

N° d'ordre : 40471

# Thèse

Présentée à

**L'Université des Sciences et Technologies de Lille – Lille I**

par

**Alexandre MER**

en vue d'obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies**  
**Filière : molécules et matière condensée**

Titre de la thèse :

<p><b>Composés à base de lanthanides : Nouveaux Uranyl-vanadates et oxalates</b></p>
--

Soutenue le 17 Décembre 2010 devant le jury d'examen :

<i>Rapporteur</i>	M. Nicolas Dacheux	Professeur à l'Université de Montpellier II
<i>Rapporteur</i>	M. Vincent Maisonneuve	Professeur à l'Université du Mans
<i>Examineur</i>	M. Thierry Loiseau	Directeur de Recherche C.N.R.S, Lille
<i>Examineur</i>	M. Saïd Obbade	Professeur à l'Université de Grenoble
<i>Examineur</i>	M. Stéphane Grandjean	Chercheur Ingénieur au CEA Marcoule
<i>Examineur</i>	Mme. Murielle Rivenet	Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
<i>Directeur de thèse</i>	M. Francis Abraham	Professeur à l'Université de Lille I

Thèse préparée au sein du laboratoire UCCS - UMR CNRS 8181  
École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement



## *Remerciements*

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur Francis Abraham, professeur à l'USTL, et à Monsieur Saïd Obbade, professeur à l'Université de Grenoble, pour m'avoir fait confiance tout au long de mon Master recherche et de ma thèse. Ils m'ont permis de m'exercer au métier de chercheur dans d'excellentes conditions.

Je remercie également Monsieur Thierry Loiseau, directeur de Recherche CNRS à Lille d'avoir accepté d'être le président de mon jury ainsi que Madame Murielle Rivenet, maître de conférence à l'ENSCL, pour les nombreux conseils scientifiques prodigués ainsi que d'avoir patiemment répondu à mes interrogations au sujet de mon avenir professionnel.

J'associe également à ces remerciements Monsieur Vincent Maisonneuve, professeur à l'Université du Mans, et Monsieur Nicolas Dacheux, professeur à l'Université de Montpellier II, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Stéphane Grandjean, chercheur ingénieur au CEA Marcoule, d'être venu participer à ce jury, la pertinence de ses remarques me sera d'une grande utilité pour la suite.

Je remercie Monsieur Frédéric Capet, ingénieur de recherche, qui m'a été d'une grande aide pour la résolution structurale de mes composés, ainsi que pour ses précieux conseils.

Je remercie Mesdames Laurence Burylo et Nora Djelal ainsi que Monsieur Maxence Vandewalle, pour les analyses qu'elles ont réalisées pour moi durant mon stage, tant en diffraction X sur poudre qu'en analyses thermique ou spectroscopique.

Je tiens également à remercier l'ensemble des chercheurs du laboratoire qui se sont intéressés à mon travail tout en me distillant de précieuses remarques constructives. Mes remerciements s'adressent également aux personnels administratifs et informatiques pour le temps qu'ils ont consacré à combler mes lacunes dans ces deux domaines.

Pour clore ces remerciements dédiés aux personnes qui m'ont accompagnées lors de mes années d'apprenti chercheur, je tiens à évoquer les étudiants, ex ou assimilés qui ont partagé des moments riches en émotions que sont les années de thèse.

Un grand merci à tous mes camarades thésards Zhen, Daniel, Alan, Rudy, J-F, Reynald, Ana, Hend pour les précieux moments de rigolade, de détente, mais aussi d'entraide et d'enrichissement pendant toute cette thèse sans oublier big daddy Reyien qui aura fait une découverte scientifique majeure : le sel...

Merci aux anciens Nicolas (surtout à toutes ces péripéties qui nous auront bien fait rire), Laurent, Chanapa, Siham et Jérôme.

Enfin, je remercie tous les thésards et autres étudiants de Master, pour leur accueil chaleureux et leur sympathie à mon égard.





---

**Table des matières**

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES.....</b>	<b>4</b>
I.1 L'URANIUM.....	4
I.2 LES COMPOSES URANYLE-OXOANION $\text{OH}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_4^{4-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ .....	8
I.3 LES VANADATES D'URANYLE .....	10
I.3.a Les composés à structure bidimensionnelle.....	12
I.3.b Les composés à structure tridimensionnelle .....	17
CONCLUSION .....	24
<b>CHAPITRE II : LE VANADATE DIVANADATE D'URANYLE ET DE LANTHANE : LA(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).....</b>	<b>28</b>
II.1 SYNTHÈSE.....	28
II.2 ÉTUDE STRUCTURALE DE LA(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> )(V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) .....	29
II.3 DESCRIPTION STRUCTURALE DE LA(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> )(V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) .....	30
II.4 SYNTHÈSE DE LA PHASE PULVERULENTE .....	36
II.5 STABILITÉ THERMIQUE.....	37
II.6 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE.....	38
CONCLUSION .....	41
<b>CHAPITRE III : LES CARNOTITES DE TERRES RARES : TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•XH<sub>2</sub>O.....</b>	<b>44</b>
III.1 SYNTHÈSE .....	44
III.2 DÉTERMINATION STRUCTURALE DE TR(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •XH <sub>2</sub> O (TR = LA, ND, Y) .....	46
III.2.a Déterminations structurales et données cristallographiques.....	46
III.2.b Description structurale .....	47
III.2.b.1 Couche [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup> de type carnotite.....	47
III.2.b.2 Isomères géométriques de la couche carnotite.....	48
III.2.b.3 Environnement de la terre rare .....	51
III.3 SYNTHÈSE DES PHASES PURES DE TR(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •XH <sub>2</sub> O.....	54
III.4 COMPORTEMENT THERMIQUE DES COMPOSÉS TR(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •XH <sub>2</sub> O.....	57
III.4.a Cas du lanthane.....	57
III.4.b Cas des autres terres rares TR(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •XH <sub>2</sub> O (TR = Ce-Yb).....	59
III.4.c Comportement zéolithique des composés TR(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •XH <sub>2</sub> O (TR = La-Yb).....	61
III.5 ÉTUDE EN TEMPÉRATURE DES MONOCRISTAUX DE LA(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O .....	63
III.5.a Données cristallographiques.....	63
III.5.b Description structurale .....	65
III.6 ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	67
CONCLUSION .....	68
<b>CHAPITRE IV : NOUVEAUX COMPOSÉS URANYLE VANADATES DE CATIONS DIVALENTS : A<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(UO<sub>6</sub>)(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>] .....</b>	<b>72</b>
<b>(A = BA, SR) .....</b>	<b>72</b>
IV.1 SYNTHÈSE .....	72
IV.2 DESCRIPTION STRUCTURALE DE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> .....	74
IV.3 SYNTHÈSE DES PHASES PULVERULENTES A <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> (A = BA, SR) .....	83
IV.4 ÉTUDES DE LA STABILITÉ THERMIQUE, DES CARACTÉRISATIONS SPECTROSCOPIQUES ET ELECTRIQUES.....	84

<i>IV.4.a Etude de la stabilité thermique de <math>A_4U_8V_2O_{33}</math> (<math>A = Ba, Sr</math>)</i> .....	84
<i>IV.4.b Etude spectroscopique de <math>A_4U_8V_2O_{33}</math> (<math>A = Ba, Sr</math>)</i> .....	84
<i>IV.4.c Mesures de conductivité électrique des composés <math>A_4U_8V_2O_{33}</math> (<math>A = Ba, Sr</math>)</i> .....	86
CONCLUSION .....	88
<b>CHAPITRE V : GENERALITES SUR LA CONVERSION OXALIQUE ET LES OXALATES DE LANTHANIDES .....</b>	<b>92</b>
V.1 LA PRECIPITATION OXALIQUE ET LES DIFFERENTES OPTIONS DU TRAITEMENT-RECYCLAGE .....	93
<i>V.1.a Procédé actuel et conversion oxalique du plutonium</i> .....	93
<i>V.1.b Co-conversion de l'uranium et du plutonium</i> .....	93
<i>V.1.c Cycles avancés avec recyclage des actinides mineurs</i> .....	95
V.2 LES LANTHANIDES ET LES ACTINIDES : PROPRIETES FONDAMENTALES. ....	96
<i>V.2.a Configuration électronique et états d'oxydation.</i> ....	96
<i>V.2.b Propriétés des ions lanthanides <math>Ln^{3+}</math></i> .....	98
V.3 L'ACIDE OXALIQUE.....	99
V.4 LES OXALATES DE LANTHANIDES .....	100
<i>V.4.a Coordination huit</i> .....	101
<i>V.4.b Coordination neuf</i> .....	101
V.4.b.1 Le lanthanide est entouré de trois groupements oxalate et de trois molécules d'eau .....	102
V.4.b.2 Le lanthanide est entouré de quatre groupements oxalate et d'une molécule d'eau .....	103
V.4.b.3 Le lanthanide est entouré de cinq groupements oxalates .....	104
V.4.b.4 Le lanthanide est entouré de cinq groupements oxalates et d'une molécule d'eau .....	105
<i>V.4.c Coordination dix</i> .....	105
V.4.c.1 Le lanthanide est entouré de cinq groupements oxalates .....	105
V.4.c.2 Le lanthanide est entouré de quatre groupements oxalates et deux molécules d'eau .....	105
<b>CHAPITRE VI : NOUVEAUX OXALATES DE LANTHANIDE ET DE DIAMINE APPARTENANT A LA SERIE QUADRATIQUE.....</b>	<b>110</b>
VI.1 CROISSANCE DE MONOCRISTAUX PAR LA METHODE DES GELS.....	110
<i>VI.1.a Intérêt</i> .....	110
<i>VI.1.b Principe</i> .....	111
<i>VI.1.c Composition des gels</i> .....	112
<i>VI.1.d Résultats</i> .....	114
VI.2 DETERMINATION STRUCTURALE.....	115
VI.3 DESCRIPTION STRUCTURALE .....	117
VI.4 SYNTHÈSE DES POUDRES .....	120
<i>VI.4.a Synthèse de <math>(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O</math></i> .....	120
<i>VI.4.b Extension aux autres lanthanides</i> .....	122
VI.4 ETUDE THERMIQUE DE $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ .....	123
VI.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	126
CONCLUSION.....	127
<b>CHAPITRE VII : NOUVEAUX OXALATES DE TERRE RARE ET DE DIAMINE OBTENUS PAR VOIE HYDROTHERMALE .....</b>	<b>130</b>
VII.1 SYNTHÈSE.....	130



---

VII.2 LES COMPOSES BIDIMENSIONNELS (TYPE I).....	133
VII.2.a Détermination structurale.....	133
VII.2.b Polyèdres de coordination des lanthanides.....	134
VII.2.c Réseau bidimensionnel.....	135
VII.2.d Occupation de l'espace interfeuillelet.....	136
VII.3 LES COMPOSES TRIDIMENSIONNELS DU TYPE II.....	139
VII.3.a Détermination structurale.....	139
VII.3.b Polyèdres de coordination des lanthanides.....	140
VII.3.c Réseau tridimensionnel.....	141
VII.3.d Localisation de l'amine et des molécules d'eau.....	143
VII.4 COMPOSES DE TYPE III.....	145
VII.4.a Détermination structurale.....	145
VII.4.b Polyèdres de coordination.....	145
VII.4.c Squelette tridimensionnel.....	146
VII.4.d Emplacement des amines.....	147
VII.5 SYNTHÈSE DES POUDRES.....	148
VII.5.a Synthèse de $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ en fonction du pH.....	148
VII.5.b Extension aux autres terres rares.....	149
VII.6 ÉTUDE THERMIQUE.....	153
VII.6 ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE.....	156
VII.7 PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA DIMENSIONNALITÉ.....	157
CHAPITRE VIII : NOUVEAUX OXALATES ET HYDROXY-OXALATES DE LANTHANIDE.....	162
VIII.1 SYNTHÈSE.....	162
VIII.2 DÉTERMINATION STRUCTURALE.....	164
VIII.3 DESCRIPTION STRUCTURALE.....	164
VIII.3.a L'oxalate de néodyme $[Nd_2(H_2O)_4(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ .....	165
VIII.3.b L'hydroxy-oxalate de néodyme $[Nd_6(H_2O)_6(C_2O_4)_7(OH)_4] \cdot 4H_2O$ .....	168
VIII.4 SYNTHÈSE DE LA POUDRE.....	172
CONCLUSION.....	174
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>178</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>181</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>189</b>

## Liste des illustrations

FIGURE I.1 : ENVIRONNEMENT BIPYRAMIDAL A BASE RECTANGULAIRE, PENTAGONALE ET HEXAGONALE DE L'ATOME D'URANIUM AU DEGRE +VI, AVEC LES VALENCES DE LIAISON POUR LES ATOMES D'OXYGENE DES IONS URANYLE (BLEU) ET LES ATOMES D'OXYGENE EQUATORIAUX (ROUGE). .....	6
FIGURE I.2: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA PARAGENESE DES COMPOSES URANYLE-OXOANION LES PLUS IMPORTANTS [GAR-59].....	7
FIGURE I.3 : (A) COUCHES $\infty^2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$ ET (B) EMPILEMENT DES COUCHES DANS LA DIRECTION [010] DANS LA CARNOTITE ANHYDRE $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ . .....	12
FIGURE I.4 : (A) COUCHES $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$ ET (B) POSITIONNEMENT DE LA PIPERAZINE DANS LE COMPOSE $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ .....	13
FIGURE I.5 : (A) FEUILLET $\infty^2[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]^-$ ET (B) EMPILEMENT DES DOUBLES COUCHES DANS LA DIRECTION [104] DANS LE COMPOSE $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$ . .....	14
FIGURE I.6 : (A) FEUILLET $\infty^2[(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}]_N^{7N-}$ ET (B) VUE DANS LA DIRECTION [100] DANS LE COMPOSE $\text{M}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$ (M= Rb,Cs). .....	14
FIGURE I.7 : COUCHES $\infty^2[(\text{UO}_2)_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5]^{6-}$ ET VUE DANS LES DIRECTIONS [010] ET [100] POUR LES POLYMORPHES (A) $\alpha\text{-Rb}_6(\text{UO}_2)_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5$ ET (B) $\text{B-Rb}_6(\text{UO}_2)_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5$ . .....	16
FIGURE I.8 : (A) COUCHES $\infty^2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]^{4-}$ ET (B) VUE DANS LA DIRECTION [100] POUR LE COMPOSE $\text{Cs}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]$ . .....	17
FIGURE I.9 : L'ORGANISATION DES CHAINES INFINIES $\infty^1[\text{UO}_5]^{4+}$ (A) ET DES DIFFERENTS TYPES DE FEUILLETS S (B) ET D (C) DEDUITS DE LA TOPOLOGIE ANIONIQUE* DE L'AUTUNITE (D) CONDUISENT A DES CHARPENTES 3D (G) $\text{A}(\text{UO}_2)_4(\text{VO}_4)_3$ , (E) $\text{A}_2(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2\text{O}$ , (F) $\text{A}_3(\text{UO}_2)_7(\text{VO}_4)_5\text{O}$ . .....	18
FIGURE I.10 : STRUCTURE DES COMPOSES $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ (A) ET $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B) .....	19
FIGURE I.11 : DIAGRAMME TERNAIRE $\text{A}^{N+} - \ll \text{XO}_4^{3-} \gg$ (X = P, As, V) – $\text{UO}_2^{2+}$ MONTRANT DES RELATIONS STRUCTURALES ENTRE LE RAPPORT AMINE/U/X ET LE TYPE DE STRUCTURE... ..	20
FIGURE I.12 : (A) VUE DU COMPOSE $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_7)$ DANS LA DIRECTION [110], (B) OCCUPATION DES DIFFERENTS SITES PAR LES ATOMES U, V ET Pb DANS LA TOPOLOGIE ANIONIQUE DE TYPE URANOPHANE ET RUBANS INFINIS $\infty^1[\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_4\text{O}_6]_{16}$ ....	21
FIGURE I.13 : VUES DU COMPOSE $\text{UV}_2\text{O}_8$ DANS LES DIRECTIONS (A) [010] ET (B) [100]. .....	22
FIGURE I.14 : VUES DU COMPOSE $\text{UVO}_5$ DANS LES DIRECTIONS [100] (A) ET [001] (B).....	22
FIGURE I.15 : VUES DU COMPOSE $\text{UV}_3\text{O}_{10}$ DANS LES DIRECTIONS (A) [001] ET (B) [010]. .....	23
FIGURE I.16 : (A) COUCHE DE VANADIUM $\infty^2[\text{V}_2\text{O}_6]^{4+}$ ET (B) REPRESENTATION DE LA STRUCTURE DU COMPOSE $\text{UV}_2\text{O}_6$ (LES ATOMES D'URANIUM $\text{U}^{4+}$ SONT EN VERT ET LES ATOMES DE VANADIUM $\text{V}^{4+}$ EN MAUVE). .....	23
FIGURE II.1 : EXEMPLE DE DIFFRACTOGRAMME OBTENU A PARTIR DU MELANGE DE $\text{U}_3\text{O}_8$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ ET $\text{La}_2\text{O}_3$ CHAUFFE A $1400^\circ\text{C}$ PENDANT 12 HEURES .....	28
FIGURE II.2 : POLYEDRES DES ATOMES D'URANIUM DANS $\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$ .....	31
FIGURE II.3 : POLYEDRES DES ATOMES DE VANADIUM DANS $\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$ .....	31
FIGURE II.4 : POLYEDRE DU LANTHANE EN COORDINATION PRISME TRIANGULAIRE TRI CAPE... ..	32
FIGURE II.5 : COUCHE DE TYPE URANOPHANE $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$ .....	32
FIGURE II.6 : (A) COUCHE $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]^-$ DERIVEE D'UN FEUILLET URANOPHANE (B) DOUBLE COUCHE $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_7]^+$ FORMEE DE L'ASSOCIATION DE DEUX PSEUDO COUCHE URANOPHANE .....	33
FIGURE II.7 : OCCUPATION DES DIFFERENTS SITES PAR LES ATOMES U, V ET La DANS LE FEUILLET URANOPHANE (A) ET DANS LE FEUILLET URANOPHANE MIXTE La/U (B).....	33
FIGURE II.8 : COUCHE DU MINERAL ULRICHITE DEDUITE DE LA TOPOLOGIE URANOPHANE .....	34

FIGURE II.9 : « PARAPLUIE » FORME PAR LES ATOMES D'OXYGENE ENVIRONNANT L'ATOME DE LANTHANE.....	35
FIGURE II.10 : STRUCTURE DU COMPOSE $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ OBTENU PAR UN EMPILEMENT DE SIMPLE COUCHE ET DE DOUBLE COUCHE DANS LA DIRECTION [001].	35
FIGURE II.11 : DIAGRAMME RIETVELD ISSU DE L'AFFINEMENT DES PARAMETRES DE MAILLE $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .	36
FIGURE II.12 : DIAGRAMME DE POUDDRE CORRESPONDANT AUX MELANGES DE $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ (VERT), $\text{NdVO}_4$ (BLEU) ET $\text{UV}_2\text{O}_8$ (ROUGE).	37
FIGURE II.13 : ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DU COMPOSE $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .	37
FIGURE II.14 : SPECTRE INFRAROUGE DE $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .	38
FIGURE II.15 : SPECTRE RAMAN DE $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .	39
FIGURE III.1 : EXEMPLE DE DIFFRACTOGRAMME OBTENU A PARTIR DU MELANGE DE $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ ET $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .	45
FIGURE III.2 : (A) DIMÈRES $\text{U}(2)_2\text{O}_{12}$ ET (B) $\text{U}(1)\text{U}(3)\text{O}_{12}$ LES DISTANCES U-O DANS LES COMPOSÉS $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (B)	47
FIGURE III.3 : DIMERES $\text{V}(2)_2\text{O}_8$ (A) ET $\text{V}(1)\text{V}(3)\text{O}_8$ (B) DANS LES COMPOSES $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	48
FIGURE III.4 : (A) TOPOLOGIE FRANCEVILLITE, (B) COUCHE P DANS LES STRUCTURES CONTENANT DES CATIONS MONOVALENTS ET DIVALENTS ET DANS LE CAS DE $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (C) COUCHE P' DANS LES STRUCTURES CONTENANT DES MOLECULES ORGANIQUES ET (D) COUCHE P'' DANS LES COMPOSES $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (TR = Nd, Y) DE NOTRE ETUDE	48
FIGURE III.5 : COMPARAISON DE LA COUCHE (A) ET DE LA POSITION DU CATION DANS LES CARNOTITES DE CESIUM ET DE LANTHANE	49
FIGURE III.6 : COUCHE DE TYPE CARNOTITE $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$ DANS $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (A) ET $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (TR = Nd, Y) (B)	50
FIGURE III.7 : CONNEXION DES COUCHES TYPE CARNOTITE PAR LES IONS LANTHANIDES (A) DANS $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (B) DANS $\text{Nd}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	51
FIGURE III.8 : ENVIRONNEMENT DU LANTHANE (A) DU NEODYME (B) ET DE L'YTTRIUM (C)	52
FIGURE III.9 : VUE DANS LA DIRECTION [100] DE $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (A) ET DE $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (TR = Nd, Y) (B)	53
FIGURE III.10 : REPRESENTATION DE L'ENCHAÎNEMENT DES ATOMES DE LANTHANE (A) ET DE NEODYME (B) SUIVANT LA DIRECTION [100]	53
FIGURE III.11 : COMPARAISON DES DIFFRACTOGRAMMES DE POUDDRE DU COMPOSE $\text{Ce}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ A DIFFERENTES TEMPERATURES	54
FIGURE III.12 : DIFFRACTOGRAMMES DE POUDDRE DES COMPOSES $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	55
FIGURE III.13 : EVOLUTION DE ASIN (B) EN FONCTION DU RAYON IONIQUE POUR LES DIFFERENTS COMPOSES $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	56
FIGURE III.14 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1°C /MIN)	57
FIGURE III.15 : THERMODIFFRACTOGRAMME DE $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ENREGISTRE TOUS LES 10°C ENTRE 20 ET 300°C ET TOUS LES 50°C ENTRE 300 ET 750°C)	58
FIGURE III.16 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE $\text{Y}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60
FIGURE III.17 : THERMODIFFRACTOGRAMME DE $\text{Y}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60
FIGURE III.18 : COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE AU CHAUFFAGE ET AU REFROIDISSEMENT DE $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,2°C/MIN)	61
FIGURE III.19 : COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE AU CHAUFFAGE ET AU REFROIDISSEMENT DE $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,2°C/MIN)	62
FIGURE III.20 : EVOLUTION DE LA CRISTALLINITE EN FONCTION DU TEMPS DE $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	63

