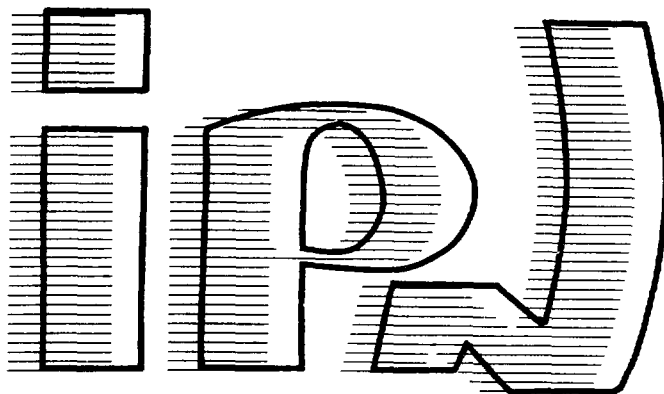


F29200749

I.P.N. BP n°1 - 91406 ORSAY

**institut de physique nucléaire**  
CNRS - IN2P3 - UNIVERSITÉ PARIS - SUD



IPNO-DRE 91-15

**MESURES CONDUCTIMETRIQUES DE DyCl<sub>3</sub> EN  
SOLUTIONS AQUEUSES DILUEES.**

**B. FOUREST\*, R. BURY\*\*, L. MORSS\*\*\*, J. M'HALLA\*\*\*\*,  
F. DAVID\***

- \* Institut de Physique Nucléaire, 91406 ORSAY cedex, France
- \*\* Université Pierre et Marie Curie, 75230 PARIS cedex 05, France
- \*\*\* Argonne National Laboratory, 60439 ILLINOIS, Etats-Unis
- \*\*\*\* Faculté des Sciences et Techniques, MONASTIR, Tunisie

## MESURES CONDUCTIMETRIQUES DE DyCl<sub>3</sub> EN SOLUTIONS AQUEUSES DILUEES.

B. FOUREST\*, R. BURY\*\*, L. MORSS\*\*\*, J. M'HALLA\*\*\*\*, F. DAVID\*

\* Institut de Physique Nucléaire, 91406 ORSAY cedex, France

\*\* Université Pierre et Marie Curie, 75230 PARIS cedex 05, France

\*\*\* Argonne National Laboratory, 60439 ILLINOIS, Etats-Unis

\*\*\*\* Faculté des Sciences et Techniques, MONASTIR, Tunisie

### RESUME:

L'extrapolation linéaire des données expérimentales obtenues sur des mélanges DyCl<sub>3</sub> + HCl faiblement concentrés conduit à déterminer la conductibilité équivalente limite du dysprosium, soit  $\lambda^{\circ}_{Dy^{3+}} = (62,9 \pm 0,7) \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ . Une deuxième série d'expériences portant sur DyCl<sub>3</sub> très dilué dans l'eau pure a permis de mettre en évidence une très légère hydrolyse du cation, dont la première constante a été estimée de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$  ( $pK = 7,2 \pm 0,5$ ) par application de la loi d'Onsager-Kim sur les mélanges d'électrolytes.

### INTRODUCTION:

Dans de récents rapports (1,2), on a montré que les propriétés de transport des éléments 4f et 5f varient, en fonction du rayon cristallographique de l'élément, suivant des courbes en S propres à chaque série. Cependant les propriétés de transport considérées, obtenues par voie radiochimique, (coefficients de diffusion (3) et mobilités ioniques (4,5,6)), n'étaient mesurées qu'à des forces ioniques I supérieures ou égales à 0,1 M. Par conséquent, la nécessité d'extrapoler ces données pour I = 0 rendent utiles les mesures de conductivité qui peuvent être déterminées pour des concentrations très faibles, de l'ordre de  $10^{-4} \text{ M}$ .

De telles mesures ont conduit à des données cohérentes pour le début de la série lanthanide (7). Elles montrent, en particulier, que les valeurs de conductibilité équivalente limite  $\lambda^{\circ}$ , proposées initialement par Spedding et al (8) pour différents sels de terres rares, doivent être corrigées (9). En effet, certains effets secondaires

ne doivent pas être ignorés, notamment ceux dus à l'hydrolyse partielle des cations et à la présence de CO<sub>2</sub> dissous, car ils peuvent fausser notablement (de quelques %) les mesures.

En ce qui concerne la fin de la série 4f, on s'attend, d'après les résultats antérieurs (5), à voir les valeurs de conductibilité équivalente limite passer de 67 à 63  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$  (1). C'est pourquoi il était intéressant de traiter le cas d'un ion devant se situer sur le deuxième palier de la courbe en S mentionnée plus haut, en l'occurrence Dy<sup>3+</sup>. De plus, dans la perspective de prolonger ce travail sur les éléments actinides, pour permettre une meilleure comparaison 4f/5f, il était également utile de mettre au point une méthode expérimentale applicable à des petits volumes de solutions, afin de rendre aussi faible que possible la quantité de produit radioactif nécessaire à la mesure. Cela impose la conception d'une cellule miniaturisée, qui n'en demeurerait pas moins performante. L'objectif de ce travail était donc aussi de mettre au point la cellule et de préciser le protocole expérimental qui serait appliqué par la suite aux éléments lourds tels que l'américium ou le californium.

Rappelons que la propriété de transport d'un ion est directement reliée à sa taille en solution. Elle constitue, dans le cas des éléments f les plus lourds, le moyen privilégié d'atteindre la structure de l'ion considéré (2). Celle-ci est à son tour indispensable à l'évaluation de plusieurs grandeurs thermodynamiques, non accessibles par l'expérience lorsqu'il s'agit d'éléments transplutoniens. En particulier, la détermination du rayon de l'ion hydraté a été mise à profit dans le calcul de l'enthalpie d'hydratation et de l'entropie des ions aquo des éléments f trivalents (10,1).

