire la valeur du potentiel normal du couple Np(V) / Np(IV) en milieu acide et la constante de complexation du Np(V) en milieu carbonate sont connues. Le mélange Np(V) / Np(IV) est obtenu par une électrolyse partielle d'une solution de Np(V) en milieu carbonate. La mesure du potentiel de la solution est réalisée par une méthode de potentiométrie statique. Du fait que le système Np(V) / Np(IV) est irréversible, la détermination du potentiel par voltampérométrie cyclique ne peut être utilisée ici. Les expériences ayant été reproduites à plusieurs forces ioniques, les valeurs correspondantes sont extrapolées à force ionique nulle.

La variation d'entropie associée à la réaction  $\text{Np(V)} + e^- \rightleftharpoons \text{Np(IV)}$  est calculée grâce à des expériences consistant à enregistrer les valeurs du potentiel en fonction de la température. La pente des courbes est en effet égale à cette grandeur thermodynamique; l'enthalpie libre est proportionnelle au potentiel. Les expériences sont menées à différentes forces ioniques, la valeur de la variation d'entropie est extrapolée à force ionique nulle de la même façon que pour les deux cas précédents.

La comparaison de l'ensemble des résultats avec ceux des deux actinides précédant et suivant le neptunium dans la classification périodique (uranium et plutonium) est également faite afin de vérifier la validité de l'ensemble des résultats.