FIGURE III.21 : ENVIRONNEMENT DU LANTHANE (A) ET DISTANCES LA-O (B) POUR LE COMPOSE LA(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •3H <sub>2</sub> O.....	66
FIGURE III.22 : VUE PERPENDICULAIRE AUX COUCHES DES EMPILEMENTS POUR LE COMPOSE LA(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •3H <sub>2</sub> O.....	66
FIGURE III.23 : SUPERPOSITION DES SPECTRES RAMAN DES COMPOSES TR(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •xH <sub>2</sub> O (TR = LA-YB) .....	67
FIGURE IV.1 : ENVIRONNEMENT DES ATOMES D'URANIUM ET DE L'ATOME DE VANADIUM DANS LE COMPOSE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> .....	74
FIGURE IV.2 : ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE BARYUM DANS LE COMPOSE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> ....	75
FIGURE IV.3 : VUE DES RUBANS $\infty^1[(\text{UO}_2)_4\text{UO}_{13}]^{12-}$ ET $\infty^1[(\text{UO}_2)_3\text{O}_8]^{10-}$ SUIVANT LA DIRECTION [100] CONNECTES POUR FORMER LA COUCHE $\infty^2[(\text{UO}_2)_7\text{UO}_{15}]^{10-}$ DANS LE COMPOSE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> .....	76
FIGURE IV.4 : DIMERE $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_6]^{8-}$ DANS LE COMPOSE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> .....	76
FIGURE IV.5 : TRIMERE DES IONS URANYLE DANS LE COMPOSE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> .....	77
FIGURE IV.6 : SCHEMAS DES DIFFERENTES CONFIGURATIONS DES IONS URANYLES DANS LES STRUCTURES DES COMPOSES INORGANIQUES (LES LIAISONS CC SONT EN POINTILLES ROUGE) .....	78
FIGURE IV.7 : TOPOLOGIE ANIONIQUE DE A-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	79
FIGURE IV.8 : TOPOLOGIE ANIONIQUE DE B-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	80
FIGURE IV.10 : VUE SUIVANT LA DIRECTION [010] ET [001] DE LA STRUCTURE TRIDIMENSIONNELLE DE BA <sub>4</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (UO <sub>4</sub> )(VO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ].....	82
FIGURE IV.11 : VUE SUIVANT LA DIRECTION [100] DE LA COUCHE INFINIE $\infty^2[(\text{UO}_2)_7\text{UO}_{15}]^{10-}$ (A) ET POSITION DES POLYEDRES DE BARYUM DANS L'INTERCOUCHE (B) DANS LE COMPOSE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> .....	82
FIGURE IV.12 : DIAGRAMME RIETVELD ISSU DE L'AFFINEMENT DES PARAMETRES DE MAILLE DE BA <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> .....	83
FIGURE IV.13 : SPECTRES INFRAROUGES ENREGISTRES POUR LES COMPOSES A <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> (A= BA, SR) .....	85
FIGURE IV.14 : COURBES DE CONDUCTIVITE DE A <sub>4</sub> U <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>33</sub> (A = BA, SR) .....	87
FIGURE V.1 : TROIS SERIES D'OXALATES MIXTES U(IV)/LN(III) : HEXAGONALE (A), QUADRATIQUE (B), TRICLINIQUE (C). .....	95
FIGURE V.2 : STRUCTURE DE L'ACIDE OXALIQUE.....	99
FIGURE V.3 : REPRESENTATION DE L'ACIDE ASCORBIQUE (A), L'ACIDE OXAMIQUE (B), L'ACIDE TEREPHTHALIQUE (C) ET LA 2-AMINO-3-HYDROXYPYRIDINE (D). .....	100
FIGURE V.4 : MODES DE COORDINATION DE L'ION OXALATE .....	101
FIGURE V.5 : ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE LANTHANIDE ET ARRANGEMENT STRUCTURAL DES OXALATES DE LANTHANIDE EN COORDINATION HUIT.....	102
FIGURE V.6 : ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE LANTHANIDE LN(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ET ARRANGEMENT STRUCTURAL. ....	102
FIGURE V.7 : ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE LANTHANIDE ET ARRANGEMENT STRUCTURAL DANS (A) K <sub>3</sub> [LN(H <sub>2</sub> O)](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O POUR LN = Nd, Sm-Tb [KAH-84], (B) (NH <sub>4</sub> )[Gd(H <sub>2</sub> O)](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [TRO-01] ET (C) (N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )[Nd(H <sub>2</sub> O)](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O [CHA-05].103	103
FIGURE V.8 : ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE LANTHANIDE ET ARRANGEMENT STRUCTURAL DANS (NH <sub>4</sub> )LA(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [TRO-01] .....	104
FIGURE V.9 : ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE LANTHANIDE ET ARRANGEMENT STRUCTURAL DES COMPOSES (A) (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>2</sub> [LA <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ]•5H <sub>2</sub> O ET (B) M[LA(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O M =K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) .....	106
FIGURE VI.1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE CRISTALLISATION EN GEL SILICIQUE..	111
FIGURE VI.2 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN GEL INVERSE .....	112

FIGURE VI.3 : SCHEMA REACTIONNEL DE L'HYDROLYSE ET DE LA CONDENSATION DU T.E.O.S.	113
FIGURE VI.4 : PHOTOS PRISES DANS LE GEL DE MONOCRISTAUX DE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O A1) ET [Nd(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O A2) AINSI QUE DE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Pr(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O B).....	115
FIGURE VI.5 : (A) LES POSTIONS DES ATOMES DE L'AMINE ET D'EAU DANS (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Ln(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O (LN = PR, ND) ET (B) L'ION 1,3 DIAMINOPROPANE DESORDONNE SUR 2 POSITIONS DANS (H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].....	116
FIGURE VI.6 : (A) PROJECTION DE LA STRUCTURE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O DANS LE PLAN (101) ET (B) REPRESENTATION DES CYCLES CARRÉS EN PROJECTION DANS LE PLAN (110). .....	117
FIGURE VI.7 : ENVIRONNEMENT DU NEODYME A) ET POLYEDRE DE COORDINATION DU ND DE TYPE ANTIPRISME CARRE MONO-CAPPE B) .....	118
FIGURE VI.8 : ANGLE FORME PAR LE PLAN DES ATOMES DE NEODYME ET LE PLAN D'UN OXALATE .....	118
FIGURE VI.9 : POSITION DE L'AMINE DANS L'ESPACE INTERFEUILLET ET DISTANCES N-O POUR (H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	119
FIGURE VI.10 : DIAGRAMMES DE POUDDRE DE LA SYNTHÈSE DE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O EN FONCTION DU TEMPS DE SYNTHÈSE.....	121
FIGURE VI.11 : DIAGRAMMES DE POUDDRE OBTENUS AVEC DIFFÉRENTES TERRE RARE (TR = Y, LA-ND, SM-YB) .....	122
FIGURE VI.12 : ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES DE MAILLE EN FONCTION DU RAYON IONIQUE. 123	123
FIGURE VI.13 : ATD/ATG DE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O SOUS AIR.....	124
FIGURE VI.14 : THERMODIFFRACTOGRAMME DE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O (ENREGISTRÉ TOUS LES 10°C ENTRE 20 ET 450°C ET TOUS LES 50°C ENTRE 450 ET 750°C) .....	125
FIGURE VI.15 : IMAGES M.E.B. DE LA POUDDRE DE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O (A) ET DE SON RESIDU APRES DXHT (B). .....	126
FIGURE VII.1 : MORPHOLOGIE DES MONOCRISTAUX DE TYPE I (A) ET DE TYPE II ET III (B) ....	133
FIGURE VII.3 : PROJECTION DE LA STRUCTURE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•1,5H <sub>2</sub> O DANS LE PLAN (100) ET REPRESENTATION DES CYCLES CARRÉS EN PROJECTION DANS LE PLAN (001). .....	135
FIGURE VII.4 : REPRESENTATION DES ENCHAINEMENT DES POLYEDRES DE LANTHANIDES DANS LES STRUCTURES DE (A) (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•1,5H <sub>2</sub> O ET (B) (H <sub>2</sub> BD) <sub>0,5</sub> [Ln(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•0,5H <sub>2</sub> O (LN = LA, ND). .....	136
FIGURE VII.5 : POSITIONNEMENT DE L'AMINE ET DES MOLECULES D'EAU DANS L'ESPACE INTERFEUILLET ET DISTANCES N-H <sup>+</sup> O, O-H <sup>-</sup> O POUR (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•1,5H <sub>2</sub> O.....	137
FIGURE VII.6 : POSITIONNEMENT DE L'AMINE DANS L'ESPACE INTERFEUILLET POUR (A) (H <sub>2</sub> BD) <sub>0,5</sub> [La(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•0,5H <sub>2</sub> O ET (B) (H <sub>2</sub> PED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•0,5H <sub>2</sub> O. ....	137
FIGURE VII.7 : CONFIGURATIONS DE LA 1,4 DIAMINO BUTANE (A) ET DE LA 1,5 DIAMINOPENTANE (B). .....	138
FIGURE VII.8 : ENVIRONNEMENT TRIGONAL DES MOLECULES D'EAU DANS LES COMPOSES (H <sub>2</sub> BD) <sub>0,5</sub> [La(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•0,5H <sub>2</sub> O. ....	139
FIGURE VII.9 : (A) ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE TERBIUM ET DE NEODYME ET (B) POLYEDRE DE COORDINATION DU Tb ET ND DE TYPE ANTIPRISME A BASE CARREE MONO- CAPPE DEFORME. ....	141
FIGURE VII.10 : VUE D'UN RUBAN FORME PAR L'ASSOCIATION DE POLYEDRES LnO <sub>9</sub> ET DES PONTS OXALATES OX1 ET OX2 DANS LE PLAN 010.....	142
FIGURE VII.11 : REPRESENTATION DES POLYEDRES HORS DU PLAN P.....	142

FIGURE VII.12 : VUE DANS LA DIRECTION [001] (A) ET DANS LE PLAN (010) (B) DU COMPOSE (H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O.....	143
FIGURE VII.13 : REPRESENTATIONS (A) DE L'HELICE ORIENTEE DANS LA DIRECTION [010] ET (B) D'UN TUNNEL APPARAISSANT DANS LA DIRECTION [001]. .....	143
FIGURE VII.14 : POSITIONNEMENT DE L'AMINE DANS L'ESPACE INTERFEUILLET POUR (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Tb(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•1,5H <sub>2</sub> O (A) ET (H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O (B).....	144
FIGURE VII.15 : ENVIRONNEMENT TRIGONAL DES MOLECULES D'EAU OW(1) ET OW(2), TETRAEDRIQUE POUR OW3 DANS LE COMPOSE (2) .....	145
FIGURE VII.16 : ENVIRONNEMENT A) ET POLYEDRE DE COORDINATION DE TYPE ANTIPRISME A BASE CARREE DEFORMEE B) DU SAMARIUM DANS (H <sub>2</sub> OD) <sub>0,5</sub> [Sm(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O. ....	146
FIGURE VII.17 : (A) VUE DES CYCLES A SIX CHAINONS ET (B) VUE SUIVANT [001] DE L'ENCHAINEMENT DES POLYEDRES SmO <sub>8</sub> VIE LES IONS OXALATE DANS LA STRUCTURE DES COMPOSES (7) ET (8).....	147
FIGURE VII.18 : POSITIONNEMENT DE L'AMINE ET DE LA MOLECULE D'EAU DANS L'ESPACE INTERFEUILLET ET DISTANCES N <sup>III</sup> O, O <sup>III</sup> O DANS LES COMPOSES (7) ET (8). ....	147
FIGURE VII.19 : DIAGRAMMES DE POUDRES DE LA SYNTHESE DE (H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O EN FONCTION DU PH. ....	149
FIGURE VII.20 : DIAGRAMMES DE POUDRES OBTENUS AVEC L'ETHYLENEDIAMINE ET DIFFERENTES TERRES RARES (TR = Y, Nd, Sm-Yb) .....	150
FIGURE VII.21 : DIAGRAMMES DE POUDRES OBTENUS AVEC LA 1,3 DIAMINOPROPANE ET DIFFERENTES TERRES RARES (TR = Y, Pr-Nd, Sm-Yb) .....	151
FIGURE VII.22 : DIAGRAMMES DE POUDRES OBTENUS AVEC 1,4 DIAMINOBTANE ET DIFFERENTES TERRES RARES (TR = Y, La-Nd, Sm-Gd, Dy-Ho) .....	151
FIGURE VII.22 : EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE EN FONCTION DU RAYON IONIQUE POUR LES COMPOSES (H <sub>2</sub> BD) <sub>0,5</sub> [Ln(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•0,5H <sub>2</sub> O (Ln = Ce - Sm) .....	152
FIGURE VII.24 : REGROUPEMENT DES ATG DES COMPOSES (1), (3) ET (4). ....	153
FIGURE VII.25 : THERMODIFFRACTOGRAMME DE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•1,5H <sub>2</sub> O .....	154
FIGURE VII.26 : THERMODIFFRACTOGRAMME DE (H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O .....	154
FIGURE VII.27 : THERMODIFFRACTOGRAMME DE (H <sub>2</sub> BD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•0,5H <sub>2</sub> O .....	155
FIGURE VII.28 : RESIDU DE POUFRE OBTENU APRES ATG DU COMPOSE (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•1,5H <sub>2</sub> O (EN ROUGE, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CUBIQUE, EN BLEU, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HEXAGONAL).....	156
FIGURE VII.29 : IMAGES M.E.B. DE LA POUFRE DU COMPOSE (1) DE TYPE I (A) ET DU COMPOSE (2) DE TYPE II (B). ....	156
FIGURE VII.30 : IMAGES M.E.B. DE LA POUFRE DU COMPOSE (1) APRES DEGRADATION THERMIQUE. ....	157
FIGURE VIII.1 : (A) POLYEDRE DE COORDINATION DE Nd DE TYPE ANTIPRISME A BASE CARREE MONO-CAPPEE DEFORMEE ET (B) ENTITE FORMEE PAR L'ASSOCIATION DE DEUX POLYEDRES NdO <sub>9</sub> . ....	165
FIGURE VIII.2 : MODES DE CONNEXION DES GROUPEMENTS OXALATES Ox1 (A) ET Ox2 (B)..	166
FIGURE VIII.3 : REPRESENTATION DE LA CHAINE ORIENTEE DANS LA DIRECTION [100] (A) ET CONNEXION DES OXALATES Ox1 (B) .....	166
FIGURE VIII.4 : VUE DU COMPOSE [Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]•2H <sub>2</sub> O DANS LES DIRECTIONS [001], [010] ET [100] .....	167
FIGURE VIII.5 : ENVIRONNEMENT TRIGONAL DE LA MOLECULE D'EAU OW(1) .....	167
FIGURE VIII.6 : COMPARAISON ENTRE LE COMPOSE [Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]•2H <sub>2</sub> O (A) ET LE COMPOSE [Nd(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (B) DE LA POSITION DES GROUPEMENTS OXALATES.....	168
FIGURE VIII.7 : ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE NEODYME DANS LE COMPOSE [Nd <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (OH) <sub>4</sub> ]•4H <sub>2</sub> O. ....	169

FIGURE VIII.8 : ENTITE FORMEE PAR LA MISE EN COMMUN DES ATOMES D'OXYGENE D'OXALATES ET DE GROUPEMENTS HYDROXYLE .....	169
FIGURE VIII.9 : CHAINE FORMEE PAR LA CONNEXION DES HEXAMERES DANS LA DIRECTION [010] .....	170
FIGURE VIII.10 : VUE DU FEUILLET DANS LE PLAN (110) (A) ET CONNEXION DES FEUILLETS PAR LES IONS OXALATES OX3 ET OX4 DANS LA DIRECTION [001] (B).....	171
FIGURE VIII.11 : MODES DE COORDINATION DES GROUPEMENTS OXALATES OX1 (A), OX2 (B), OX3 (C) ET OX4 (D) DANS LE COMPOSE $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . .....	172
FIGURE VIII.12 : COMPARAISON DES DIAGRAMMES OBTENUS AVEC DIFFERENTES MONOAMINES AVEC LE DIAGRAMME THEORIQUE DE $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . .....	173
FIGURE VIII.13 : DIAGRAMME RIETVELD ISSU DE L'AFFINEMENT DES PARAMETRES DE MAILLE DE $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . .....	174
FIGURE A.1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN GEL DOUBLE COUCHE (A), D'UN GEL ALUMINO-SILICATE (B) ET D'UN GEL DOUBLE TUBE (C) .....	214
FIGURE A.2 : TETE GONIOMETRIQUE DE DIFFRACTOMETRE SUR MONOCRISTAL. ....	253
FIGURE A.3 : SCHEMA D'UN DIFFRACTOMETRE BRUKER D8 ADVANCE A MONTAGE $\theta/\theta$ . ....	255
FIGURE A.4 : PROFILS DES COURBES GAUSSIENNE, LORENTZIENNE ET PSEUDO-VOIGT.....	256
FIGURE A.5 : ENCEINTE DE L'ATD-ATG CONTENANT L'ECHANTILLON ET LE TEMOIN (A- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). .....	259
FIGURE A.6 : ENSEMBLE DES RADIATIONS POUVANT ETRE EMISES LORS DE L'INTERACTION ENTRE LE FAISCEAU D'ELECTRONS ET L'ECHANTILLON. ....	260
FIGURE A.7: EMISSIONS DETECTEES PAR LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE MUNIT D'E.D.S.....	262

## Liste des tableaux

TABLEAU I.1 : MINERAUX DANS LESQUELS L'URANIUM EST UN ELEMENT MAJEUR OU MINEUR ..	5
TABLEAU I.2 : LES MINERAUX CONTENANT L'URANIUM ET LE VANADIUM.....	11
TABLEAU I.3: LES URANYLE-VANADATES NATURELS ET SYNTHETIQUES CONTENANT LE FEUILLET CARNOTITE. ....	15
TABLEAU II.1 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PARAMETRES D'AFFINEMENT DE $La(UO_2)_2(VO_4)(V_2O_7)$ . ....	30
TABLEAU II.2 : ATTRIBUTION DES BANDES OBSERVEES EN INFRAROUGE ET RAMAN DE $La(UO_2)_2(VO_4)(V_2O_7)$ .....	40
TABLEAU III.1 : PARAMETRES DE MAILLE DES COMPOSES SYNTHETISES AVEC LE LANTHANE, LE NEODYME ET L'YTTRIUM.....	46
TABLEAU III.2 : DISTANCES TR – O (Å) .....	52
TABLEAU III.3 : PARAMETRES DE MAILLE AFFINES SUR POUFRE DES COMPOSES $TR(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ .....	56
TABLEAU III.4 : CALCUL DES PERTES DE MASSE DE $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ .....	58
TABLEAU III.5 : CALCUL DES PERTES DE MASSE THEORIQUES ET EXPERIMENTALES POUR LES COMPOSES $TR(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$ .....	59
TABLEAU III.6 : PARAMETRES DE MAILLE DE $La(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	64
TABLEAU III.7 : PARAMETRES DE MAILLE DE $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ ET $La(VUO_6)_3 \cdot 3H_2O$ .....	64
TABLEAU III.8 : COMPARAISON DES DIFFERENTES LIAISONS U-O, V-O ET LA-O DANS $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ ET $La(VUO_6)_3 \cdot 3H_2O$ .....	65
TABLEAU IV.1 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PARAMETRES D'AFFINEMENT DE $Ba_4U_8V_2O_{33}$ .....	73
TABLEAU IV.2 : PARAMETRES AFFINES POUR LES COMPOSES $A_4U_8V_2O_{33}$ (A = BA, SR) .....	83
TABLEAU IV.3 : BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE DANS LES COMPOSES $A_4U_8V_2O_{33}$ (A = BA, SR). ....	86
TABLEAU IV.4 : ENERGIE D'ACTIVATION DE QUELQUES VANADATES D'URANYLE .....	87
TABLEAU V.1 : STRUCTURE ELECTRONIQUE ET ETATS D'OXYDATION DES LANTHANIDES ET ACTINIDES .....	97
TABLEAU V.2 : RAYONS IONIQUES (EN Å) DES IONS LANTHANIDES (III) ET ACTINIDES (III-IV) POUR DIFFERENTS NOMBRES DE COORDINATION [SHA-76].....	98
TABLEAU VI.1 : COMPOSITION DES GELS UTILISES LORS DE CETTE ETUDE.....	113
TABLEAU VI.2 : PHASES OBTENUES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU GEL .....	114
TABLEAU VI.3 : PARAMETRES DE MAILLE DES COMPOSES $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ (LN = PR, ND) ET $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$ .....	115
TABLEAU VI.4 : SYNTHESE DE $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ EN FAISANT VARIER LE VOLUME (ML) D'AMINE ET/OU D'ACIDE OXALIQUE A 60°C PENDANT 24 HEURES.....	121
TABLEAU VI.5 : PARAMETRES AFFINES POUR LES COMPOSES $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ (LN = LA - ND).....	123
TABLEAU VII.1 : PRINCIPALES PROPRIETES DES DIAMINES UTILISEES (S : SOLIDE ; L : LIQUIDE) .....	131
TABLEAU VII.2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES DE TYPE I.....	133
TABLEAU VII.3 : DISTANCE N-H...O DANS LES COMPOSES $(H_2BD)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$ (4) ET (5) (LN = LA, ND) ET $(H_2PED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$ (6). ....	138
TABLEAU VII.4 : DISTANCE N-N ET ANGLES (C-C-C-C ET N-C-C-C) DES AMINES DANS LES COMPOSES $(H_2BD)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$ (4) ET (5) (LN = LA, ND) ET $(H_2PED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$ (6). ....	139
TABLEAU VII.5 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES DE TYPE II .....	140



---

TABLEAU VII.6 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES DE TYPE III .....	145
TABLEAU VII.7 : SYNTHÈSE DE $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ EN FAISANT VARIER LE VOLUME (ML) D'AMINE. ....	148
TABLEAU VII.8 : PARAMETRES DE MAILLE AFFINES POUR $(C_N H_{2N} (NH_3)_2)_{0,5} [LN(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ (N=2-4) .....	152
TABLEAU VIII.1 : PRINCIPALES PROPRIETES DES MONOAMINES UTILISEES (S : SOLIDE ; L : LIQUIDE).....	163
TABLEAU VIII.2: MODE OPERATOIRE DES SYNTHÈSES MENEES A 150°C PENDANT DEUX SEMAINES DANS LE RAPPORT ND/OX/AMINE = 1/2/2,8.....	163
TABLEAU VIII.3 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES $[Nd_2(H_2O)_4(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ ET $[Nd_6(H_2O)_6(C_2O_4)_7(OH)_4] \cdot 4H_2O$ .....	164

---

## Introduction Générale

Deux familles de composés sont particulièrement étudiées depuis quelques années par l'équipe Chimie du Solide et Matériaux du Nucléaire de l'UCCS :

- 1) Les composés oxoanion de l'uranyle et plus particulièrement les vanadates d'uranyle.
- 2) Les oxalates d'uranium et/ou de lanthanide.