## **PARTIE EXPERIMENTALE:**

### **Préparation des solutions:**

- Deux ampoules A et B scellées contenant respectivement 12,98 et 4,76 mg de chlorure anhydre de dysprosium de haute pureté (sel resublimé) ont été préparées au Laboratoire d'Argonne.

Elles ont été cassées directement dans les fioles destinées à la préparation des solutions mères; Leurs concentrations, autour de

$10^{-3}$  M, ont été déterminées avec précision par pesée des volumes d'eau ajoutés, en prenant pour valeur de la densité:

$$\rho = \rho^{\circ} (1 + \gamma \cdot \omega) = 0,99707 (1 + 0,247 \cdot \omega)$$

avec  $\omega$  en moles  $\text{Kg}^{-1}$  et  $\gamma$  un paramètre ajusté à partir du poids molaire et de la densité du sel.

- L'eau utilisée est une eau déionisée laissée plusieurs jours au contact de l'atmosphère. Dans ces conditions, la conductivité atteinte à l'équilibre se situe entre 1 et  $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . ( $\chi_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

- La solution de HCl, mélangée à celle de  $\text{DyCl}_3$  dans les mêmes proportions, provient d'une solution Merck 1N diluée 1000 fois. Sa concentration exacte est établie en relevant sa résistance R et en appliquant la relation de Harned rapportée en réf. 7. Le calcul procède par boucles jusqu'à observation de la convergence. Soit pour la (I+1)<sup>ème</sup> boucle:

$$C(I+1) = (1000 \cdot K/R) / (426,1 - [ (158,653\sqrt{C(I)} / 1 + 1,4151\sqrt{C(I)}) ])$$

avec  $C(I=0) = (1000 \cdot K/R) / 426,1$

K étant la constante de la cellule.

### **Appareillage:**

Les mesures de résistance des différentes solutions ont été fournies par un pont Wayne Kerr, modèle B 642, opérant à une fréquence fixe de 1591,5 Hz.

Durant la mesure, la cellule était plongée dans un bain d'huile (description en réf. 3a) thermostaté à  $25^{\circ} \text{C}$  et régulé à mieux que le centième de degré.

### **Cellule:**

Il a clairement été mis en évidence un phénomène d'adsorption des ions  $\text{H}^+$  sur les parois de la cellule lorsque celle-ci est en pyrex (7). Ce phénomène bien connu (11) d'échange cationique, qui peut être contourné en saturant préalablement les sites, est aisément détec-

table en solution diluée et s'avère gênant dans la mesure où l'addition d'eau implique un effet inverse de désorption.

C'est pourquoi, la présente cellule a été conçue en quartz. Elle consiste, selon le schéma de la Fig. 1, en un erlenmeyer de 50 ml prolongé à la base par un petit compartiment de 2 mL environ contenant les deux électrodes en platine platiné. Celles-ci ont été réalisées à partir de rondelles de platine de 7,5 mm de diamètre et de 0,1 mm d'épaisseur, chacune reliée par soudure électrique à une tige de platine qui les maintient parallèles à une distance de 6 mm l'une de l'autre.

La soudure Pt-quartz n'étant pas envisageable, les fils de platine pénètrent chacun dans un capillaire creusé à cet effet dans chacun des rodages fermant le compartiment de la cellule. L'emploi d'une colle au silicone (Ara de Araldite), introduite sous dépression dans les capillaires, assure l'étanchéité du compartiment à ce niveau et permet de bloquer les rodages dans leur position définitive.

La détermination de sa constante a été effectuée, dans les meilleures conditions, au Laboratoire d'Electrochimie de Paris VI, à partir de solutions de KCl, de concentration C, dont la conductivité théorique est donnée par:

$$\Lambda^{\text{th}} = 149,93 - 94,65 \sqrt{C} + 58,74 C \log C + 198,4 C.$$

$$\text{soit: } K = \Lambda^{\text{th}} / \Lambda^{\text{exp}} = 0,5855 \pm 0,0021$$

La précision relativement limitée du résultat de cet étalonnage (l'incertitude sur K est de l'ordre de 0,35 %) tient en grande partie aux faibles dimensions de la cellule et à d'infimes problèmes d'infiltration attribués aux défauts du collage.

### **RESULTATS:**

Le protocole expérimental adopté reprend, pour l'essentiel, celui précédemment préconisé par les auteurs (7), et s'appuie sur le même développement théorique. Il a été vérifié compatible avec une manipulation en boîte à gants.

En général, les différentes dilutions successives à l'eau de conductivité ont été réalisées directement dans la cellule et évaluées par pesées. La solution atteint son équilibre en température environ 10-15 minutes après avoir été immergée dans le bain thermostaté. La cellule est alors basculée, et la solution mise au contact des électrodes. Cette opération est renouvelée jusqu'à concordance des valeurs de résistances relevées.

Deux séries d'expériences ont ainsi été effectuées:

1 - Mesures sur DyCl<sub>3</sub> + HCl:

Dans la première série d'expériences, la solution de travail consiste en un mélange équimolaire ( $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  M au départ) de DyCl<sub>3</sub> et de HCl. La présence de l'acide évite d'avoir à prendre en compte l'hydrolyse de l'ion Dy<sup>3+</sup>, ainsi que la conductivité résiduelle de l'eau. Les seuls ions  $i$  à considérer sont dès lors: Dy<sup>3+</sup>, H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

Le principe sur lequel se base le mode opératoire est ici brièvement rappelé:

La conductibilité ionique de chaque ion est supposée obéir à l'équation d'Onsager-Kim, valable à grande dilution:

$$\lambda_i = \lambda_i^\circ - S_i \sqrt{I}$$

$I$  étant la force ionique de la solution.