L'étude de la première famille est motivée par des aspects tels que (i) minéralogie, en effet de nombreux minéraux renferment l'uranium au degré (VI) parmi lesquels quelques vanadates, minéraux parmi les plus insolubles, tels que la carnotite (uranyl-vanadate de potassium), la curiénite (uranyl-vanadate de plomb) la francevillite (uranyl-vanadate de baryum et de plomb)... et sont présents en quantités significatives dans certains gisements, mais aussi (ii) chimie du solide, avec la création de nouvelles phases et la cristallographie très particulière de l'ion uranyle mais aussi du vanadium. En effet, les différents polyèdres de coordination, d'une part, de l'uranium (VI) et, d'autre part, du vanadium (V) constituent les briques élémentaires d'un jeu de construction permettant d'obtenir des édifices structuraux bi-dimensionnels et plus rarement tri-dimensionnels extrêmement variés dans lesquels on peut observer diverses condensations, soit des polyèdres d'uranium, soit des polyèdres de vanadium, soit mixtes uranium-vanadium, le degré de polymérisation des différents polyèdres étant en partie contrôlé par le rapport U/V [ABR-06]. De nombreux vanadates d'uranyle et de cations monovalents ou divalents ont été caractérisés et ont fait l'objet de plusieurs thèses au laboratoire. Dans la plupart des cas, les structures sont constituées de couches uranyl-vanadates reliées par les cations monovalents ou divalents, mais des études plus récentes ont permis d'obtenir des arrangements tri-dimensionnels. L'ensemble de ces structures sera rapidement rappelé dans le chapitre **I**. Très peu d'études sont consacrées aux uranyl-vanadates de cations trivalents et particulièrement des lanthanides. Dans le chapitre **II**, nous décrirons nos essais de synthèse par réactions solide-solide à partir de différents produits de départ, ils ont révélé la difficulté de préparation d'oxydes ternaires. Seul un vanadate d'uranyle et de lanthane a pu être obtenu, sa structure, déterminée par diffraction X sur monocristal, sera décrite. Par synthèses en conditions hydrothermales des phases de structures carnotites ont été obtenues et caractérisées pour l'yttrium, le lanthane et les lanthanides du cérium à l'ytterbium, l'étude structurale de trois d'entre elles (TR = Y, La, Nd) a été réalisée. Ces résultats qui révèlent des différences intéressantes entre ces phases seront présentés dans le chapitre **III**. Enfin, des essais de synthèse de carnotites anhydre de cations divalents ont permis la synthèse

d'uranyl-vanadates de baryum et de strontium dont la structure, qui constitue un exemple remarquable des différents rôles que peut jouer l'uranium (VI), sera décrite dans le quatrième chapitre.

La seconde famille de composé, les oxalates d'actinides et de lanthanides, a fait l'objet de plusieurs thèses réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Conversion des Actinides (LC2A) du CEA Marcoule et AREVA NC. Ces études sont liées au traitement du combustible irradié et à la fabrication du combustible mixte (U,Pu)O<sub>2</sub> (combustible MOX), incorporant éventuellement les actinides mineurs, par décomposition thermique de précurseurs de type oxalate mixte. Brièvement, trois familles d'oxalates mixtes (quadratique, hexagonale, triclinique) incorporant l'uranium au degré (IV) et un lanthanide (III), simulant les actinides (III), occupant un même site cristallographique [CHA-05a, 05b, 06] ont été caractérisées par diffraction X sur des monocristaux obtenus par la méthode des gels. La compensation des charges lors de la formation de ces solutions solides est réalisée par un cation monovalent (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Il nous a semblé intéressant d'envisager la synthèse d'autres structures oxalate en nous limitant aux lanthanides. Pour cela, nous avons étudié dans la seconde partie de cette thèse des systèmes Amine – lanthanide – oxalate en utilisant deux méthodes de synthèse : la croissance de monocristaux par la méthode des gels et la synthèse en conditions hydrothermales. La structure de la plupart des phases obtenues a été déterminée par diffraction X sur monocristal. Après avoir rappelé la structure des différents oxalates de lanthanide connus (chapitre V) nous décrivons nos résultats dans les trois chapitres suivants en regroupant dans le chapitre VI les oxalates de diamines et de lanthanide obtenus par la méthode des gels, dans le chapitre VII, ceux obtenus par synthèse hydrothermale et enfin dans le chapitre VIII les oxalates synthétisés en utilisant des monoamines.

Cette introduction générale est volontairement courte, chaque partie commençant par un premier chapitre qui consiste en un bref rappel des connaissances dans le domaine concerné.

# 1<sup>ère</sup> PARTIE

## Chapitre I : Généralités.

### I.1 L'uranium

L'uranium est un élément naturel radioactif découvert en 1789 par Martin Heinrich Klaproth dans un échantillon de pechblende. Il précipita un composé jaune par dissolution de la pechblende dans l'acide nitrique puis neutralisation par la soude, il chauffa ensuite ce précipité avec du charbon. Il pensait avoir obtenu le métal, qu'il nomma urane (ou uranite) du nom de la planète Uranus découverte peu de temps avant. En 1841, Eugène-Melchior Péligot montra que l'urane était en fait l'oxyde  $UO_2$  et il parvint à obtenir l'uranium sous sa forme métallique par chauffage et réduction de  $UCl_4$  avec du potassium.

Dans la nature, l'uranium est omniprésent, en abondance dans les profondeurs de la Terre mais également à l'état de traces à l'exception de certains gisements dans les roches de l'écorce terrestre (2 - 3 ppm), les sols et les océans.

Les gisements d'uranium sont présents sur tous les continents, on trouve les plus grandes ressources en Australie, avec notamment le gisement de Olympic Dam. Deux groupes distincts de gisements existent, les gisements de type roches éruptives et les gisements formés par l'association des gisements métamorphiques et ceux de type bassin de sédimentation [PLA-99].

L'uranium est un élément lithophile et constitue l'un des principaux éléments structuraux des minéraux qu'il soit l'élément majoritaire ou minoritaire (tableau I.1) [FIN-99], il se retrouve dans environ 5 % de tous les minéraux répertoriés à ce jour [MAN-99]. Ces minéraux uranifères présentent une remarquable diversité structurale et chimique de part le degré d'oxydation que peut prendre l'uranium. L'uranium existe principalement sous forme réduite au degré d'oxydation (+IV) ou sous sa forme oxydée (+VI), dans de très rares cas au degré intermédiaire (+V).

Le degré d'oxydation (+IV) est relativement rare dans les oxydes, néanmoins dans les minéraux tels que l'Uraninite ( $U^{4+}_{1-x-y-z}U^{6+}_x TR^{3+}_y M^{2+}_z O_{2+x-y-z}$ ), la Coffinite  $USiO_4 \cdot nH_2O$  ou encore la Brannerite  $(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$ , l'uranium est au degré d'oxydation (+IV). L'Uraninite est l'espèce minérale la plus commune et le principal minerai dans les gisements d'uranium, c'est un dioxyde d'uranium mais, dans la nature, celui-ci est plus ou moins oxydé. L'uraninite possède une structure de type fluorine, l'atome d'uranium  $U^{4+}$  est coordonné par huit atomes d'oxygène dans un arrangement cubique.

Tableau I.1 : Minéraux dans lesquels l'uranium est un élément majeur ou mineur

Minéraux avec l'uranium comme élément majoritaire			Minéraux avec l'uranium comme élément minoritaire		
<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Référence</i>	<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Référence</i>
<b>Uraninite</b>	$(U^{4+}_{1-x-y-z}U^{6+}_x TR^{3+}_y M^{2+}_z)O_{2+x-y-z}$	[FRO-58]	<b>Betafite</b>	$(Ca,Na,U)_2(Ti,Nb,Ta)_2O_6(OH)$	[GAI-97]
<b>Coffinite</b>	$USiO_4 \cdot nH_2O$	[FRO-58]	<b>Brabantite</b>	$Ca(Th,U)(PO_4)_2$	[GAI-97]
<b>Brannerite</b>	$(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$	[GAI-97]	<b>Davidite</b>	$(Ce,La)(Y,U,Fe^{2+})(Ti,Fe^{3+})_{20}(O,OH)_{30}$	[FRO-58]
<b>Orthobrannerite</b>	$(U^{6+},U^{4+})(Ti,Fe)_2O_6(OH)$	[GAI-97]	<b>Ekanite</b>	$Ca_2(Th,U)Si_8O_{20}$	[GAI-97]
<b>Ianthinite</b>	$U^{4+}(U^{6+}O_2)O_4(OH)_6 \cdot 9H_2O$	[BUR-97]	<b>Huttonite</b>	$(Th,U)SiO_4$	[SPE-82]
<b>Ishikawaite</b>	$(U,Ca,Y,Ce)(Nb,Ta)O_4$	[GAI-97]	<b>Kobeite-(Y)</b>	$(Y,U)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$	[GAI-97]
<b>Lermontovite</b>	$U(PO_4)(OH)(H_2O)_n$	[GAI-97]	<b>Mckelveyite-(Y)</b>	$Ba_3Na(Ca,U)Y(CO_3)_6(H_2O)_3$	[GAI-97]
<b>Moluranite</b>	$H_4U(UO_2)_3(MoO_4)_7 \cdot 18H_2O$	[GAI-97]	<b>Monazite-(REE)</b>	$(La-Sm)PO_4$	[GAI-97]
<b>Mourite</b>	$UMo_5O_{12}(OH)_{10}$	[GAI-97]	<b>Plumbobetafite</b>	$(Pb,U,Ca)(Ti,Nb)_2O_6(OH,F)$	[LUM-96]
<b>Ningyoite</b>	$(U,Ca,Ce,Fe)_2(PO_4)_2 \cdot 1-2H_2O$	[GAI-97]	<b>Plumbomicrolite</b>	$(Pb,U,Ca)_2Ta_2O_6(OH)$	[LUM-92a]
<b>Petschekite</b>	$UFe^{2+}(Nb,Ta)_2O_8$	[GAI-97]	<b>Plumbopyrochlore</b>	$(Pb,U,Ca)_{2-x}Nb_2O_6(OH)$	[LUM-95]
<b>Sedovite</b>	$U(MoO_4)_2$	[GAI-97]	<b>Samarskite-(Y)</b>	$(Y,TR,U,Fe^{3+},Fe^{2+})(Nb,Ta)O_4$	[HAN-99]
<b>Uranomicrolite</b>	$(U,Ca,Ce)_2(Ta,Nb)_2O_6(OH,F)$	[FRO-58]	<b>Thorianite</b>	$(Th,U)O_2$	[GAI-97]
<b>Vyacheslavite</b>	$U(PO_4)(OH) \cdot 2,5H_2O$	[BEL-84]	<b>Thorite</b>	$(Th,U)SiO_4$	[LUM-92b]
<b>Wyartite</b>	$Ca[U^{5+}(UO_2)_2(CO_3)O_4(OH)] \cdot 7H_2O$	[BUR-99]	<b>Thorogummitte</b>	$(Th,U)(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	[GAI-97]
<b>Wyartite II</b>	$Ca(CO_3)[U^{5+}(UO_2)_2O_4(OH)] \cdot 3H_2O$	[CLA-60]	<b>Tristramite</b>	$(Ca,U^{4+},Fe^{3+})(PO_4,SO_4)(H_2O)_2$	[ATK-83]
			<b>Yttrobetafite-(Y)</b>	$(Y,U,Ce)(Ti,Nb,Ta)_2O_6(OH)$	[GAI-97]
			<b>Yttrocraosite-(Y)</b>	$(Z,Th,Ca,U)(Ti,Fe^{3+})_2(O,OH)_6$	[GAI-97]

De nombreuses études sur la chimie et la structure de l'Uraninite ont été menées de part sa similarité avec le combustible nucléaire  $\text{UO}_2$ .

L'uranium est rarement présent au degré d'oxydation (+V). Seuls deux composés existent à l'état naturel, la wyartite  $\text{Ca}[\text{U}^{5+}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)\text{O}_4(\text{OH})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et la wyartite déshydratée partiellement  $\text{Ca}(\text{CO}_3)[\text{U}^{5+}(\text{UO}_2)_2\text{O}_4(\text{OH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Dans ces deux composés, l'uranium est dans un environnement octaédrique déformé. D'autres composés synthétiques tels que les uranates  $\text{MUO}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) de structure type pérovskite [VBE-04] présentent l'uranium sous la forme (+V).

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement aux espèces oxydées contenant l'uranium (+VI). Les structures cristallines des minéraux d'uranium (+VI) sont multiples en raison de leur composition chimique inhabituelle et de la nature unique des polyèdres de coordination de l'uranium (+VI).

L'uranium (+VI) peut être présent sous forme d'ion  $\text{U}^{6+}$ . Il adopte alors un environnement octaédrique, comme dans la phase  $\delta\text{-UO}_3$ , de structure type  $\text{ReO}_3$  avec des distances U-O de 2.08 Å [WEL-88] ou dans les uranates  $\alpha\text{-Li}_6\text{UO}_6$  [HAU-73] ou  $\alpha\text{-Ca}_3\text{UO}_6$  [RIE-66] avec des distances U-O de 2.07 Å.

Plus souvent, l'uranium (+VI) se présente sous forme d'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . En effet, en milieu aqueux et oxydant, en l'absence de fluorures, l'uranium à son degré d'oxydation (+VI) se lie fortement à deux atomes d'oxygène formant l'ion uranyle linéaire  $\text{UO}_2^{2+}$ . Les deux liaisons U-O de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  ont un caractère covalent et sont considérées comme des liaisons doubles  $\text{U}=\text{O}$ , avec des distances comprises entre 1,7 et 1,9 Å [BUR-98].

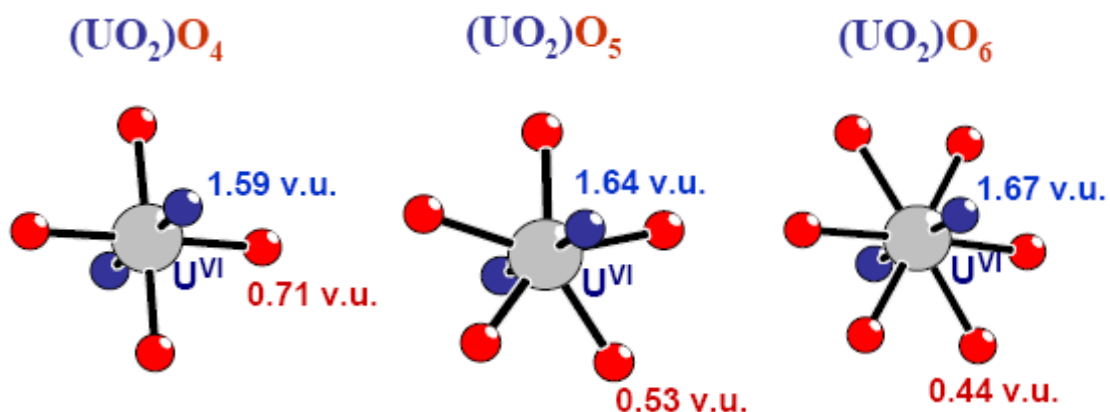


Figure I.1 : Environnement bipyramidal à base rectangulaire, pentagonale et hexagonale de l'atome d'uranium au degré +VI, avec les valences de liaison pour les atomes d'oxygène des ions uranyle (bleu) et les atomes d'oxygène équatoriaux (rouge).

Afin de compléter sa valence, l'uranium accueille dans le plan équatorial de l'ion uranyle quatre cinq ou six atomes d'oxygène (ou d'autres atomes de ligands inorganiques ou organiques) pour former différents polyèdres : bipyramide à base rectangulaire  $(\text{UO}_2)\text{O}_4$  pour  $x = 4$ , bipyramide à base pentagonale  $(\text{UO}_2)\text{O}_5$  pour  $x = 5$  et enfin bipyramide à base hexagonale  $(\text{UO}_2)\text{O}_6$  pour  $x = 6$  [BUR-05] (figure I.1).

La formation des composés naturels contenant l'ion uranyle est fortement liée à la composition chimique des eaux souterraines et aux solubilités relatives des différents minéraux présents dans le milieu. L'association entre uranyle et oxoanion dépendant très fortement du milieu, il en résulte une très forte disparité géographique due à la présence ou non de certains éléments dans ce milieu (figure I.2).

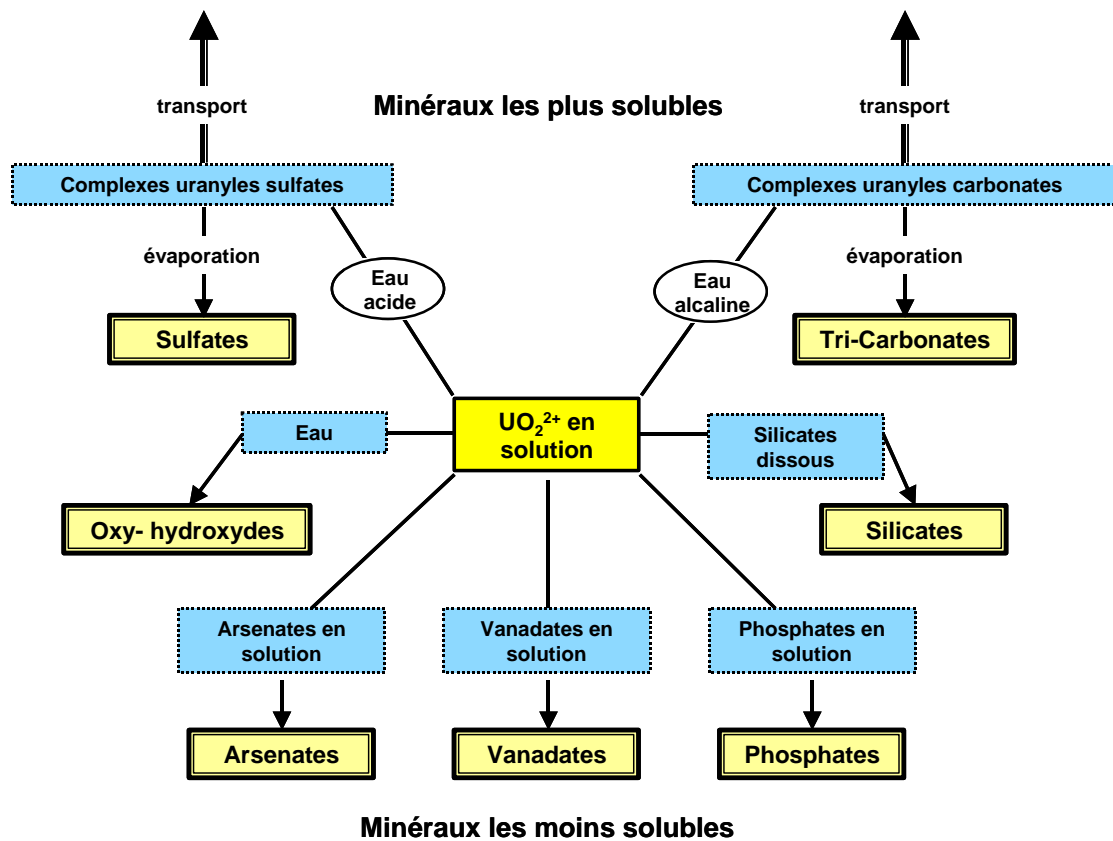


Figure I.2: Représentation schématique de la paragenèse des composés uranyle-oxoanion les plus importants [GAR-59].

Par la suite, nous allons nous limiter aux composés uranyle-oxoanion les plus représentés dans la nature, soit les oxy-hydroxydes, les sulfates, les silicates, les carbonates, les phosphates et les vanadates.