On montre aisément (7) que toute dilution du mélange initial par addition d'eau ne modifie pas les pentes  $S_i$  et que, par conséquent, la conductivité du mélange  $\chi = K / R$  varie, en fonction du paramètre  $\beta$  caractérisant la dilution ( $\beta = C_i / C_i^0$ ;  $0 < \beta < 1$ ) selon:

$$\chi / \beta = \chi^\circ - S \sqrt{\beta}$$

avec  $\chi^\circ = 10^{-3} \sum z_i C_i \lambda_i^\circ$

On voit donc que l'extrapolation à dilution infinie ( $\beta = 0$ ) de la variation linéaire  $\chi / \beta = f(\sqrt{\beta})$  conduit à la détermination de  $\chi^\circ$ ; Connaissant, par ailleurs, les différentes charges  $z_i$  et concentrations  $C_i$  des trois ions présents en solution, ainsi que les valeurs de  $\lambda_{H^+}^\circ$

$$K_A = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad [\text{II}]$$

Or, si la valeur de  $K_A$  est bien connue ( $K_A = 4,3 \cdot 10^{-7}$  M à 25° C, dans l'eau), celles de  $K_H$  trouvées dans la littérature et se rapportant à  $\text{Dy}^{3+}$  diffèrent notablement: l'une est estimée à  $10^{-8}$  M, sur la base d'une corrélation établie pour l'ensemble des terres rares trivalentes par Kumok et Serebrennikov (12), ainsi que Baes et Messmer (13), l'autre de  $10^{-5,6}$  (14) est issue de l'application d'une méthode de partage également sujette à caution (12).

C'est pourquoi,  $K_H$  sera pris comme paramètre ajustable dans le développement rapporté ci-après.

D'après l'article cité en réf.7, la conductibilité du mélange ionique à traiter peut s'écrire:

$$\begin{aligned} \chi = 10^{-3} & \left[ 3C^{\circ}_{\text{DyCl}_3}(\lambda_{\text{Dy}^{3+}} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + \frac{C^{\circ}_{\text{DyCl}_3} \cdot K_H}{C_{\text{H}^+} + K_H} (2\lambda_{\text{DyOH}^{2+}} - 3\lambda_{\text{Dy}^{3+}}) \right. \\ & \left. + \frac{C \cdot K_A}{C_{\text{H}^+} + K_A} \lambda_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{H}^+} \cdot \lambda_{\text{H}^+} \right] \quad [1] \end{aligned}$$

$C'$  représentant la concentration d'acide carbonique dissous;  $C'$  s'exprime, en fonction de la conductivité propre de l'eau,  $\chi_o$ , selon:

$$C' = (C^{\circ}_{\text{H}^+} + K_A) (C^{\circ 2}_{\text{H}^+} - K_e) / C^{\circ}_{\text{H}^+} + K_A$$

$$\text{avec: } C^{\circ}_{\text{H}^+} = 1000 \chi_o / (\lambda^{\circ}_{\text{H}^+} + \lambda^{\circ}_{\text{HCO}_3^-})$$

$$\text{et: } K_e = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^{\circ}\text{C}$$

Par ailleurs, si l'on admet pour valeur de  $\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}}$  celle précédemment déterminée à partir de la première série d'expériences, on pourra estimer, par application de la loi de Fuoss-Onsager (15), la valeur théorique que prendrait  $\chi$  en l'absence de phénomène d'hydrolyse ; soit :

$$\chi_{\text{th}} = 10^{-3} [3C_{\text{DyCl}_3}(\lambda_{\text{Dy}^{3+}} + \lambda_{\text{Cl}^-})] = 3 \cdot 10^{-3} C_{\text{DyCl}_3} \Lambda_{\text{th}} \quad [2]$$

$$\text{avec: } \Lambda_{\text{th}} = (\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}} + \lambda^{\circ}_{\text{Cl}^-}) - 2,45 [B_1(\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}} + \lambda^{\circ}_{\text{Cl}^-})(q/1 + \sqrt{q}) + B_2] \sqrt{C_{\text{DyCl}_3}}$$

$$\text{et: } q = \frac{0,75(\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}} + \lambda^{\circ}_{\text{Cl}^{-}})}{\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}} + 3\lambda^{\circ}_{\text{Cl}^{-}}}; B_1 = 3 \times 0,7852; B_2 = 4 \times 30,32$$

La différence entre  $\chi_{\text{th}}$  et la valeur de  $\chi$  effectivement mesurée,  $\chi_{\text{exp}}$ , reflète la contribution des ions  $\text{H}^+$  due à l'hydrolyse et à la dissociation partielle de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Elle dépend surtout de  $K_{\text{H}}$ , par l'intermédiaire des trois derniers termes de l'expression [1] donnant  $\chi$ , termes dans lesquels  $\lambda_{\text{DyOH}^{2+}}$ ,  $\lambda_{\text{H}^+}$  et  $\lambda_{\text{Dy}^{3+}}$  seront remplacés, en première approche par leurs valeurs respectives à dilution infinie:

$$\lambda^{\circ}_{\text{DyOH}^{2+}} = (130 - \lambda^{\circ}_{\text{Cl}^{-}})\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{eq}^{-1}; \lambda^{\circ}_{\text{HCO}_3^{-}} = (394,3 - \lambda^{\circ}_{\text{H}^+})\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{eq}^{-1}$$

Les résultats obtenus sur les deux solutions testées (correspondant aux ampoules A et B) aux diverses dilutions étudiées ( $1 \leq \beta \leq 0,303$ ) ont été traités, dans un premier temps, en négligeant totalement l'hydrolyse des cations  $\text{Dy}^{3+}$ . L'ensemble des 12 points expérimentaux reportés sur la Fig.3, obéit à une variation linéaire dont l'ajustement aux moindres carrés ( $\frac{\chi - \chi^{\circ}}{\beta} = 419,33 - 46,92\sqrt{\beta}$ ) conduit à déterminer une valeur approchée de  $\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}}$  égale à:  $63,82 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{eq}^{-1}$ .