## I.2 Les composés uranyle-oxoanion $\text{OH}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_4^{4-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$

Les oxy-hydroxydes d'uranyle peuvent s'écrire sous la forme  $M_n[(\text{UO}_2)_x\text{O}_y(\text{OH})_z] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . M étant un cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ), comme par exemple la becquerelite  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [**PAG-87**] ou encore la fourmarierite  $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4\text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [**PIR-85**]. Plus récemment, la structure du minéral ianthinite  $\text{U(IV)(U(VI)O}_2)\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a été reportée par Burns [**BUR-97**]; ce minéral est original puisque l'uranium est à deux états d'oxydation (+IV et +VI). Les oxy-hydroxydes d'uranyle se forment en solution dans les milieux riches en uranium, et plus particulièrement dans les zones géologiques de gisements d'uraninite  $\text{UO}_2$ . Lors de la dissolution des minerais d'uraninite ou de leur corrosion, on retrouve l'uranium en solution sous forme d'ions uranyle, mais c'est à la surface de ce minéral que se forment en général les complexes uranyle oxy-hydroxyde.

Les mono-carbonates d'uranyle précipitent dans les milieux qui présentent de fortes teneurs en ions carbonate et dans lesquels la fugacité du  $\text{CO}_2$  en solution est plus élevée que dans l'atmosphère ; les mono-carbonates d'uranyle sont relativement insolubles [**GAR-59**]. En revanche, les di et tri carbonates d'uranyle se forment dans les milieux où l'évaporation est élevée. La plupart de ces minéraux vont se dissoudre très vite en eau douce ; les complexes formés en solutions à pH presque neutre sont les plus stables et sont les principaux contributeurs de la migration de l'uranium dans les eaux souterraines [**LAN-78**]. La précipitation de tri-carbonates d'uranyle reflète en général l'évaporation des eaux alcalines ( $\text{pH} > 7$ ). Les minéraux les plus communs de ce groupe sont la Schroekingerite et la Liebigite. Les deux sont des tricarbonates et ont pour formule :  $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  [**GAI-1997**]. Dans les mines de République Démocratique du Congo, cinq carbonates d'uranyle contenant des terres rares ont été recensés : la Bijvoetite-(Y) [**PIR-82**], la Lepersonnite-(Gd) [**PIR-82**], l'Astrocyanite-(Ce) [**PIR-90**], la Shabaite-(Nd) [**PIR-90**] et enfin la Kamatoite-(Y) [**GAI-97**]. Ces carbonates d'uranyle et de terre rares se forment à proximité de l'Uraninite  $\text{UO}_2$  et y sont associés à de nombreux minéraux tels que la Becquerelite, la Rutherfordite et surtout l'uranophane, un uranyle silicate.

Les silicates d'uranyle constituent un groupe important de minéraux uranyle-oxoanion. Ceci est dû à l'omniprésence de silicates dissous dans les eaux souterraines. Les minéraux primaires de ce groupe sont la coffinite,  $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ , et l'uranothorite  $(\text{Th,U})\text{SiO}_4$ . La

coffinite est un important minéral source d'uranium fréquemment trouvé avec l'Uraninite. Ce minéral est très peu soluble dans un milieu réducteur. L'uranothorite est une variété de minéraux de thorium contenant jusqu'à 12% d'uranium, et ne se rencontre que dans des gneiss fracturés.

L'uranophane,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [GIN-1988], est le minéral secondaire le plus commun et probablement un des minéraux les plus abondants après l'uraninite. Ce minéral se trouve dans une grande variété d'environnements, mais principalement dans des pegmatites et des granits, sous forme de dépôts sur d'autres minéraux ou sous forme d'aiguilles fibreuses.

Les sulfates d'uranyle se trouvent uniquement là où des quantités importantes de sulfites sont oxydées. De grandes concentrations de sulfates se retrouvent dans les eaux souterraines très peu acides ( $\text{pH} \sim 6$ ) et se complexent avec  $\text{UO}_2^{2+}$  pour former des complexes stables [OND-97]. Par évaporation, on peut trouver les espèces minérales solides mais, tout comme les di et tri carbonates d'uranyle, ces minéraux se redissolvent rapidement après contact avec l'eau. Ces minéraux apparaissent principalement dans des milieux où les carbonates sont absents, ceci étant dû à la non coexistence des domaines de pH de prépondérance de ces deux espèces en solution. Dix neuf espèces différentes d'uranyle-sulfates se distinguent dans la nature, avec des types particuliers de structure, de type Zippeite [FRO-58], Uranopilite [OND-97], ou Rabejacite [OND-97].

Les uranyle-sulfates n'existent pas sous la forme simple  $(\text{UO}_2)_x(\text{SO}_4)_y$ , mais sont constamment associés à des ions hydroxyde voire d'autres oxoanions (dans les coconinoïtes ou schrökingerites). La formation de ces complexes sulfates se fait par abaissement progressif du pH de la solution sous peine de ne voir se former que des complexes uranyle oxyhydroxyde [BRI-82].

Les uranyles phosphates et arséniate constituent de loin le groupe le plus divers des minéraux d'uranyle avec approximativement 70 espèces décrites et peuvent être classés dans trois groupes distincts : le groupe des Autunite et Méta-Autunite, le groupe des Phosphuranylites et le groupe des Walpurgites.

Dans le groupe des Autunite et Méta-Autunite, on dénombre environ 40 espèces connues de structure tétragonale ou pseudotétragonale de rapport  $\text{U}/\text{X} = 1/1$  ( $\text{X} = \text{As}, \text{P}$ ). Ces minéraux sont présents dans de nombreux gisements d'uranium et sont probablement des régulateurs de concentration en uranium dans les eaux souterraines. Les principaux minéraux

de ce groupe sont l'Autunite [SMI-84], la Vochtenite [ZWA-90] et la Méta-Autunite [TSC-94].

Le groupe des phosphuranylites comprend 16 espèces différentes pour lesquelles le rapport U/P = 3/2 et dont la structure est en feuillet à l'exception de la phosphuranylite ou l'uranium est également dans l'espace interfeuillet. Dans ce groupe on distingue également un uranyle phosphate de terre rare, la Françoisite-(Nd) [PIR-88].

Enfin, le groupe des walpurgites peut s'écrire  $M^{2+}[(UO_2)(XO_4)_2] \cdot nH_2O$  (X = As, P ; M = Pb, Ca). Ces minéraux sont semblables d'un point de vue structural et chimique. Les principaux minéraux recensés dans ce groupe sont la Parsonite [FRO-58], l'orthowalpurgite [KRA-95] et l'Ulrichite [FRO-58].

D'autres minéraux sont également très stables : il s'agit des vanadates d'uranyle qui font l'objet de la première partie de cette thèse. La partie suivante est donc consacrée à la description de cette classe de composés.

### I.3 Les vanadates d'uranyle

Les vanadates d'uranyle sont certainement les minéraux les plus insolubles et les plus stables parmi les minéraux secondaires de l'uranium. Leur stabilité est telle qu'ils se forment dès que l'uranium entre en contact avec les ions vanadates dissous dans l'eau. Cette stabilité se traduit par une très grande longévité, l'estimation des plus anciens minéraux est de 350000 ans [KAU-89]. Les vanadates d'uranyle sont très abondants dans les gisements d'uranium aux Etats Unis et en Australie. Plus récemment, d'importants gisements au Niger ont révélés une forte abondance de minerais d'uranyle vanadates.

Les espèces naturelles les plus représentées sont la carnotite de potassium  $K_2[(UO_2)_2V_2O_8] \cdot 3H_2O$ , la Tyuyamunite  $Ca[(UO_2)_2V_2O_8] \cdot 5-8H_2O$ , la Francevillite  $(Ba,Pb)[(UO_2)_2V_2O_8] \cdot 5H_2O$  et la Sengierite  $Cu_2[(UO_2)_2V_2O_8] \cdot 6H_2O$ . Ces minéraux sont agencés à partir de cations monovalents et divalents mais il existe également des composés naturels avec des cations trivalents comme la vanuralite  $Al[(UO_2)_2V_2O_8](OH) \cdot 11H_2O$ .

Ainsi, quinze vanadates d'uranyle différents sont recensés dans la nature, la plupart font partie de la famille Carnotite (Tableau I.2). Les minéraux de la famille Carnotite ont été mentionnés pour la première fois par Berzélius en 1830 [BER-30] puis par Carnot en 1887 qui synthétisa la phase d'ammonium analogue de la Carnotite [CAR-87]. De nombreuses

études s'en sont suivies en utilisant diverses voies de synthèses et différents types de cations. De nouveaux composés avec des cations monovalents  $M_2[(UO_2)_2V_2O_8]$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl...$ ) ou divalents  $M[(UO_2)_2V_2O_8]$  ( $M = Sr, Ca, Pb, Ni, Zn...$ ) ont ainsi été mis en évidence mais différents paramètres restaient à clarifier : hydratation des composés, coordination des atomes de vanadium dans la structure [ABR-94, ALE-74, ALE-04, APP-57, APP-65, BLA-13, BAR-58, BOR-70, BOT-76, BRA-63, CAN-24, CES-68, CES-70b, DIC-92, DIO-73, DON-55, LEW-40, PIR-80, SAA-01, SUN-49, WEN-82].

Tableau I.2 : Les minéraux contenant l'uranium et le vanadium.

Nom	Formule Chimique	Réf
Ferghanite	$(UO_2)_3V_2O_8 \cdot 6H_2O$	[FRO-58]
Metatyuyamunite	$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$	[STE-56]
Vanuranylite	$(H_3O, Ba, Ca, K)_{1.6}(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$	[GAI-97]
Carnotite	$K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$	[APP-65]
Tyuyamunite	$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5-8H_2O$	[FRO-58]
Strelkinite	$Na_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 6H_2O$	[GAI-97]
Metavanuralite	$Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 8H_2O$	[CES-70a]
Margaritasite	$(Cs, K, H_3O)_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot H_2O$	[WEN-82]
Francevillite	$(Ba, Pb)(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$	[MER-86]
Fritzscheite	$Mn(UO_2)_2[(V, P)O_4]_2 \cdot 4H_2O$	[FRO-58]
Sengierite	$Cu_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 6H_2O$	[PIR-80]
Vanuralite	$Al(UO_2)_2V_2O_8(OH) \cdot 11H_2O$	[CES-70a]
Curienite	$Pb(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$	[BOR-71]
Uvanite	$U_2V_6O_{21} \cdot 15H_2O$	[FRO-58]
Rauvite	$Ca(UO_2)_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$	[FRO-58]

De ce fait, les vanadates d'uranyle et, en particulier, les phases de type carnotite ont été les premiers vanadates à base d'ion uranyle  $UO_2^{2+}$  étudiés au laboratoire. En outre, de nombreux autres vanadates d'uranyle et de cations monovalents et divalents de structures différentes ont été étudiés.

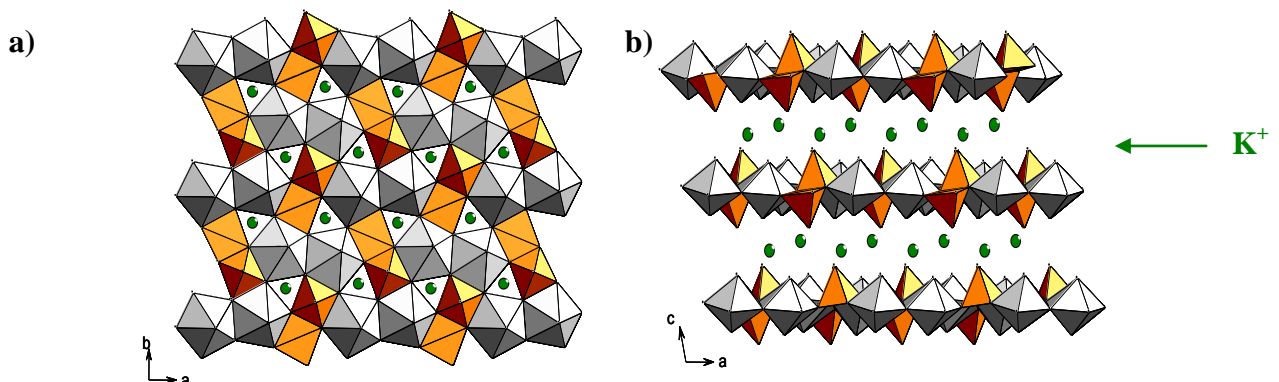
Ces composés ont révélé une importante diversité structurale résultant des multiples connections possibles entre les différents polyèdres de l'uranium  $(UO_2)_n$  ( $n = 4, 5, 6$ )

(pyramides à base hexagonale, pentagonale et carrée) et les coordinations diverses de l'atome de vanadium  $VO_p$  ( $p = 4, 5, 6$ ) (tétraédrique, pyramidale à base carrée et octaédrique). L'association des polyèdres de l'uranium et du vanadium génère des architectures structurales variées : des structures bidimensionnelles, formées par la superposition de feuillets connectés par les cations monovalents ou divalents, et des charpentes tridimensionnelles avec des tunnels occupés par les différents cations.

### I.3.a Les composés à structure bidimensionnelle

Les vanadates d'uranyle naturels mentionnés précédemment ainsi que de nombreux composés synthétisés conduisent à une large famille de structure bâtie sur des couches de type carnotite et de formule générale  $M_{2/n}^{n+}[(UO_2)_2V_2O_8] \cdot xH_2O$  où M est un cation monovalent ou divalent (inorganique ou organique) ou trivalent. Dans la littérature, des composés contenant des terres rares de formule  $TR(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$  ( $TR = Y, La-Ce, Sm, Dy, Lu$ ) sont également recensés [CHE-99], ils représentent les seuls vanadates d'uranyle de terre rare répertoriés à ce jour et sont annoncés comme possédant des couches de type carnotite.

Dans tous ces composés, la structure bidimensionnelle est obtenue par un empilement de couches infinies  $\infty^2[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$ . Ce type de couche peut être décrit à partir de bipyramides à base pentagonale  $(UO_2)O_5$  et de pyramides à base carrée  $VO_5$ . Les bipyramides, d'une part, et les pyramides, d'autre part, mettent en commun une arête pour former des blocs dimères  $(UO_2)_2O_8$  et  $V_2O_8$ . Ces dimères partagent des arêtes pour constituer la couche  $\infty^2[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$ . Les cations mono ou divalents et éventuellement les molécules d'eau se situent entre les couches.

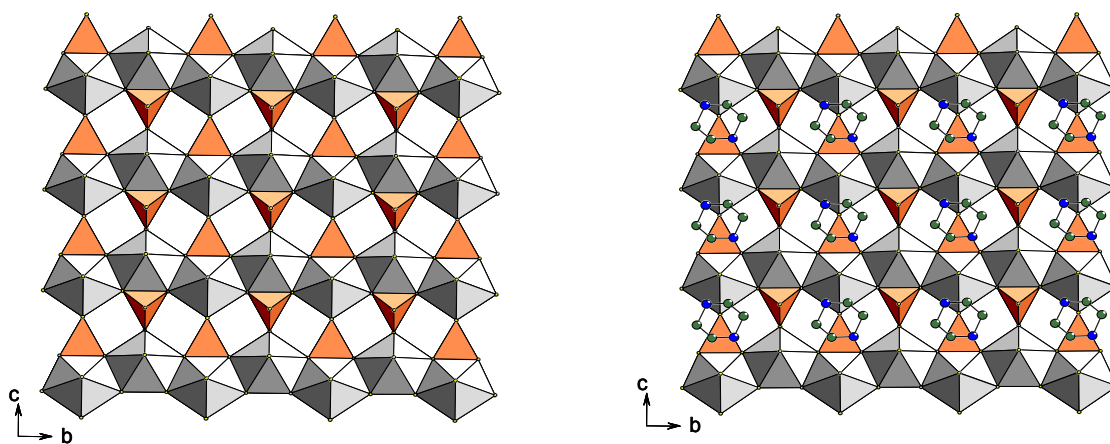


**Figure I.3 :** (a) Couches  $\infty^2[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$  et (b) empilement des couches dans la direction  $[010]$  dans la carnotite anhydre  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ .

La figure I.3 représente la structure de la carnotite anhydre  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ . Dans ce cas les ions potassium sont situés à l'aplomb des triangles vides de la topologie anionique et

assurent la cohésion de l'édifice cristallin. L'ensemble des composés naturels et synthétiques de type carnotite est répertorié dans le tableau **I.3**.

Un autre type de couche, ne correspondant pas au feuillet carnotite, existe dans certains composés uranyles vanadates synthétiques : le feuillet de type uranophane. L'uranophane est le minéral  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_5$  [**GIN-88**] constitué de couche  $[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]^{2-}$ . De nombreux minéraux et composés synthétiques sont construits sur les couches  $[(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]^{x-}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{V}$ ) reliées par des cations mono ou divalents. Ces couches sont en général de type autunite pour  $\text{X} = \text{P}$ , carnotite pour  $\text{X} = \text{V}$  et uranophane pour  $\text{X} = \text{Si}$  mais des couches de types uranophane ont également été obtenues dans le cas  $\text{X} = \text{V}$ . Ces composés ont été obtenus par voie hydrothermale en milieu acide avec des diamines cycliques, la pipérazine et la 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane :  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  [**RIV-07**].



**Figure I.4 :** (a) Couches  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$  et (b) positionnement de la pipérazine dans le composé  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ .

Les feuillets de type uranophane  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^{2-}$  de ces composés sont formés de chaînes infinies  $\infty^1[\text{UO}_5]^{4-}$  reliées entre elles par des rangées de tétraèdres  $\text{VO}_4$ . Les amines se disposent au dessus des tétraèdres  $\text{VO}_4$  (figure **I.4**).

La phase  $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$  [**DUR-99**] se distingue par ses feuillets  $\infty^2[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]^{2-}$  résultant de l'association de pyramides à base carrée  $\text{VO}_5$  reliés par les sommets de la base, libérant des cavités hexagonales occupées par les polyèdres d'uranium sous forme de bipyramide à base hexagonale  $(\text{UO}_2)\text{O}_6$  (figure **I.5.a**). Les ions  $\text{Cs}^+$  sont situés entre deux

feuillet pour former un « sandwich » neutre  $\{(UV_3O_{11})^- - (Cs)_2^{2+} - (UV_3O_{11})^-\}$ . Ces doubles couches sont empilées suivant la direction  $[104]$  sans aucune liaison forte (figure I.5.b).

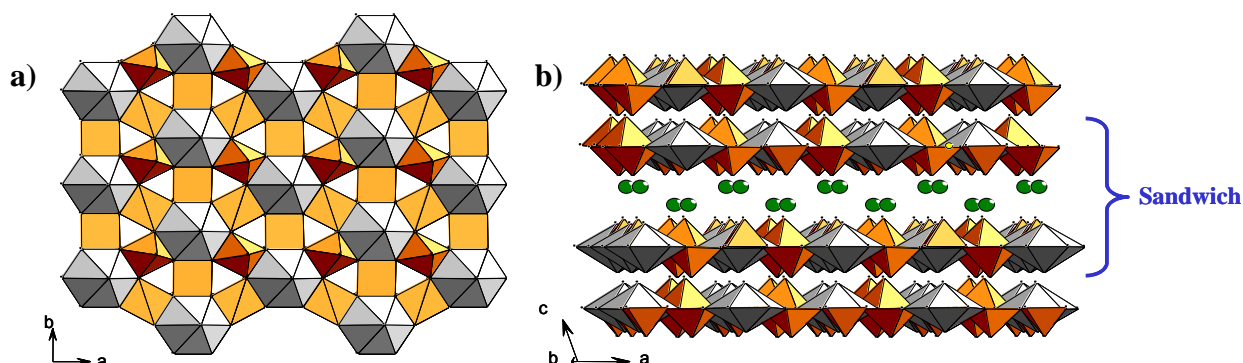


Figure I.5 : (a) Feuille  $\infty^2[UO_2(VO_3)_3]$  et (b) empilement des doubles couches dans la direction  $[104]$  dans le composé  $CsUO_2(VO_3)_3$ .

Dans la littérature, deux composés oxychloro-vanadate d'uranyle  $M_7(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl$  ( $M = Rb, Cs$ ) sont reportés [DUR-03]. Ces composés sont caractérisés par des feuillets  $\infty^2[(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl]_n^{7n-}$  construits à partir de bipyramides à base pentagonale  $(UO_2)O_5$  et  $(UO_2)O_4Cl$ , d'octaèdres déformés  $UO_6$  et de tétraèdres  $VO_4$  (figure I.6). Ces deux structures diffèrent par la symétrie de leur feuillet. En effet, dans le cas du césium le feuillet est centrosymétrique alors que pour rubidium, deux feuillets successifs non-centrosymétriques sont reliés par un centre d'inversion.