Comme prévu, cette valeur est légèrement plus élevée que celle établie précédemment ( $\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}} = 62,91 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{eq}^{-1}$ ); La différence relevée, soit  $0,91 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{eq}^{-1}$ , prouve une faible hydrolyse de  $\text{Dy}^{3+}$ . Rappelons que dans le cas de  $\text{Gd}^{3+}$ , par exemple, M'Halla et al (7) avaient relevé un  $\Delta\lambda^{\circ}_{\text{Gd}^{3+}}$  de  $0,6 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{eq}^{-1}$ , correspondant à une valeur de  $K_{\text{H}}$  de l'ordre de  $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1}$ ; Alors que, dans le cas de  $\text{La}^{3+}$ , l'écart sur  $\lambda^{\circ}_{\text{La}^{3+}}$  ( $= 2,7 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{eq}^{-1}$ ) s'explique par une valeur de  $K_{\text{H}} = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1}$ .

L'étape suivante a donc consisté à évaluer  $K_{\text{H}}(\text{Dy}^{3+})$  en procédant comme expliqué ci-dessus, c'est à dire :

- en calculant, tout d'abord, pour chaque concentration  $C_{\text{DyCl}_3} (= \beta \cdot C^{\circ}_{\text{DyCl}_3})$ , une valeur de  $\chi$  théorique,  $\chi_{\text{th}}$ , à l'aide de l'expression [2] qui prend, dans le cas présent, la forme numérique simplifiée:

$$\chi_{\text{th}} = 0,418 C_{\text{DyCl}_3} (1 - 3,426 \sqrt{C_{\text{DyCl}_3}})$$



- en effectuant ensuite la différence entre ( $\chi_{\text{mes}} - \chi_0$ ) et  $\chi_{\text{th}}$ ,  $\Delta\chi$ , qui permettra une première évaluation de  $K_H$ :

$$K_H = \frac{1000 \Delta\chi}{2 \times 130} \frac{1000 \chi_0}{394,3} \frac{1}{C_{\text{DyCl}_3}}$$

Pour affiner cette valeur de  $K_H$ , il est nécessaire de préciser d'avantage la valeur de  $C_{\text{H}^+}$ , laquelle dépend à son tour de  $K_H$  puisque  $\text{H}^+$  intervient dans les équilibres [I] et [II] et que, en reprenant l'équation 8 de la référence 7 :

$$C_{\text{H}^+} = [K_H \cdot C^{\circ}_{\text{DyCl}_3} (1 - \frac{K_H}{C_{\text{H}^+}}) + K_A \cdot C^{\circ}_{\text{H}_2\text{CO}_3} (1 - \frac{K_A}{C_{\text{H}^+}}) + \frac{K_e}{C_{\text{H}^+}}]^{1/2}$$

Le programme de calcul prévoit donc deux boucles imbriquées, de sorte que, pour chaque valeur de  $K_H$  estimée, la valeur de  $C_{\text{H}^+}$  soit optimisée, laquelle est injectée dans un nouveau calcul de  $K_H$ .

Le Tableau 2 résume les valeurs ainsi obtenues sur  $\Lambda_{\text{th}} = \frac{1000\chi_{\text{th}}}{3C_{\text{DyCl}_3}} = \lambda_{\text{Dy}^{3+}} + \lambda_{\text{Cl}^-}$ ,  $C_{\text{H}^+}$ ,  $K_H$  et  $\alpha_{\text{hyd}} = \frac{K_H}{C_{\text{H}^+}} = \frac{[\text{DyOH}^{2+}]}{[\text{Dy}^{3+}]}$  pour chaque valeur de  $\beta$  et de  $\chi_{\text{mes}}$  introduite. Afin de ne pas privilégier les points expérimentaux offrant les plus forts  $\Delta\chi$ , et pour mieux préciser l'effet apparent de la dilution sur les données déduites par le calcul, les valeurs de  $\chi_{\text{mes}}$  prises en compte sont les valeurs ajustées linéairement, d'après la droite de la Fig.3. Dans ces conditions, la constante d'hydrolyse  $K_H$  varie de  $4,4 \cdot 10^{-8}$  M (pour  $\beta=1$ ) à  $7,6 \cdot 10^{-8}$  M (pour  $\beta = 0,3$ ), soit autour d'une moyenne de  $6 \cdot 10^{-8}$  M, correspondant à un pK de 7,2, proche des valeurs généralement admises pour les terres rares les plus lourdes ( $7,6 < \text{pK} < 8,0$ ) (13).

On remarquera toutefois que le degré d'hydrolyse  $\alpha_{\text{hyd}}$  ne dépasse guère le pour cent et que seule une excellente précision des mesures de conductivité permet une évaluation satisfaisante de  $K_H$ . En particulier, une incertitude de 0,7 sur la valeur de  $\lambda^{\circ}_{\text{Dy}^{3+}}$  se traduit par une différence de 0,5 sur la valeur du pK =  $-\log K_H$ . La valeur de première constante d'hydrolyse déterminée dans ce travail sur  $\text{Dy}^{3+}$  justifie néanmoins les corrections à apporter aux valeurs de  $\lambda^{\circ}$  dues à Spedding et al (8), non seulement pour les premiers éléments de la série mais aussi pour les derniers connus

pour être moins hydrolysables. L'importance de ces corrections est mise en évidence sur la Fig. 4 où l'on peut constater que les valeurs de  $\lambda^\circ$  corrigées par David et M'Halla (16) se trouvent confirmées par les récentes données expérimentales tant dans le cas de  $\text{La}^{3+}$  (7) que dans celui ici traité de  $\text{Dy}^{3+}$ .

#### **REMERCIEMENTS:**

Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance à Monsieur le Professeur Chemla pour l'aide qu'il leur a apportée dans la réalisation de ce travail.

#### **REFERENCES:**

- 1 - F. DAVID, B. FOUREST, IPNO-DRE 88-27.
- 2 - F. DAVID, IPNO-DRE 90-23.
- 3 - B. FOUREST, J. DUPLESSIS, F. DAVID, a) J. of Less Common Metals, 92 (1983) 17, b) Radiochim. Acta, 36 (1984) 191.
- 4 - R. LUNDQVIST, E. K. HULET, P. A. BAISDEN, Acta Chem. Scand., A35 n°9 (1981) 653.
- 5 - B. FOUREST, J. DUPLESSIS, F. DAVID, Radiochim. Acta, 46 (1989) 131
- 6 - B. FOUREST, F. DAVID, E. HALTIER, Lanthanide and Actinide Research, 2 (1988) 393.
- 7 - J. M'HALLA, M. CHEMLA, R. BURY, F. DAVID, J. de Chimie Physique, 85 (1988) 121.
- 8 - F. H. SPEDDING, P. E. PORTER, J. M. WRIGHT, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2055.
- 9 - J. M'HALLA, F. DAVID, Bul. Soc. Chim. France, 3-4 (1984) I- 85.
- 10 - F. DAVID, B. FOUREST, J. DUPLESSIS, J. of Nucl. Materials, 130 (1985) 273.

- 11 - R. H. DOREMUS, Chap. 1 de "Ion Exchange", Vol. 2, par J. A. MARINSKY, Ed. Marcel Dekker INC., New York, 1969.
- 12 - V. N. KUMOK, V. V. SEREBRENNIKOV, Russ. J. Inorg. Chem., 10 (1965) 1095.
- 13 - C. F. BAES Jr., R. E. MESMER, "The Hydrolysis of Cations", J. Wiley INC., New York, 1976.
- 14 - R. GUILLAUMONT, B. DESIRE, M. GALIN, Radiochem. Radioanal. Lett., 8 (1971) 189.
- 15 - R. A. ROBINSON, R. H. STOKES, "Electrolyte Solutions", Butterworth and Co, 2<sup>nd</sup> Ed. (1955) 5<sup>th</sup> Impression (1970) p.143.
- 16 - F. DAVID, J. M'HALLA, résultats non publiés.

### **LEGENDES DES FIGURES:**

Fig. 1 : Schéma de la cellule vue de face (a) ou de profil (b).(1): paroi en quartz; (2): électrodes de platine; (3): rodages en quartz; (4): joint de colle.

Fig. 2 : Variation linéaire  $\chi / \beta = \chi^{\circ} - S \sqrt{\beta}$  dans le cas d'un mélange  $\text{DyCl}_3 + \text{HCl}$  dont les concentrations sont comprises entre  $10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-4}$  M environ.

- o première expérience pour différentes dilutions.
- deuxième expérience.

Fig. 3 : Extrapolation linéaire des mesures de  $\chi - \chi_0 / \beta$  effectuées sur des solutions diluées de  $\text{DyCl}_3$ , telles que  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M} < C_{\text{DyCl}_3} < 10^{-3} \text{ M}$ .

- et x points relatifs à deux séries d'expériences.

Fig. 4 : Variation de la conductibilité équivalente limite des ions lanthanides trivalents en fonction du rayon cristallographique.

- valeurs publiées par Spedding et al (8).
- o- valeurs corrigées par David et M'Halla (16).
- ▲ valeur mesurée par M'Halla et al (7).
- x ce travail.

**TABLEAU 1 :**

BILAN DES MESURES DE CONDUCTIVITE EFFECTUEES SUR DEUX  
MELANGES DyCl<sub>3</sub> + HCl:

	Ampoule A	Ampoule B
C <sup>o</sup> <sub>DyCl<sub>3</sub></sub> (M)	0,4778 . 10 <sup>-3</sup>	0,4469 . 10 <sup>-3</sup>
C <sup>o</sup> <sub>HCl</sub> (M)	0,5418 . 10 <sup>-3</sup>	0,5659 . 10 <sup>-3</sup>
β	0,051 - 1	0,086 - 1
10 <sup>6</sup> .χ <sup>o</sup> (Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	430,50	426,86
10 <sup>6</sup> S (Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	32,94 ± 4	25,1 ± 4
λ <sup>o</sup> <sub>Dy<sup>3+</sup></sub> (Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup> )	62,92 ± 1,4	62,90 ± 1,4

**TABLEAU 2 :**

CONDUCTIVITE,  $\Lambda_{th}$ , ET CONSTANTE D'HYDROLYSE,  $K_H$ , CALCULEES  
POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS,  
 $C_{DyCl_3}$ , D'UNE SOLUTION DE  $DyCl_3$  DANS L'EAU A 25° C.