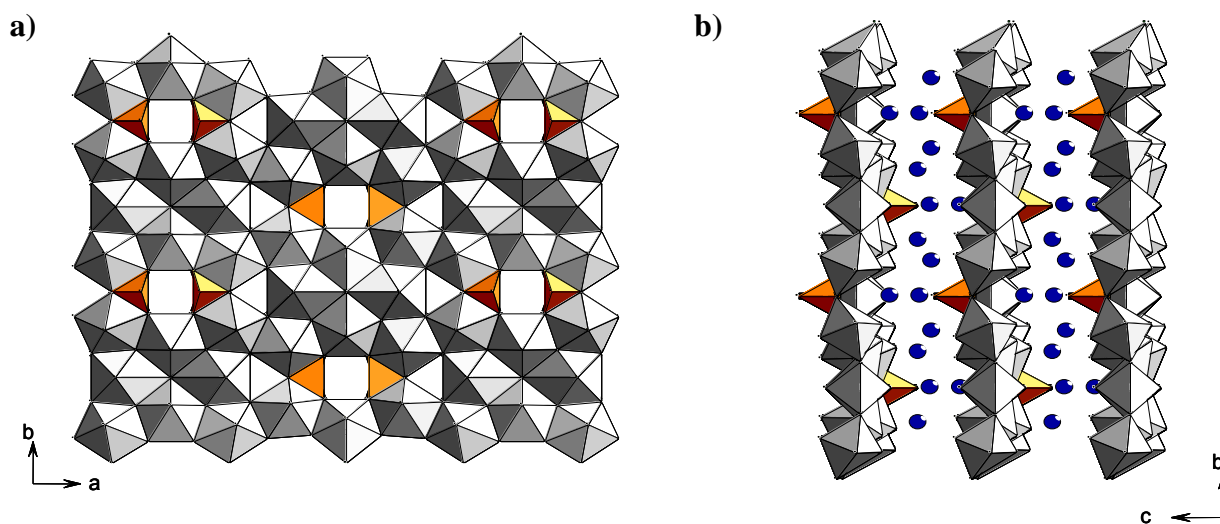


Figure I.6 : (a) Feuille  $\infty^2[(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl]_n^{7n-}$  et (b) vue dans la direction  $[100]$  dans le composé  $M_7(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl$  ( $M = Rb, Cs$ ).

Tableau I.3: Les uranyle-vanadates naturels et synthétiques contenant le feuillet carnotite.

Nom <sup>a</sup>	Formule	G. E. <sup>b</sup>	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Réf.
Synth.	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	5.993(2)	8.344(2)	10.417(2)	90	100.38(3)	90	BAR-58, SAA-94
Carnotite, synth	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	6.599(1)	8.403(2)	10.465(2)	90	104.01(2)	90	APP-65, BAR-58, CAR-87, SAA-94, SUN-49, WEN-82
Synth.	$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	6.904(1)	8.406(1)	10.472(2)	90	105.45(1)	90	BAR-58, SAA-94
Margaritasite, Synth.	$\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	7.307(1)	8.449(1)	10.525(2)	90	106.04(1)	90	APP-65, BAR-58, DIC-92, SAA-94, WEN-82
Synth.	$\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	5.900(1)	8.363(2)	10.425(2)	90	100.58(2)	90	SAA-94, WEN-82
Synth.	$\text{Tl}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	6.802(1)	8.399(2)	10.473(1)	90	105.47(1)	90	BAR-58, SAA-94, WEN-82
Synth.	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	6.886(1)	8.375(1)	10.468(1)	90	106.07(1)	90	SAA-94
Synth.	$\text{Li}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8^c$	Ortho. C	13.076(2)	7.652(1)	10.5365(2)	90	90	90	SAA-94
Synth.	$\text{Li}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^c$	Ortho. C	16.246(1)	3.837(1)	10.422(2)	90	90	90	SAA-94
Synth.	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /c	6.599(1)	8.403(2)	10.465(2)	90	104.3(2)	90	SAA-94
Synth.	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /c	6.90(2)	8.448(2)	10.43(2)	90	102.6(2)	90	BOT-76
Carnotite	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /c	6.91	8.41	10.47	90	103.67	90	BAR-58, CAR-87
Tyuyamunité	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Pncn	20.40	8.36	10.36	90	90	90	HIL-24, VAE-24
Metatyuyaminité	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pmcn	17.34	8.49	10.54	90	90	90	CES-68
Francevillite, synth	$\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.04}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pnca	16.730(2)	8.510(1)	10.419(1)	90	90	90	MER-86
Francevillite, synth	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pnca	16.76(4)	8.51(3)	10.41(4)	90	90	90	CES-68
Curienite, synth.	$\text{Pb}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pnca	16.34(4)	8.47(3)	10.40(4)	90	90	90	BOR-71, CES-68
Synth.	$\text{Sr}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pnca	16.25(4)	8.52(3)	10.32(4)	90	90	90	CES-68
Synth.	$\text{Mn}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pmcn	15.54(4)	8.25(3)	10.59(4)	90	90	90	CES-68
synth.	$\text{Co}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pmcn	15.26(4)	8.23(3)	10.59(4)	90	90	90	BOR-70, CES-68
Synth.	$\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pmcn	15.06(4)	8.23(3)	10.58(4)	90	90	90	CES-68, SAA-01, VAE-24
Sengierite	$\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /c	10.599(5)	8.093(4)	10.085(9)	90	103.42(6)	90	PIR-80, VAE-24
Vanuralite	$\text{Al}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	A2 <sub>1</sub> /c	24.52(5)	8.44(3)	10.55(3)	90	103.0(2)	90	BRA-63, CES-70
Métavanuralite	$\text{Al}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	P ou P-1	10.46(3)	8.44(3)	10.43(3)	75.9(3)	102.9(3)	90.0(3)	CES-70a
Francevillite, synth	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	6.4992(6)	8.3803(8)	10.4235(9)	90	104.749(2)	90	ALE-04
Synth.	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	C2/c	16.0319(5)	8.2569(3)	10.5999(3)	90	103.312(3)	90	SAA-01
Synth.	$\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pmcn	16.8524(8)	8.2370(4)	10.5889(4)	90	90	90	DON-55
Synth.	$\text{Zn}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pmcn	16.2763(17)	8.2341(8)	10.5758(10)	90	90	90	DON-55
Synth.	$(\text{H}_2\text{en})(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /a	13.9863(6)	8.619(3)	10.4298(3)	90	90	93.12(3)	RIV-07
Synth.	$(\text{H}_2\text{dap})(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	Pmcn	14.7383(6)	8.640(3)	10.432(3)	90	90	90	RIV-07
Synth.	$(\text{H}_2\text{dmpip})(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	P2 <sub>1</sub> /c	9.315(1)	8.6174(9)	10.525(1)	90	114.78(1)	90	RIV-07
Synth.	$(\text{H}_2\text{dab})(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$		15.716(1)	8.609(1)	10.426(1)	90	90	90	JOU-09

<sup>a</sup> synth = matériau synthétique <sup>b</sup> Pour certains composés, la maille a été transformée afin que les paramètres correspondant à la couche soient toujours selon b et c G.E. : Groupe d'Espace



Les composé  $A_6(UO_2)_5(VO_4)_2O_5$  (A= Na, K, Rb) [DIO-00] [OBB-03] présentent une structure bidimensionnelle avec un feuillet de type  $\infty^2[(UO_2)_5(VO_4)_2O_5]^{6-}$  construit à partir de bipyramides à base pentagonale  $(UO_2)O_5$  et de tétraèdres  $VO_4$ . Dans le cas du rubidium, deux variétés allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  ont été synthétisées (figure I.7).

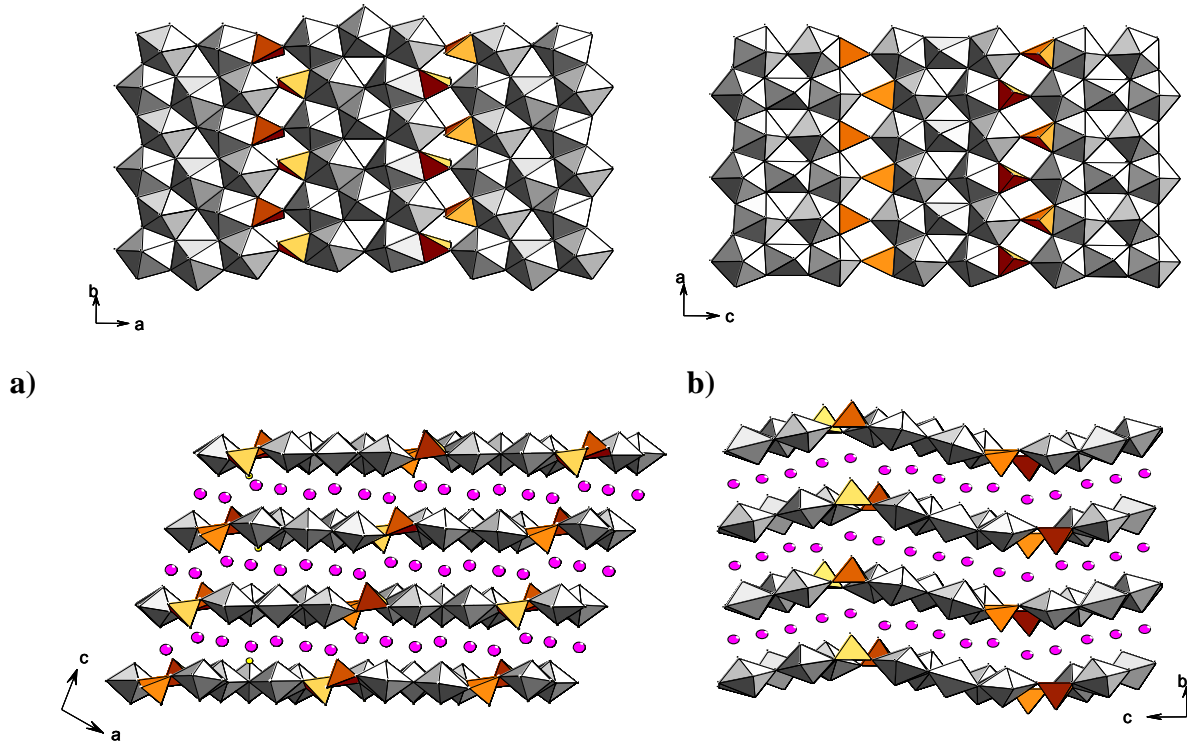
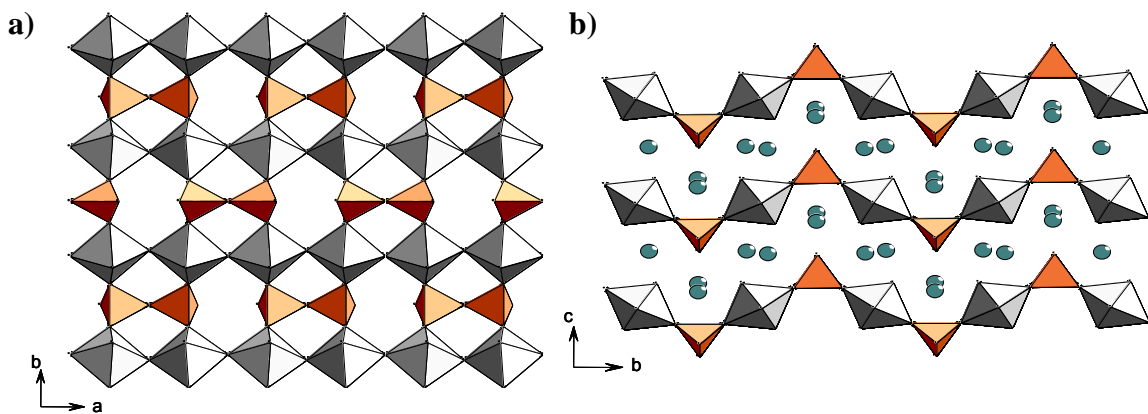


Figure I.7 : Couches  $\infty^2[(UO_2)_5(VO_4)_2O_5]^{6-}$  et vue dans les directions  $[010]$  et  $[100]$  pour les polymorphes (a)  $\alpha$ - $Rb_6(UO_2)_5(VO_4)_2O_5$  et (b)  $\beta$ - $Rb_6(UO_2)_5(VO_4)_2O_5$ .

L'arrangement des polyèdres, ainsi que leur coordination, modifie la forme du feuillet et donne un effet d'ondulation. Le composé  $Rb_6(UO_2)_5(VO_4)_2O_5$  dont la phase  $\beta$ , de symétrie monoclinique et de groupe d'espace  $P2_1/n$ , présente une superposition de couches ondulées, illustre parfaitement cet arrangement. L'ondulation est expliquée par l'orientation de l'oxygène apical du tétraèdre de vanadium qui est du même coté dans toute une rangée et du coté inverse dans la rangée suivante.

A l'inverse dans la phase allotropique  $\alpha$ , de symétrie monoclinique et de groupe spatial  $C2/c$ , pour lequel le feuillet est plan, l'oxygène apical pointe alternativement d'un coté et de l'autre du feuillet. On remarque également que la coordination de l'uranium qui relie les chaînes  $\infty^1[UO_5]^{4-}$  est différente entre ces 2 phases. Pour la variété  $\alpha$ , l'uranium adopte un environnement bipyramidal à base pentagonale  $(UO_2)O_5$  alors que la variété  $\beta$ , il adopte un environnement bipyramide rectangulaire  $(UO_2)O_4$ .

Des feuillets ondulés sont également présents dans le composé  $\text{Cs}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_7)\text{O}_2]$  **[OBB-04a]**. Les feuillets  $\infty^2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]^{4-}$  parallèle au plan (001) sont construits à partir d'octaèdres  $\text{UO}_6$  et de divanadates  $\text{V}_2\text{O}_7$ . Les octaèdres sont liés par les sommets pour former des chaînes infinies  $\infty^1[\text{UO}_5]^{4-}$  parallèles à l'axe **a**, ces chaînes sont reliées deux à deux par des entités  $\text{V}_2\text{O}_7$ , partageant deux sommets avec chaque chaîne, les deux derniers sommets étant orientés vers l'espace interfeuillelet. Une particularité de ce composé est de se décomposer facilement dans l'eau à 60°C en carnotite de césium anhydre  $\text{Cs}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  (figure **I.8**).



**Figure I.8 :** (a) Couches  $\infty^2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]^{4-}$  et (b) vue dans la direction  $[100]$  pour le composé  $\text{Cs}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_7)\text{O}_2]$ .

### I.3.b Les composés à structure tridimensionnelle

La valence de l'oxygène de l'ion uranyle est pratiquement satisfaite par la liaison  $\text{U}=\text{O}$ , si bien que la cohésion dans la troisième direction est peu favorable, les ions uranyle ont tendance à se placer parallèlement les uns aux autres, expliquant la formation essentiellement de structures en couches (cette tendance est renforcée par la présence de liaisons  $\text{V}-\text{O}$  courtes qui se positionnent parallèlement aux ions  $\text{UO}_2^{2+}$ ). Dans la nature, seules des structures bidimensionnelles ont été répertoriées. Cependant des composés tridimensionnels ont pu être synthétisés. Les feuillets décrits précédemment sont souvent retrouvés dans les composés à charpente tridimensionnelle mais sont soit connectés entre eux par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène des oxoanions non impliqués dans la formation des couches, pour constituer par exemple des divanadates, soit par des piliers, créant ainsi des tunnels occupés par les cations. Enfin, d'autres composés présentent des charpentes tridimensionnelles originales.

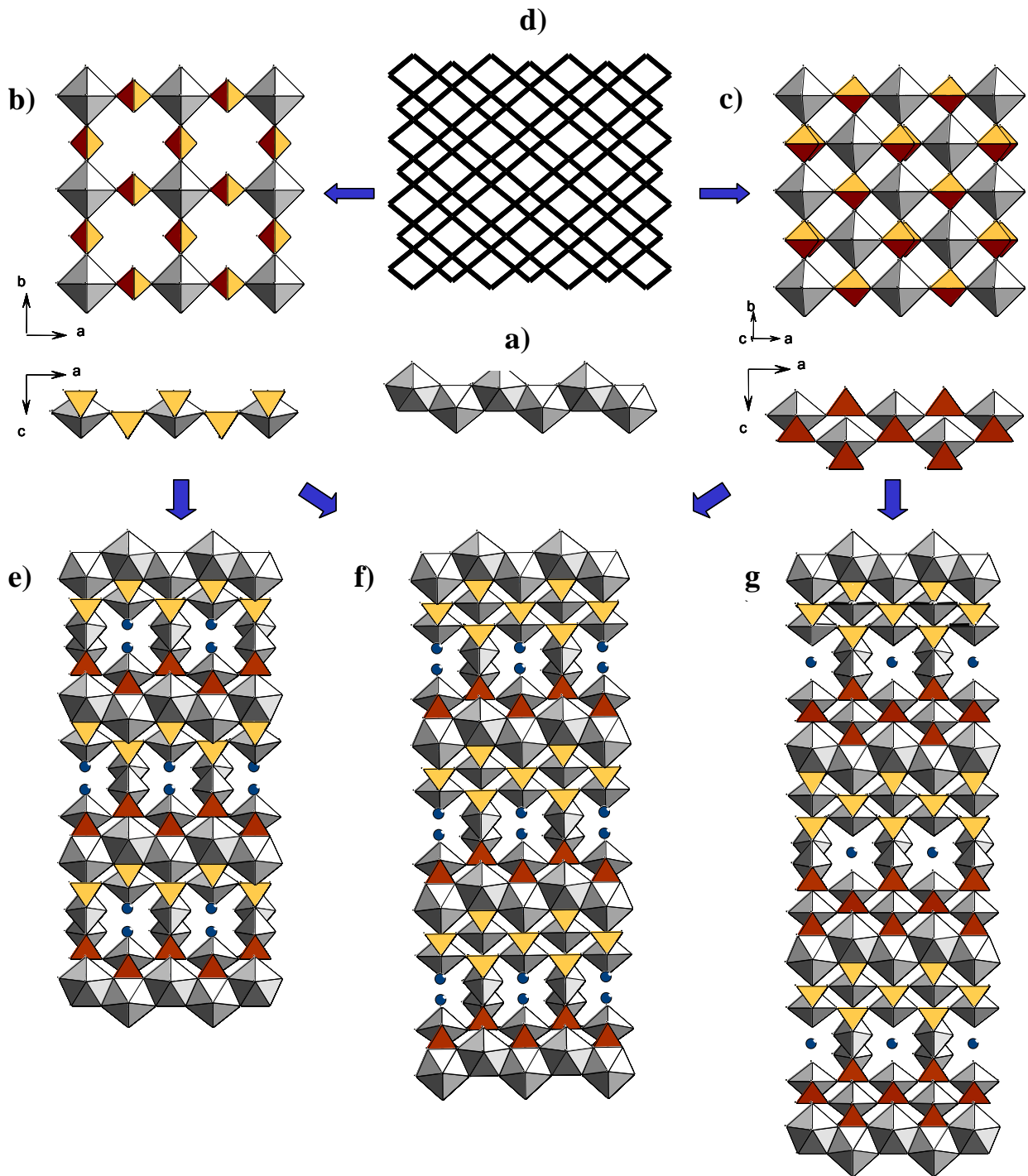


Figure I.9 : L'organisation des chaînes infinies  $\infty[UO_5]^{4+}$  (a) et des différents types de feuillets S (b) et D (c) déduits de la topologie anionique\* de l'autunite (d) conduisent à des charpentes 3D (g)  $A(UO_2)_4(VO_4)_3$ , (e)  $A_2(UO_2)_3(VO_4)_2O$ , (f)  $A_3(UO_2)_7(VO_4)_5O$ .

\* Remarque : la topologie anionique a été introduite pour décrire les différents composés d'uranium en couches par Burns et al [BUR-96]. Dans cette définition, les centres des atomes d'oxygène sont reliés par des traits. Il en résulte la formation de polygones (carrés,

rectangles, pentagones, hexagones, ...). L'occupation partielle ou totale de certains polygones par les cations conduit à la description des couches proprement dites. Pour une même topologie anionique, différentes occupations peuvent conduire à des couches différentes.

Les composés  $A(\text{UO}_2)_4(\text{VO}_4)_3$  [OBB-04b] et  $A_2(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2\text{O}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) [OBB-07] sont caractérisés par des feuillets dérivés de la topologie anionique de l'autunite (figure I.9.a) de formulations  $\infty^2[(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_3]^{5-}$  (couches notées D) (figure I.9.c) et  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]^{4-}$  (notées S) (figure I.9.b), respectivement. Chaque feuillet est formé par des octaèdres  $\text{UO}_6$  déformés et des tétraèdres  $\text{VO}_4$ . Ces feuillets sont connectés par les arêtes des tétraèdres  $\text{VO}_4$  à des chaînes infinies  $\infty^1[\text{UO}_5]^{4-}$  alternativement orientées suivant les directions [100] et [010]. Le squelette tridimensionnel obtenu libère des tunnels parallèles aux directions **a** et **b** dans lesquels se logent les cations A (figure I.9.e - I.9.g). Ces deux types de feuillets S et D alternent dans la direction [001] dans les composés  $A_3(\text{UO}_2)_7(\text{VO}_4)_5\text{O}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  et  $\text{Ag}$ ) [OBB-09] (figure I.9.f) qui peuvent être considérés comme l'intercroissance des deux composés précédents.

D'autres composés à charpente tridimensionnelle présentent des couches de type uranophane.