$10^4 \cdot C_{DyCl_3}$ (M)	$10^6 \cdot \chi_{mes}$ ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )	$\Lambda_{th}$ ( $\Omega^{-1}cm^2 eq^{-1}$ )	$10^6 \cdot C_{H^+}$ (M)	$10^8 \cdot K_H$ (M)	$10^3 \cdot \alpha_{hyd}$
9,9719	373,67	124,20	7,36	4,4	5,89
8,1141	308,01	125,67	7,22	5,1	7,02
6,4339	247,50	127,16	7,06	6,1	8,56
6,4129	246,73	127,18	7,02	6,1	8,52
5,2941	205,73	128,28	6,73	6,6	9,66
4,7446	185,38	128,87	6,57	6,9	10,36
4,7077	184,01	128,91	6,57	6,95	10,43
4,5960	179,85	129,03	6,52	7,0	10,55
3,8920	153,48	129,85	6,21	7,2	11,47
3,4074	135,17	130,45	5,99	7,5	12,26
3,0195	120,41	130,97	5,78	7,61	12,95

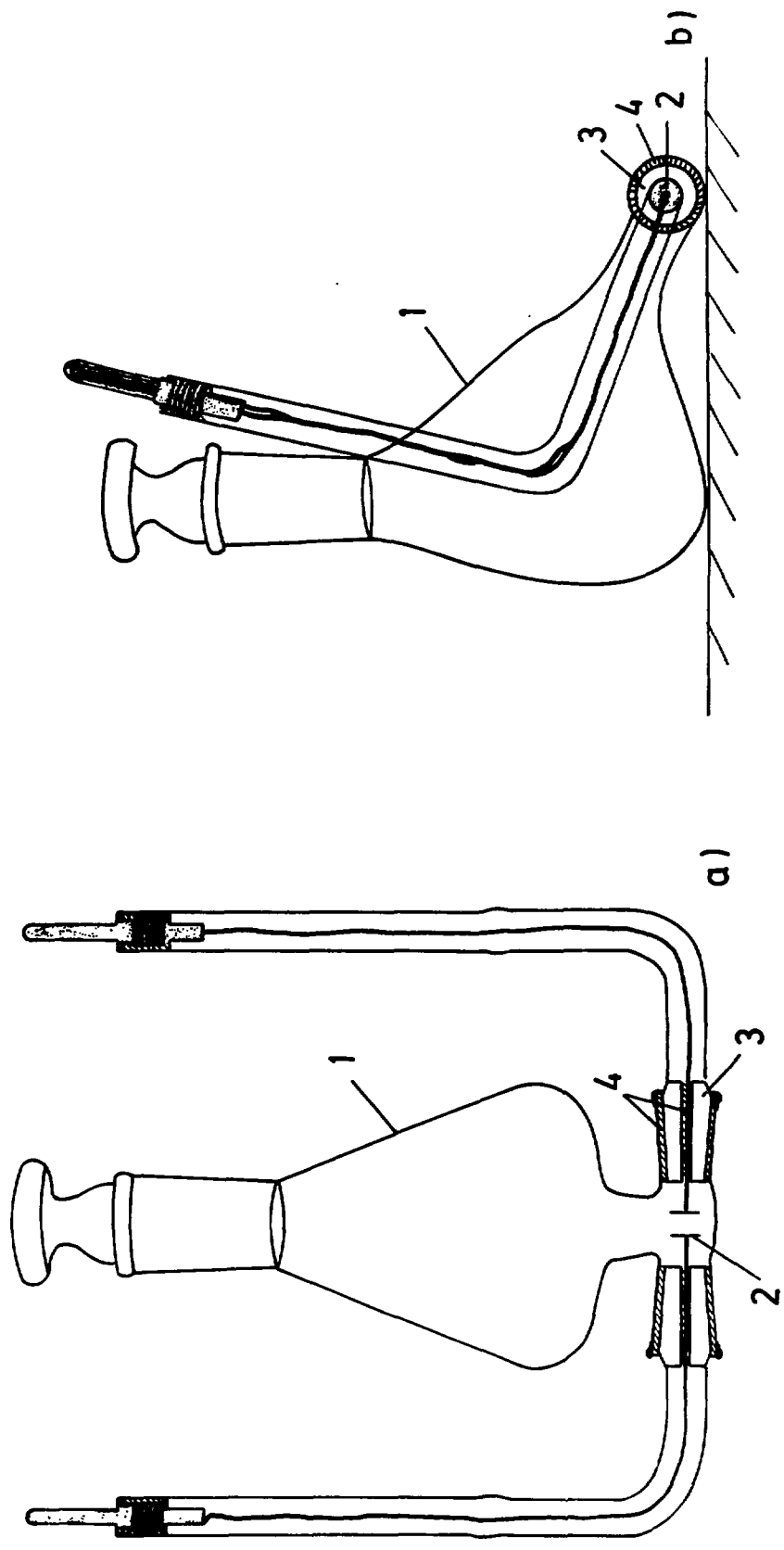


Fig. 1

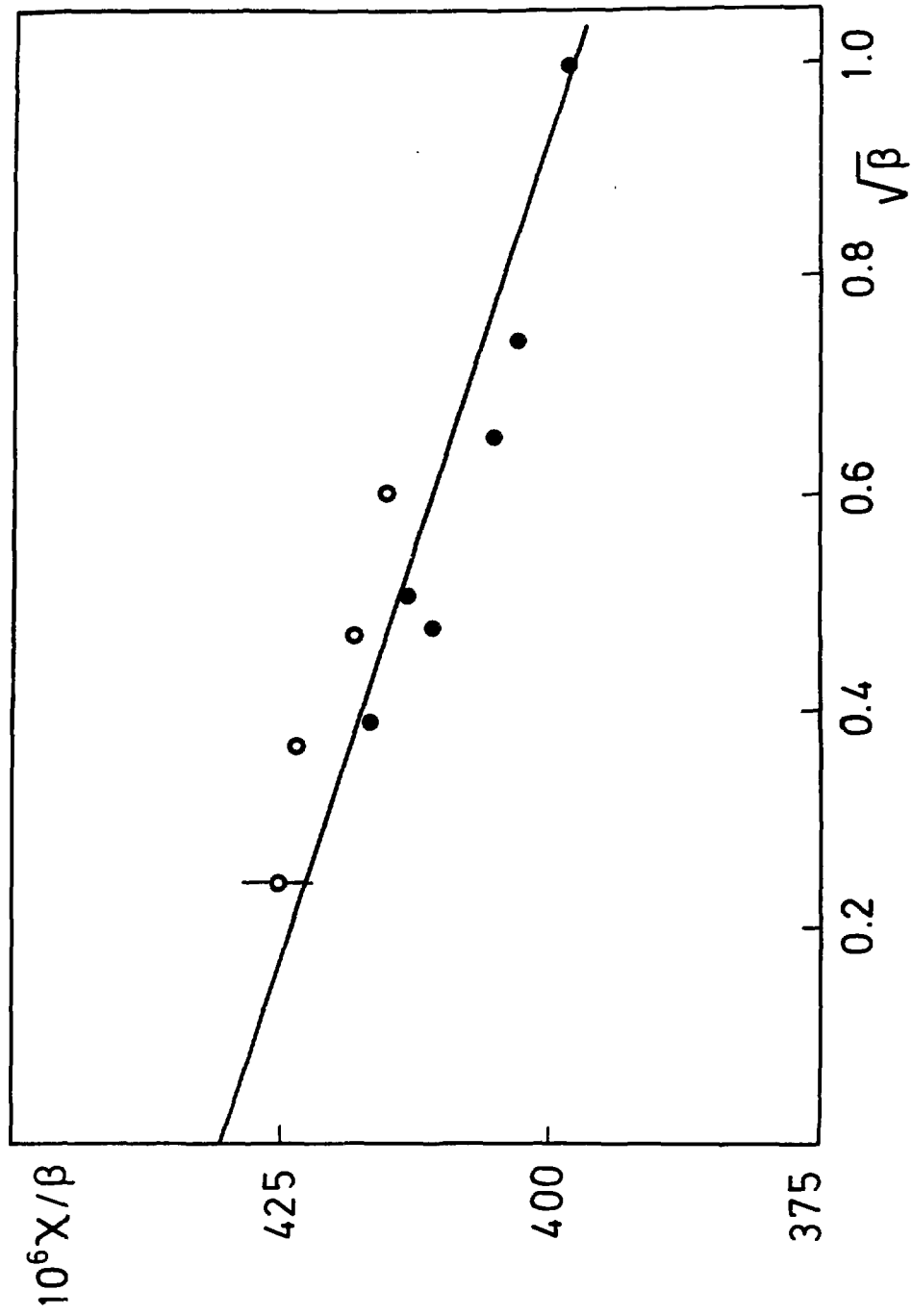


Fig. 2



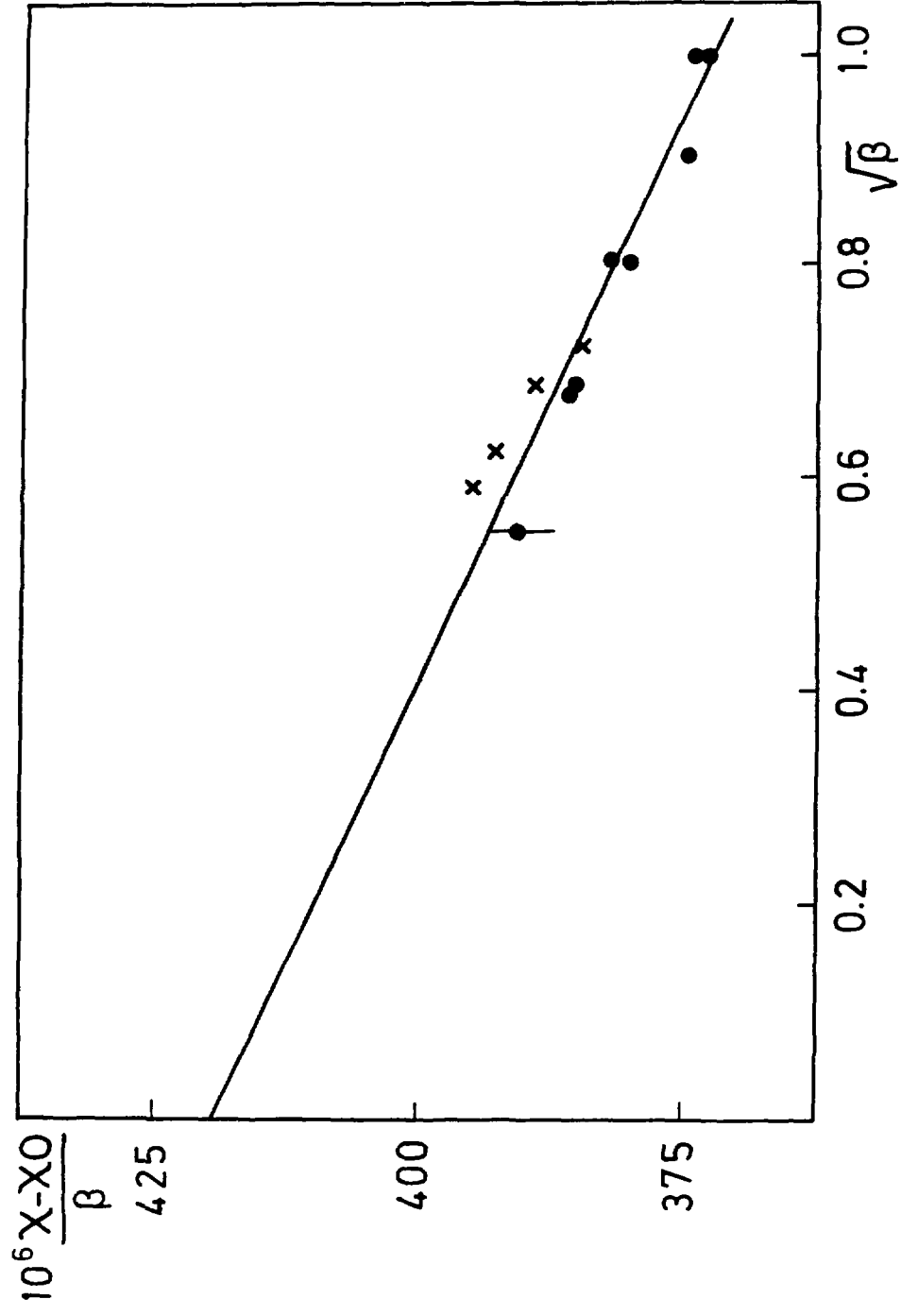


Fig. 3

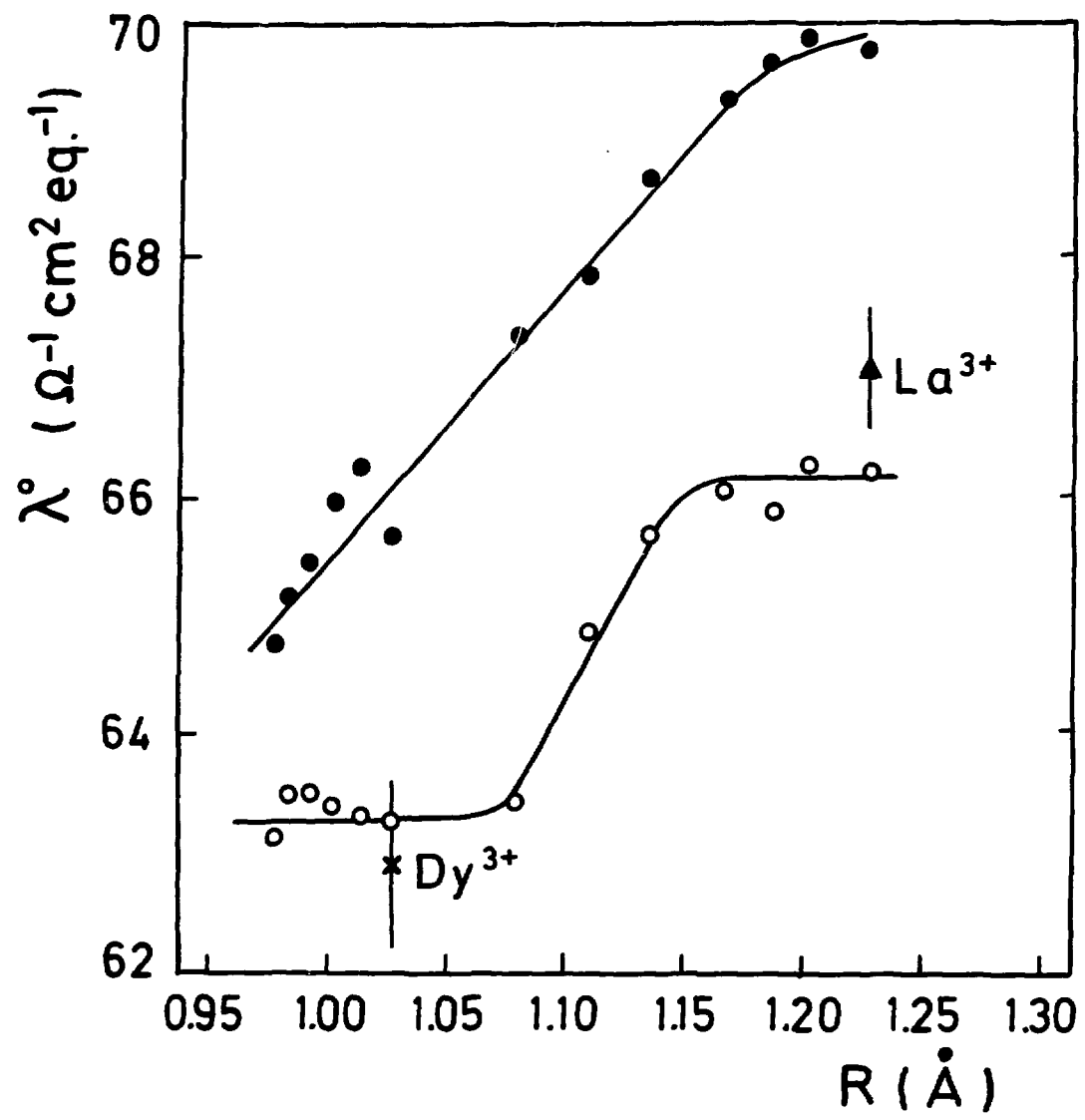


Fig. 4