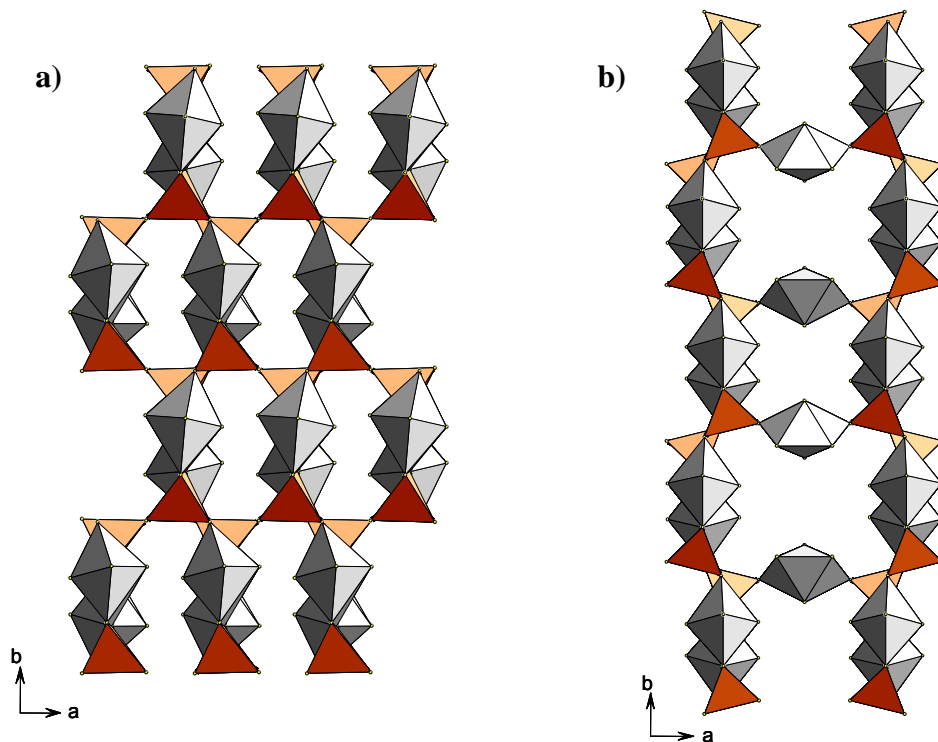


Figure I.10 : Structure des composés  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  (a) et  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (b)

La structure du composé  $U_2V_2O_{11}$  [TAN-95] résulte de l'association de chaînes infinies  $\infty^1[VO_5]^{4-}$  reliées entre elles par des rangées de tétraèdres  $VO_4$  formant les feuillets infinis de type uranophane  $\infty^2[(UO_2)(VO_4)]$ . Ces feuillets infinis sont connectés les uns aux autres par les oxygènes apicaux des tétraèdres  $VO_4$  formant le groupement divanadate  $V_2O_7$  et provoquant une ondulation du feuillet (figure I.10.a).

Ces feuillets uranophanes sont également rencontrés dans l'orthovanadate d'uranyle pentahydraté  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  [SAA-00]. A la différence du composé  $U_2V_2O_{11}$ , les oxygènes apicaux des  $VO_4$  sont liés à des piliers d'uranium  $[(UO_2)O_2(H_2O)_3]$ , l'environnement de l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$  est complété dans son plan équatorial par trois molécules d'eau et deux oxygènes des couches uranophanes voisines (figure I.10.b).

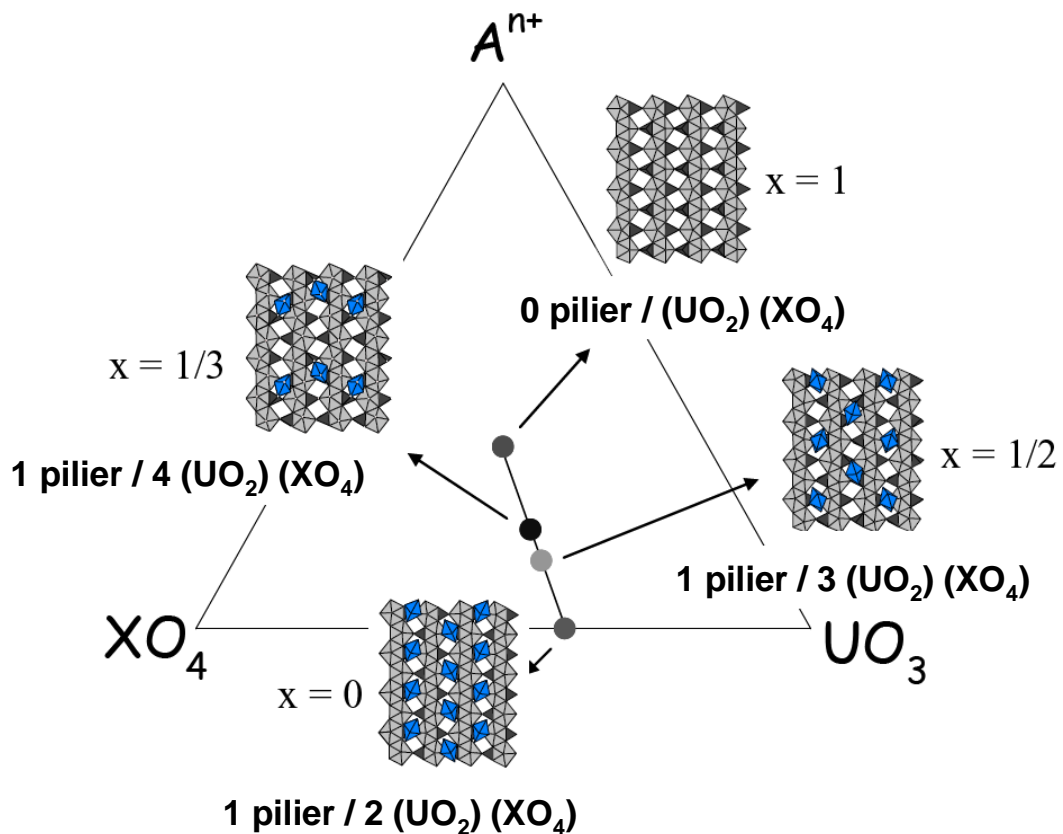
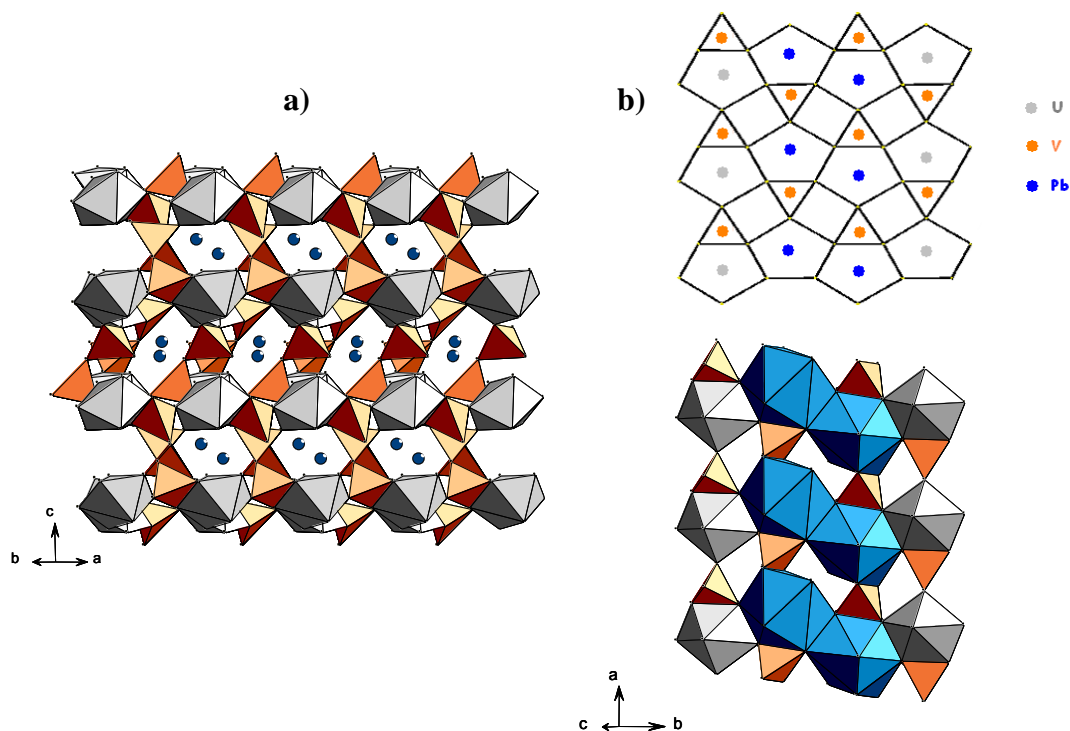


Figure I.11 : Diagramme ternaire  $A^{n+}$  - «  $XO_4^{3-}$  » ( $X = P, As, V$ ) -  $UO_2^{2+}$  montrant des relations structurales entre le rapport amine/U/X et le type de structure.

Plusieurs structures tridimensionnelles inédites basées sur des feuillets uranophane ont été mises en évidence par synthèse hydrothermale en milieu acide lors de la thèse de L. Jouffret [JOU-09]. Ces couches de type uranophane sont « stabilisées » par la formation d'un squelette inorganique 3D résultant de piliers  $UO_7$  qui relient les couches via les atomes

d'oxygène des tétraèdres  $XO_4$  des couches  $[(UO_2)(XO_4)]^-$ . Selon différents facteurs, notamment la nature de l'amine, sa dimensionnalité ou encore le milieu réactionnel, les feuillets uranophane sont soit « isolés », soit reliés par des piliers  $(UO_2)O_x(H_2O)_{5-x}$  ( $x = 0-5$ ) pour conduire à des arrangements inorganiques tridimensionnels. Une série de composés  $A_{2x/n}\{(UO_2)_{1-x}[(UO_2)(VO_4)]_2\}$  [**JOU-10**] avec  $x = 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 1$  et  $n = 1$  (monoamines ou cations alcalins) ou  $n = 2$  (diamines) a été obtenu (figure **I.11**).

Le composé  $Pb(UO_2)(V_2O_7)$  est formé par l'association de bipyramide à base pentagonale  $(UO_2)O_5$  et de divanadates  $V_2O_7$  [**OBB-04c**]. Cette charpente libère des tunnels de section ellipsoïde occupés par les ions  $Pb^{2+}$  (Figure **I.12.a**). La structure de ce composé peut également être décrite à partir de feuillets déduits de la topologie anionique uranophane en remplaçant la moitié des atomes d'uranium par des atomes de plomb (figure **I.12.b**) et créant ainsi des rubans infinis  ${}^\infty[Pb_2(UO_2)_2(VO_4)_4O_6]^{16-}$ .



**Figure I.12 :** (a) *Vue du composé  $Pb(UO_2)(V_2O_7)$  dans la direction  $[110]$ , (b) occupation des différents sites par les atomes  $U$ ,  $V$  et  $Pb$  dans la topologie anionique de type uranophane et rubans infinis  ${}^\infty[Pb_2(UO_2)_2(VO_4)_4O_6]^{16-}$ .*

Outre  $U_2V_2O_{11}$  décrit précédemment, d'autres oxydes d'uranium et de vanadium adoptent également une charpente tridimensionnelle inédite :  $UV_2O_8$  [**CHI-95**],  $UVO_5$  [**DIC-92**],  $UV_3O_{10}$  [**CHI-93**] ou encore  $UV_2O_6$  [**KOV-71**].

La structure du composé  $UV_2O_8$  [CHI-95], obtenu par réaction à l'état solide sous air, résulte de l'association par les sommets de deux chaînes infinies formant une couche  $\infty^2[UVO_7]^{3-}$  parallèle au plan (010) : la chaîne  $\infty^1[UO_4]$  constituée de bipyramides à base pentagonale  $UO_7$  partageant deux sommets et la chaîne  $\infty^1[VO_3]$  formée par les tétraèdres de  $VO_4$  (figure I.13).

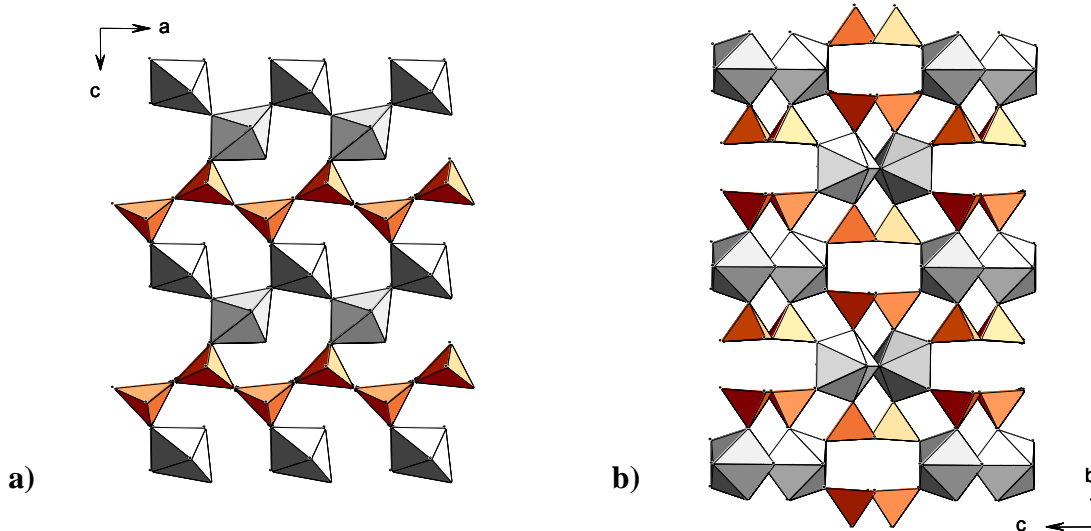


Figure I.13 : Vues du composé  $UV_2O_8$  dans les directions (a)  $[010]$  et (b)  $[100]$ .

Dans le composé  $UVO_5$ , l'uranium est au degré d'oxydation (+V) [DIC-92]. Ce composé peut être décrit par l'association de chaînes infinies  $\infty^1[UO_5]^{4-}$ , formées par des bipyramides à base pentagonale  $UO_7$ , et de rangées de pyramides à base carrée  $VO_5$  pour former des couches infinies  $\infty^2[UVO_6]^{2-}$ . Les couches se superposent les unes aux autres par la mise en commun des oxygènes apicaux des bipyramides d'uranium (figure I.14).

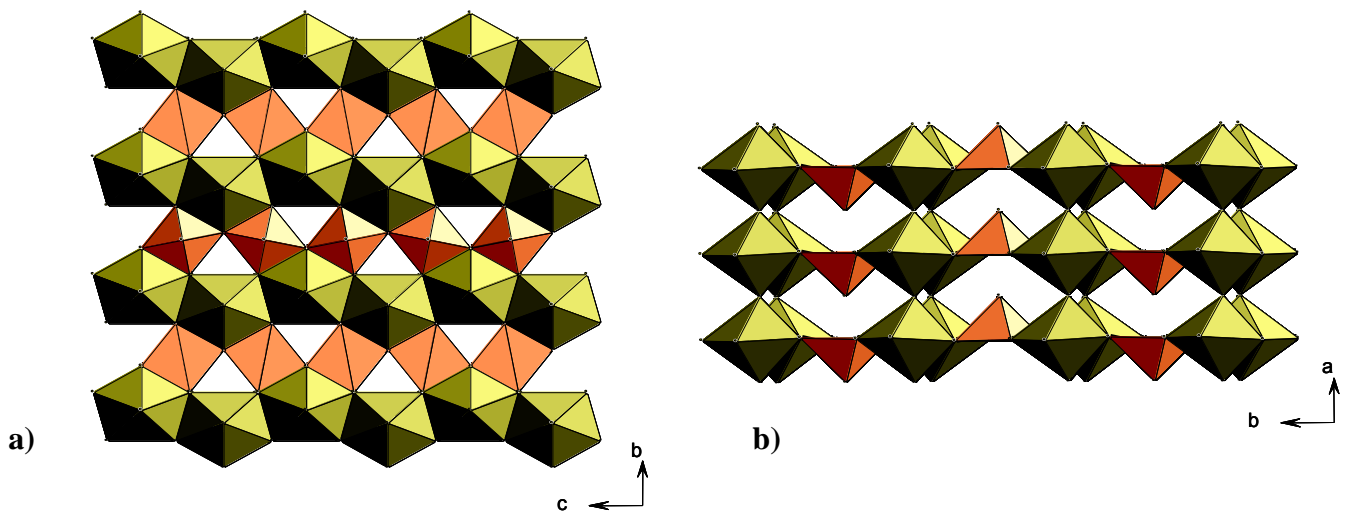


Figure I.14 : Vues du composé  $UVO_5$  dans les directions  $[100]$  (a) et  $[001]$  (b)

Dans le composé  $UV_3O_{10}$  [CHI-93], les atomes d'uranium sont en coordination bipyramidale à base hexagonale  $(UO_2)O_6$ , ces polyèdres partagent leurs six arêtes du plan équatorial avec quatre atomes de vanadium (+V) en coordination pyramidale à base carrée  $VO_5$  et deux atomes de vanadium (+IV) en coordination octaédrique  $VO_6$ . Chaque couche infinie ainsi formée  ${}^\infty_2[UV_3O_{12}]^{4+}$  est reliée aux autres par les oxygènes apicaux des octaèdres  $VO_6$  et des pyramides  $VO_5$ . Les feuillets sont basés sur la même topologie anionique que  $CsUO_2(VO_3)_3$  (figure I.15).

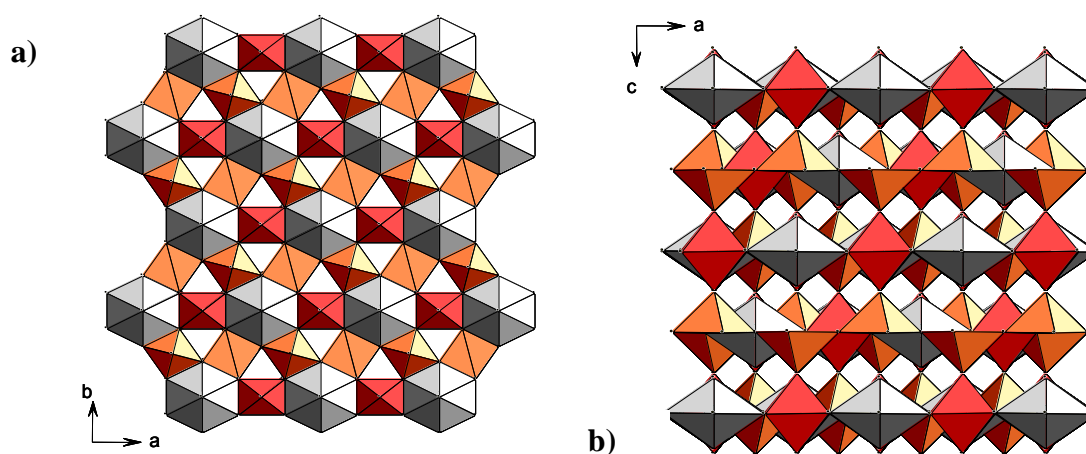


Figure I.15 : Vues du composé  $UV_3O_{10}$  dans les directions (a)  $[001]$  et (b)  $[010]$ .

Enfin, dans le composé  $UV_2O_6$ , les atomes d'uranium et de vanadium sont sous leur forme réduite U (+IV) et V (+IV) [KOV-71]. Ce composé peut être décrit par des couches infinies  ${}^\infty_2[V_2O_6]^{4+}$  d'octaèdres de vanadium  $VO_6$  partageant leurs arêtes. Ces couches sont reliées par des piliers constitués d'octaèdres  $UO_6$  (figure I.16).

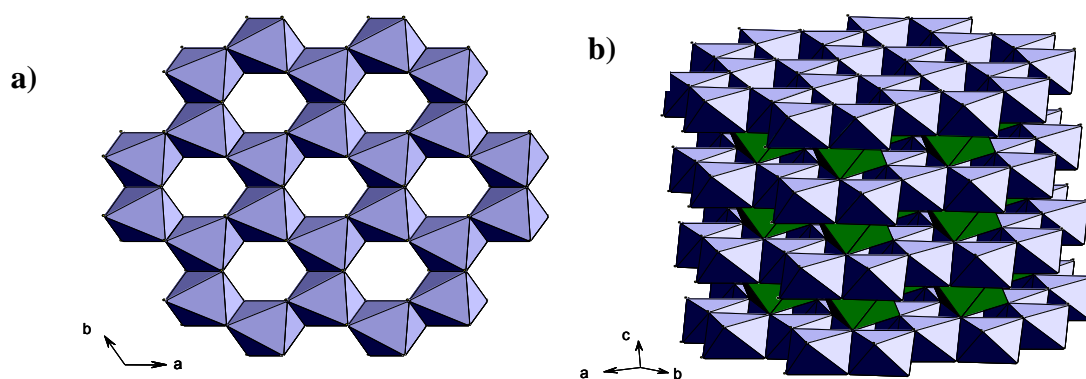


Figure I.16 : (a) Couche de vanadium  ${}^\infty_2[V_2O_6]^{4+}$  et (b) représentation de la structure du composé  $UV_2O_6$  (les atomes d'uranium  $U^{4+}$  sont en vert et les atomes de vanadium  $V^{4+}$  en mauve).



## Conclusion

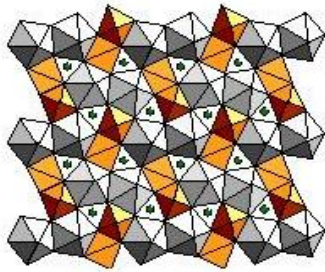
Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents assemblages à base d'uranium et d'oxoanions en se limitant essentiellement aux vanadates d'uranyle qui font l'objet de la première partie de ce mémoire. Différents types d'architectures structurales ont été présentés : les structures bidimensionnelles avec des couches de type carnotite ou uranophane et des structures tridimensionnelles anioniques présentant des tunnels occupés par les cations. Si de nombreuses études ont été consacrées aux uranyle-vanadates de cations monovalents, celles concernées par les cations divalents et surtout trivalents sont beaucoup plus rares.

Dans les chapitres suivants, nous décrirons un vanadate divanadate d'uranyle et de lanthane (chapitre **II**), les phases de type carnotite  $TR(UVO_6) \cdot xH_2O$  et leur évolution thermique (chapitre **III**) et des vanadates d'uranyle et de cation alcalino-terreux (Ba, Sr) de structure particulièrement originale (chapitre **IV**).

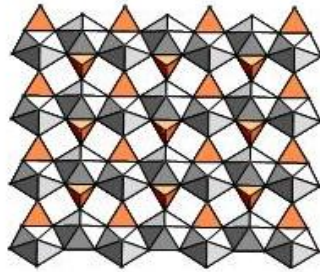


## Fiche résumé du chapitre I

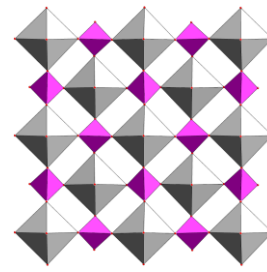
### Couches uranyl-oxoanion dans les composés naturels



$[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$   
Carnotite



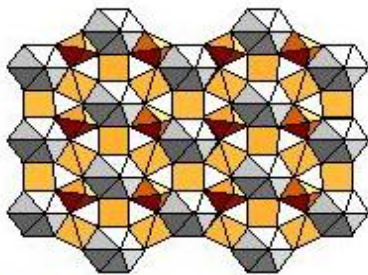
$[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]^{2-}$   
Uranophane



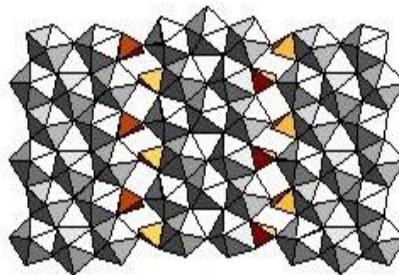
$[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]^{-}$   
Autunite

### Composés uranyl-vanadates synthétiques

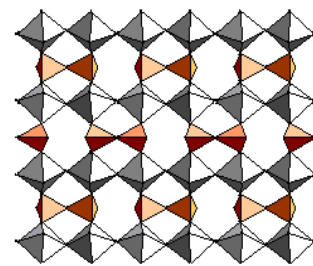
#### Structures 2D (Autres structures en couches)



$[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]^{-}$



$[(\text{UO}_2)_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5]^{6-}$

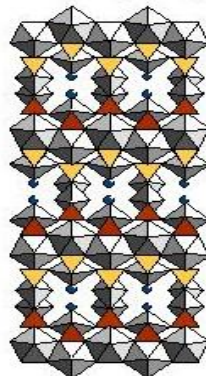


$[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]^{4-}$

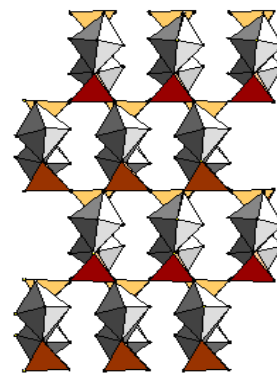
#### Structures 3D



**Piliers**  $(\text{UO}_2)\text{O}_x$



**Piliers**  $(\text{UO}_5)$



$\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$



## Chapitre II : Le vanadate divanadate d'uranyle et de lanthane : $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .

L'uranyle vanadate décrit dans ce chapitre est synthétisé par voie solide - solide à haute température. Ce composé est obtenu à la suite de nombreux essais en utilisant les réactifs sous diverses formes, et en faisant varier le rapport molaire Ln/U/V et le traitement thermique.

### II.1 Synthèse

Différents mélanges de réactifs ont été réalisés à partir d'uranium sous forme d'oxyde d'uranium  $\text{U}_3\text{O}_8$  (Prolabo) ou de nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck), de vanadium sous forme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Aldrich) et de lanthanides sous forme d'oxydes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  préalablement traités thermiquement à  $350^\circ\text{C}$  pendant 8 heures, ou de sels, nitrates ou chlorures.

Les mélanges sont broyés finement et subissent des traitements thermiques par palier de 12 heures tous les  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à fusion. L'objectif étant de former des cristaux de vanadates d'uranyle et de lanthanide. A chaque étape du traitement thermique un cliché de diffraction est réalisé afin d'identifier les phases éventuellement formées.

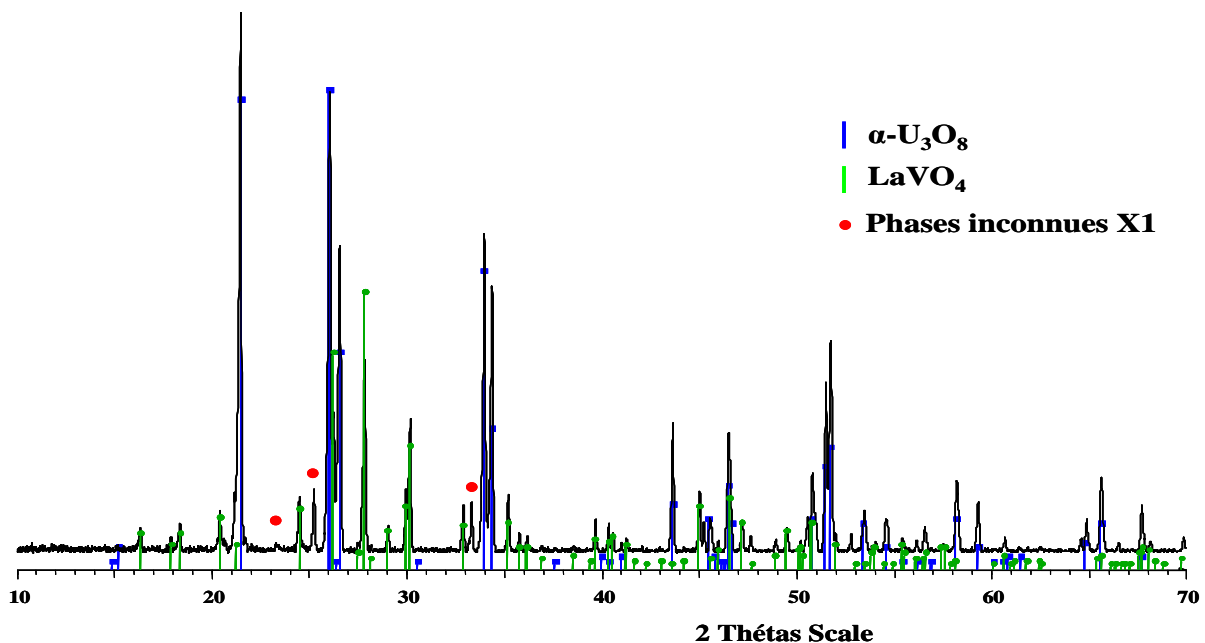


Figure II.1 : Exemple de diffractogramme obtenu à partir du mélange de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  chauffé à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 12 heures

Différents rapports molaires Ln/U/V sont étudiés et conduisent à la formation de cristaux d'orthovanadates de lanthanide  $\text{LnVO}_4$  accompagnés de  $\text{U}_3\text{O}_8$  sous la forme alpha ou bêta quel que soit le précurseur d'uranium, le lanthanide et le rapport Ln/U/V (figure II.1), les résultats des différents essais sont présentés dans l'annexe II.1. Une phase non identifiée apparaît en faible quantité.

Une des premières observations de ces essais est la formation prépondérante de l'orthovanadate de lanthanide  $\text{LnVO}_4$  dès  $700^\circ\text{C}$ , quel que soit le précurseur d'uranium et le lanthanide. Une étude menée par Brusset sur les diagrammes binaires  $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  montre que la formation de  $\text{LnVO}_4$  s'explique par la fusion de  $\text{V}_2\text{O}_5$  vers  $673^\circ\text{C}$  qui réagit alors avec le lanthanide [BRU-70]. Dans son étude, il montre également que l'obtention de phases autres que l'orthovanadate, telles que  $\text{La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  (Ln = Pr, Nd) ou  $\text{Ln}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$  (Ln = Sm-Yb), n'est réalisée qu'en excès de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Dans notre cas, on peut donc supposer que tout le  $\text{V}_2\text{O}_5$  a réagi avec les lanthanides formant ainsi  $\text{LnVO}_4$ .

La deuxième constatation concerne la stabilité de  $\text{LnVO}_4$ , dès sa formation et jusqu'à  $1450^\circ\text{C}$ , l'orthovanadate ne réagit pas avec les phases d'uranium.

Par la suite, nous avons cherché à nous affranchir de la formation de l'orthovanadate de lanthanide en utilisant un précurseur de l'uranium et du vanadium. Plusieurs composés décrits dans le chapitre I conviennent et notre choix s'est porté sur  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  [TAN-95].

Les essais avec  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  ont été réalisés en milieu fondu. Pour jouer le rôle de fondant, nous avons utilisé les chlorures de lanthanides qui ont des points de fusion compris entre  $600$  et  $900^\circ\text{C}$ . Les points de fusion des chlorures de lanthanide que nous avons utilisé sont pour le lanthane de  $860^\circ\text{C}$ , le cérium de  $817^\circ\text{C}$  et le néodyme de  $758^\circ\text{C}$ . Les différents mélanges  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  et  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sont broyés puis chauffés pendant 8 heures jusqu'à une température supérieure de  $10^\circ\text{C}$  au point de fusion du chlorure et refroidit en 20 heures. Dans tous les cas, nous formons l'orthovanadate de lanthanide accompagné de  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ , excepté avec le chlorure de lanthane et un rapport La/U/V = 0,3/1/1 où des cristaux d'une nouvelle phase  $\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  sont obtenus. Son étude structurale est décrite dans le paragraphe suivant.

## **II.2 Etude structurale de $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$**

Afin de caractériser ces cristaux, une étude structurale par diffraction X sur monocristal a été réalisée.

Tableau II.1: Données cristallographiques et paramètres d'affinement de  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .

Formule	$\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$		
<i>Données cristallographiques</i>	<i>Collectes d'intensités</i>		
système cristallin	orthorhombique	Température (K)	296(2)
groupe d'espace	$P2_12_12_1$	Equipement	Bruker APEX
Paramètres de maille (Å)	a = 6,9470(2)	Radiation Mo( $K\alpha$ ) (Å)	0,71073
	b = 7,0934(2)	Scan mode	$\omega$
	c = 25,7464(6)	Domaine angulaire ( $\theta$ )	2,98/34,84
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1268,73(5)	Espace réciproque exploré	$-11 \leq h \leq 10$
Z	4		$-11 \leq k \leq 11$
Masse volumique calculée (g.cm <sup>3</sup> )	5,276		$-41 \leq l \leq 40$
F(000)	1720	No. de réflexions mesurées	52639
Couleur	jaune	No. de réflexions indépendantes	5493
		Absorption $\mu$ (Mo $K\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	30,925
		$R(F^2)_{\text{int}}$	0,0563
<i>Affinement</i>			
		No. de paramètres	191
		No. de contraintes	0
		Goodness of fit on $F^2$	0,989
		$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0219
		$wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0352
		Max, Min $\Delta\rho$ (e.Å <sup>3</sup> )	1,45/-1,32

$R_1 = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma|F_0|$ ;  $wR_2 = [\Sigma w(F^2_0 - F^2_c)^2 / \Sigma w(F^2_0)^2]^{1/2}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F^2_0) + (aP)^2 + bP]$  où  $a$  et  $b$  sont les paramètres affinés et  $P = (F^2_0 + 2F^2_c) / 3$ .

L'analyse des données de diffraction des rayons X sur monocristal a révélé une symétrie orthorhombique. La structure a été résolue, par les méthodes directes, dans le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  en considérant quatre unités formulaires  $\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  par maille. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et paramètres d'affinement sont présentées dans le tableau II.1. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement anisotrope sont reportés respectivement en annexe II.2 et II.3. Les principales distances interatomiques et les valences de liaison sont données dans le tableau en annexe II.4.

### II.3 Description structurale de $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$

La structure comporte deux atomes d'uranium indépendants U(1) et U(2) en environnement bipyramidal à base pentagonale  $(\text{UO}_2)\text{O}_5$ . Chaque atome d'uranium est lié à deux atomes d'oxygène à courtes distances (1,760(3) - 1,809(3) Å) définissant l'ion uranyle

$\text{UO}_2^{2+}$ . La coordination de chacun de ces atomes d'uranium est complétée dans le plan équatorial par cinq atomes d'oxygène situés à plus longue distance (2,283(3) - 2,528(3) Å) (figure II.2). Ces valeurs sont en accord avec celles données dans la littérature [BUR-05].

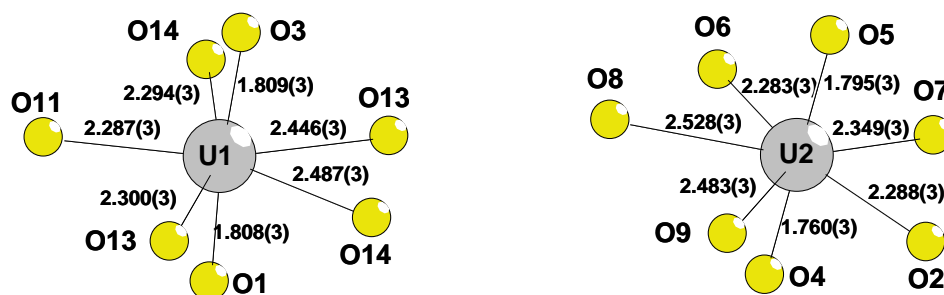


Figure II.2 : Polyèdres des atomes d'uranium dans  $\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$

Les atomes de vanadium V(1), V(2) et V(3) ont un environnement tétraédrique. Les distances V(1)-O sont comprises entre 1.633(3) et 1.768(3) Å (figure II.3). Les tétraèdres V(1)O<sub>4</sub> et V(2)O<sub>4</sub> mettent en commun l'oxygène O(10) pour former des groupements divanadates V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. L'oxygène O(10) est ainsi plus éloigné du vanadium que les trois autres atomes d'oxygène : 1,768(3) Å pour O(10) contre 1,687(8) Å en moyenne pour les autres distances. Les moyennes des distances V-O pour les trois tétraèdres, 1,707(3), 1,708(3) et 1,723(3) Å pour V(1), V(2) et V(3) sont en accord avec les valeurs généralement observées [ENJ-86].

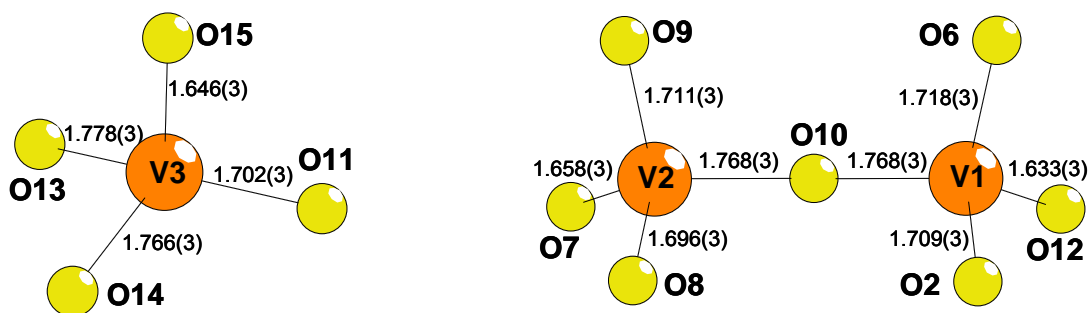


Figure II.3 : Polyèdres des atomes de vanadium dans  $\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$

Le lanthane est entouré de neuf atomes d'oxygène dans un environnement prisme triangulaire tri capé à des distances comprises entre 2.428(3) et 2.874(3) Å. La moyenne des distances La-O, 2,582(9) Å, est en accord avec la somme des rayons ioniques ( $r^{\text{IX}}(\text{La}^{3+}) + r^{\text{IV}}(\text{O}^{2-}) = 1,21 + 1,38 = 2,59$  Å) [SHA-76]. Les sommes des valences de liaison sont en accord avec les valences (+VI), (+V) et (+III) pour l'uranium, le vanadium et le lanthane



respectivement. Les sommes des valences de liaison des atomes d'oxygène sont comprises entre 1,752 u.v et 2,198 u.v. (annexe II.4), ce qui est tout à fait satisfaisant.

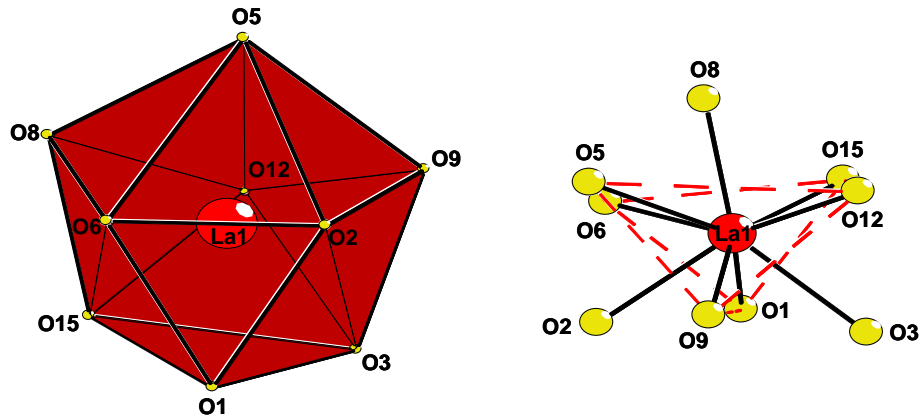


Figure II.4 : Polyèdre du lanthane en coordination prisme triangulaire tri capé

Les polyèdres  $\text{U}(1)\text{O}_7$  mettent en commun les arêtes O(13)-O(14) pour former les chaînes  $\infty^1[\text{UO}_5]$  parallèles à la direction [100] (figure II.5). Ces chaînes sont reliées entre elles par les tétraèdres  $\text{V}(3)\text{O}_4$  pour former les feuillets  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$  parallèle au plan (001). Les feuillets sont de type uranophane [BUR-96].

De nombreux minéraux et composés synthétiques sont construits à partir de couches de type uranophane  $[(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]^x$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{V}$ ). Ces couches sont reliées soit par des cations mono ou divalents générant des structures bidimensionnelles, soit par des piliers  $(\text{UO}_2)\text{O}_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}$  ( $x = 0-5$ ) pour conduire à des arrangements inorganiques tridimensionnels.

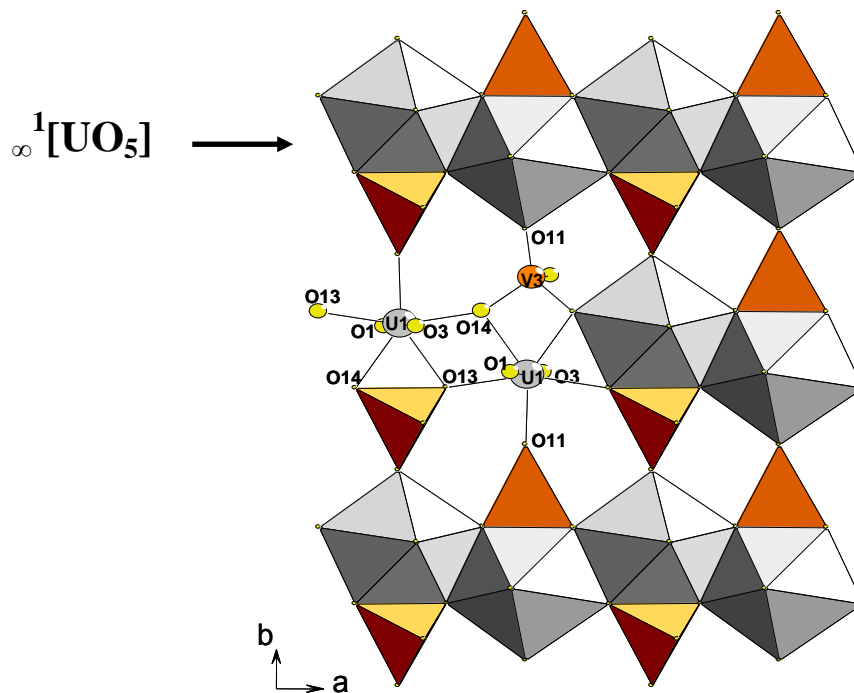


Figure II.5 : Couche de type uranophane  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$

Les polyèdres  $\text{U}(2)\text{O}_7$  et  $\text{LaO}_9$  alternent le long de la direction  $[010]$ , ils mettent en commun leurs arêtes  $\text{O}(2)\text{-O}(9)$  et  $\text{O}(6)\text{-O}(8)$  pour former des chaînes  $\infty^1[\text{LaUO}_7]^{5-}$  (figure II.6a). Ces chaînes sont reliées par les tétraèdres  $\text{V}(1)\text{O}_4$  et  $\text{V}(2)\text{O}_4$  qui sont de part et d'autre d'une chaîne, les tétraèdres  $\text{V}(1)\text{O}_4$  mettent en commun une arête  $\text{O}(2)\text{-O}(6)$  avec un polyèdre  $\text{LaO}_9$  d'une chaîne et leur sommet  $\text{O}(12)$  avec un polyèdre  $\text{LaO}_9$  d'une chaîne voisine.

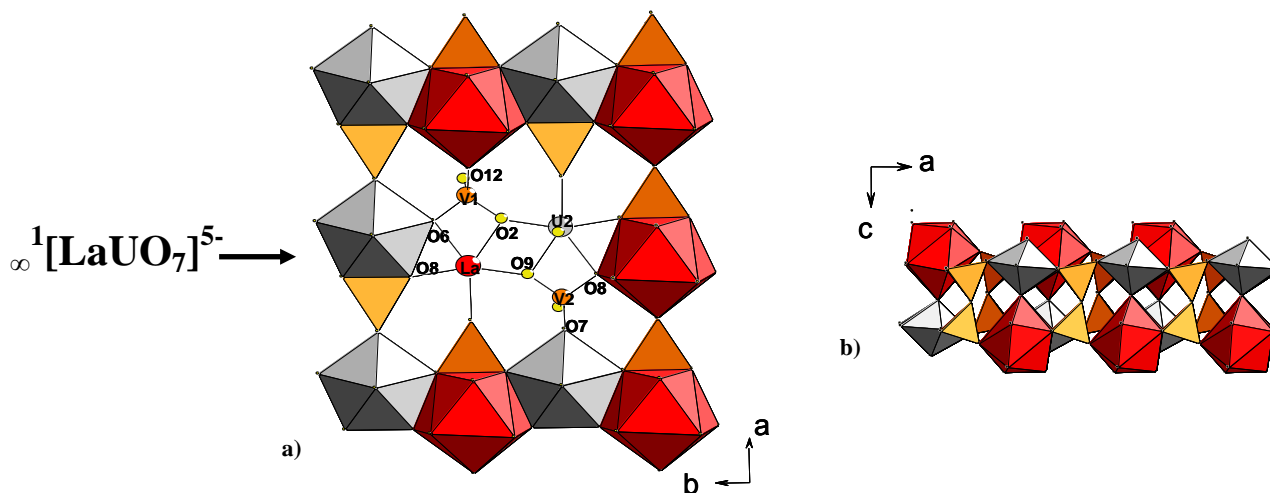


Figure II.6 : (a) Couche  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]$  dérivée d'un feuillet uranophane (b) double couche  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_7]^+$  formée de l'association de deux pseudo couche uranophane

Les polyèdres  $\text{LaO}_9$  et  $\text{V}(1)\text{O}_4$  forment en fait des files parallèles à la direction  $[100]$ . De façon similaire, les tétraèdres  $\text{V}(2)\text{O}_4$  mettent en commun une arête  $\text{O}(8)\text{-O}(9)$  et un sommet  $\text{O}(7)$  avec deux polyèdres  $\text{UO}_7$  pour former des files parallèles aux précédentes. L'ensemble forme des couches parallèles au plan  $(001)$  (figure II.6a).

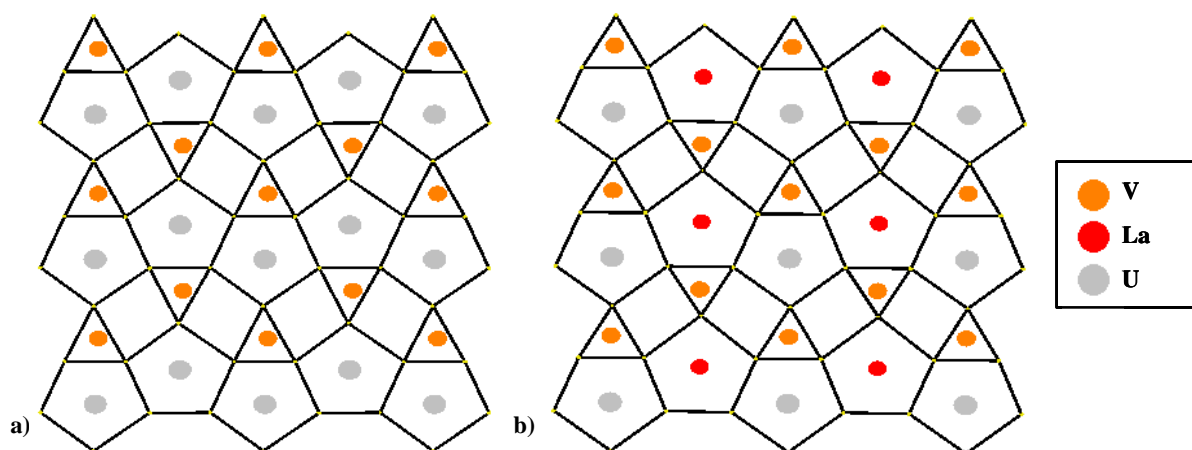


Figure II.7 : Occupation des différents sites par les atomes  $\text{U}$ ,  $\text{V}$  et  $\text{La}$  dans le feuillet uranophane (a) et dans le feuillet uranophane mixte  $\text{La}/\text{U}$  (b)

Ces couches sont dérivées de la topologie anionique uranophane [BUR-96], dans laquelle un atome d'uranium sur deux de la couche uranophane est substitué par un atome de lanthane (figure II.7). Si les atomes d'oxygène de l'environnement du lanthane n'appartenant pas aux couches sont exclus de la formulation de la couche, celle-ci peut donc s'écrire  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]^-$ .

Dans le cas du minéral ulrichite,  $\text{CaCu}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [KOL-01], les pentagones de la topologie uranophane sont également occupés à moitié par l'uranium et à moitié par le calcium de façon alternée dans la direction des chaînes de pentagones mais aussi de façon alternée dans la direction perpendiculaire (figure II.8).

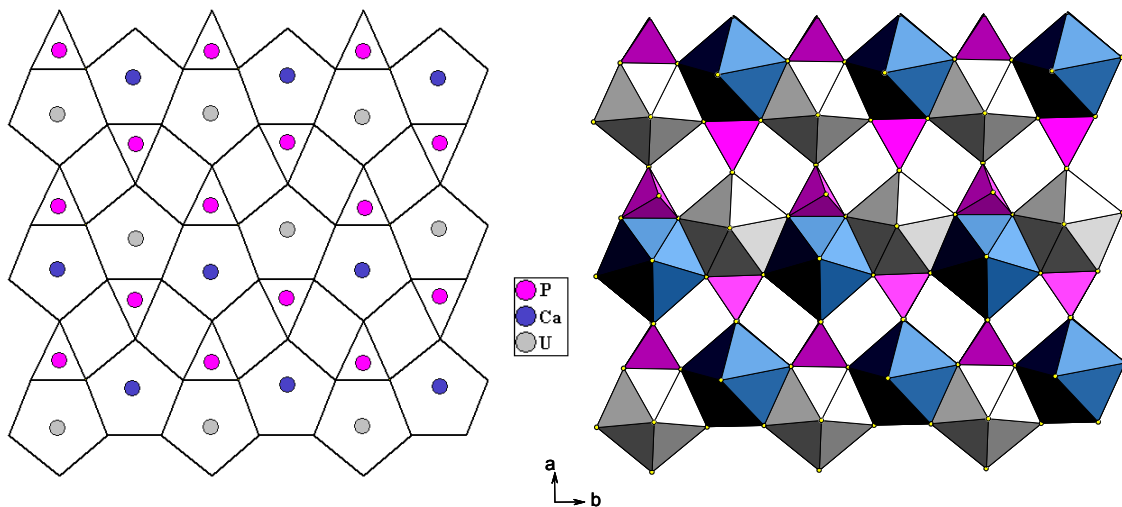
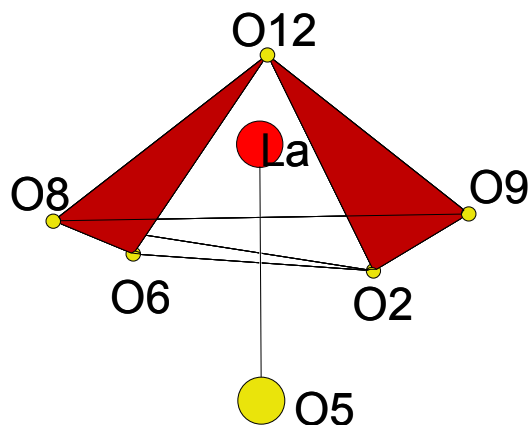


Figure II.8 : Couche du minéral ulrichite déduite de la topologie uranophane

Une autre différence importante par rapport à la couche uranophane est l'orientation des tétraèdres  $\text{VO}_4$  qui ont tous leurs sommets non engagés dans la formation de la couche qui pointent d'un même côté de la couche. Ce type d'orientation des tétraèdres dans les couches de type uranophane n'avait jamais été rencontré [JOU-10].

Deux couches mixtes La-U sont reliées par l'atome d'oxygène O(10) commun aux deux tétraèdres  $\text{V}(1)\text{O}_4$  et  $\text{V}(2)\text{O}_4$  du groupement divanadate pour former une double couche  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_7)]^+$  (figure II.6b).

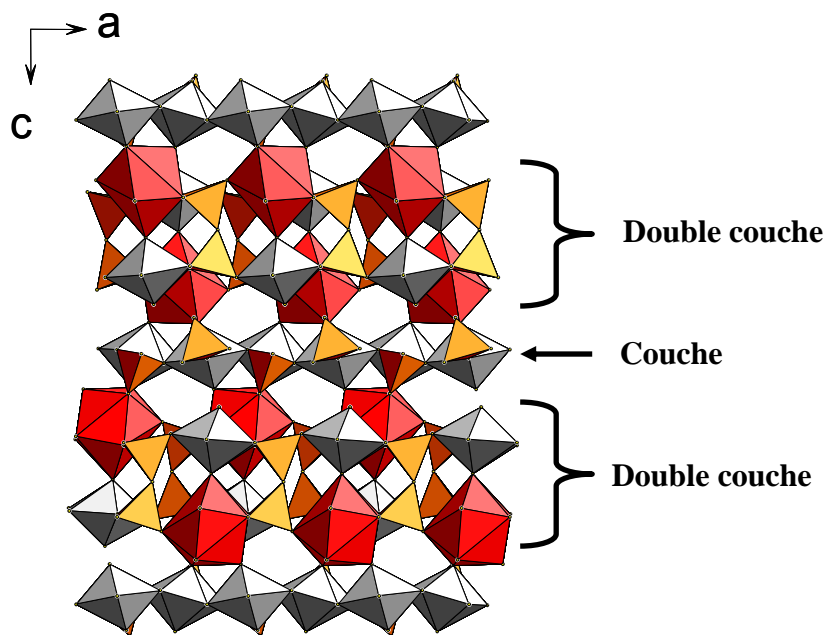
Dans cette double couche, un polyèdres  $\text{UO}_7$  est systématiquement situé au dessus d'un ion  $\text{La}^{3+}$ , l'atome d'oxygène O(5) de l'ion uranyle venant compléter la coordination du lanthane pour former avec les cinq atomes de la couche uranophane, un « parapluie » (figure II.9).



*Figure II.9 : « Parapluie » formé par les atomes d'oxygène environnant l'atome de lanthane*

Finalement, la structure de ce composé est obtenue par un empilement alterné, suivant la direction  $[001]$ , de couche uranophane  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$  et de doubles couches  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_7]^+$  (figure II.9).

Dans cet empilement les files  $\infty^1[\text{LaUO}_7]$  (direction  $[010]$ ) sont perpendiculaires aux files  $\infty^1[\text{UO}_5]$  (direction  $[100]$ ). La cohésion est assurée par des liaisons entre l'ion  $\text{La}^{3+}$  et trois atomes d'oxygène de la couche  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$ , deux oxygènes O(1) et O(3) de deux ions uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$  et un oxygène O(15) du tétraèdre  $\text{V}(3)\text{O}_4$ . Ces trois atomes d'oxygène complète le polyèdre de coordination du lanthane.



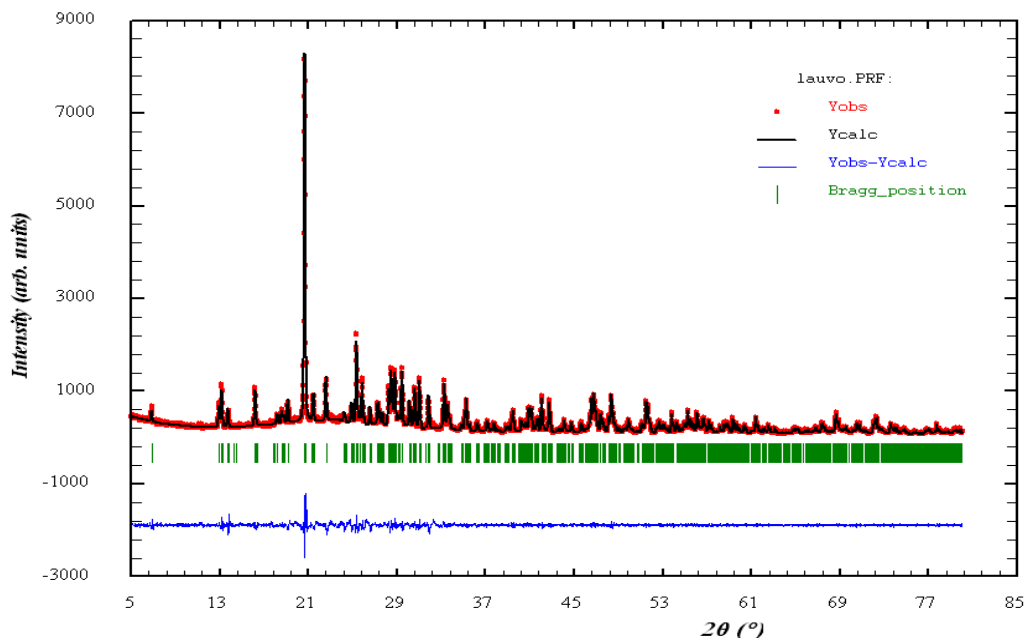
*Figure II.10 : Structure du composé  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$  obtenu par un empilement de simple couche et de double couche dans la direction  $[001]$ .*

Ce composé est donc un vanadate divanadate de lanthane et d'uranyle qui peut être formulé  $[\text{La}(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_7][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$  permettant ainsi de mettre en évidence les deux types de couches déduites de la topologie anionique uranophane.

## II.4 Synthèse de la phase pulvérulente

La formule de la phase étant connue, il importe de la synthétiser pure afin de compléter sa caractérisation par différentes analyses. Les réactifs sont introduits dans des proportions correspondant à la formule du composé soit  $\text{U}_3\text{O}_8 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 2/3 / 3/2 / 1$ .

Le mélange homogène est finement broyé puis chauffé par paliers de  $100^\circ\text{C}$  pendant douze heures jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  avec broyages intermédiaires. L'avancement de la réaction est suivi par diffraction X. La poudre finalement obtenue est de couleur jaune. L'affinement des paramètres de maille effectué à partir des données de diffraction de rayon X sur poudre, conduit à des valeurs similaires ( $a = 6,9448(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,0885(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 25,7462(6) \text{ \AA}$ ) à celles déterminées lors de l'étude sur monocristal, ce diagramme atteste de la pureté de la poudre (figure II.11).



$$R_p = 6,58, R_{wp} = 8,78, R_{exp} = 10,35, R_{Bragg} = 1,14, R_F = 0,69, \chi^2 = 2,50$$

Figure II.11 : Diagramme Rietveld issu de l'affinement des paramètres de maille  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .

Bien que nous n'ayons pas obtenu de monocristaux avec Ce et Nd, nous avons envisagé de synthétiser, par cette méthode, les phases isotypes de la phase du lanthane. Ces essais n'ont pas été concluants. En effet, lors du traitement thermique de la poudre, dès  $650^\circ\text{C}$ , on constate la formation de  $\text{LnVO}_4$ ,  $\text{UV}_2\text{O}_8$  et  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  (figure II.12). Vers  $900^\circ\text{C}$ , une décomposition de  $\text{UV}_2\text{O}_8$  et  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  est observée.

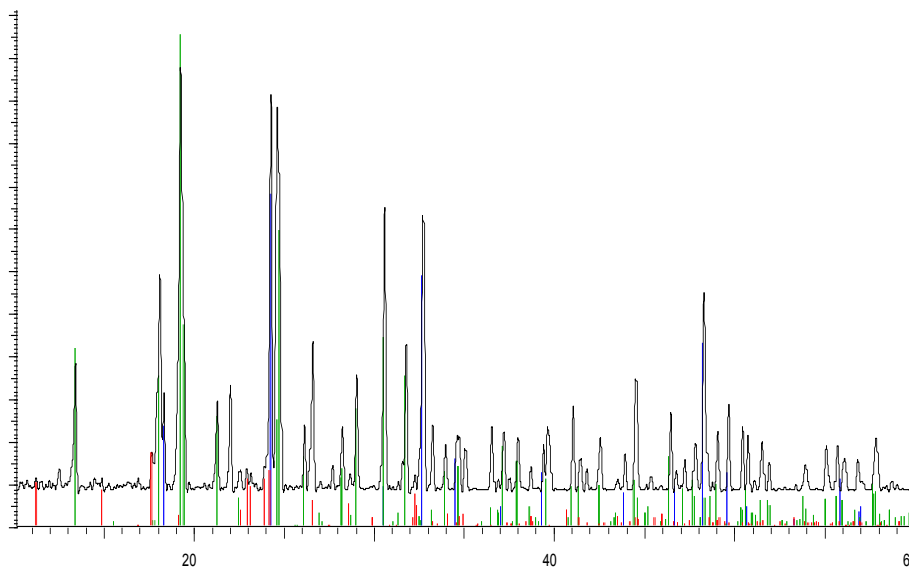


Figure II.12 : Diagramme de poudre correspondant aux mélanges de  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  (vert),  $\text{NdVO}_4$  (bleu) et  $\text{UV}_2\text{O}_8$  (rouge)

## II.5 Stabilité thermique

Afin de déterminer la stabilité de  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ , une analyse thermique différentielle (A.T.D.) est réalisée de  $20$  à  $1200^\circ\text{C}$  puis de  $1200^\circ\text{C}$  à l'ambiante (figure II.13).

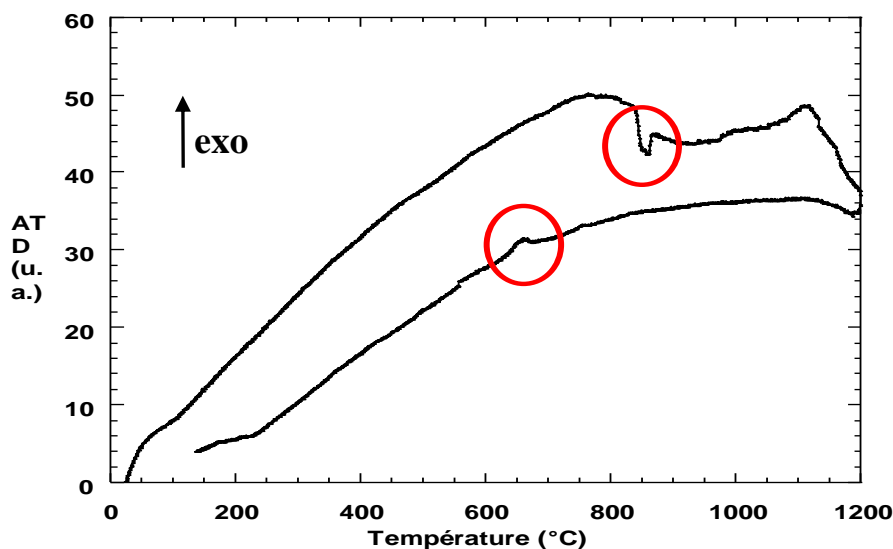


Figure II.13 : Analyse Thermique Différentielle du composé  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .

Lors de la montée en température, un seul pic endothermique apparaît vers  $860^\circ\text{C}$ , il est attribué à la décomposition de  $\text{LaU}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  en  $\text{LaVO}_4$  et  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Pendant la redescente en température, le pic exothermique à  $680^\circ\text{C}$  correspond à la recristallisation de  $\text{LaVO}_4$  et  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Une analyse par diffraction X des monocristaux formés dans la nacelle servant à l'ATD confirme la présence de  $\text{LaVO}_4$ . Le diffractogramme de diffraction X sur poudre du résidu indique la présence de  $\text{LaVO}_4$  et  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ . La fusion est donc non congruente.

## II.6 Analyse spectroscopique

Une étude par spectroscopie Raman et Infrarouge a été menée afin d'attribuer les différentes bandes de vibration U-O et V-O. Le spectre Infrarouge est représenté sur la figure **II.14** et le spectre Raman sur la figure **II.15**. L'attribution des bandes de vibration des différents groupements de l'uranium et du vanadium s'est faite à l'aide des travaux de R.L. Frost, sur la spectroscopie vibrationnelle de quelques vanadates d'uranyle naturels [**FRO-05**].

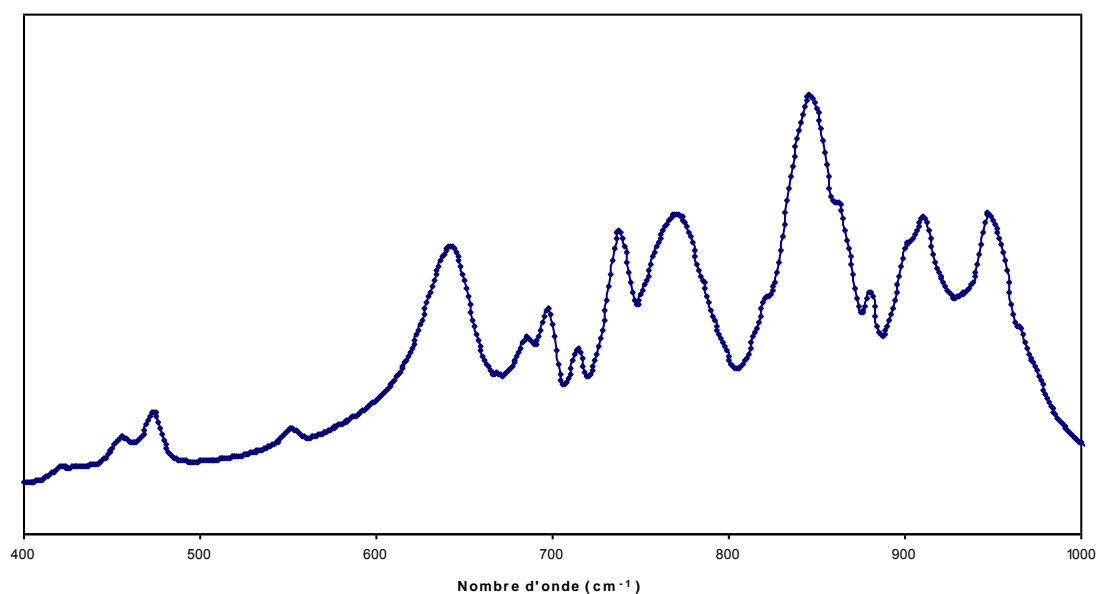


Figure II.14 : Spectre Infrarouge de  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .

Dans les composés à base d'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ , on peut distinguer deux types de vibrations, celles qui sont propres à l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ , d'une part, et les vibrations entre l'atome d'uranium et les atomes d'oxygène dans le plan équatorial  $\text{U-O}_{\text{éq}}$ , d'autre part.

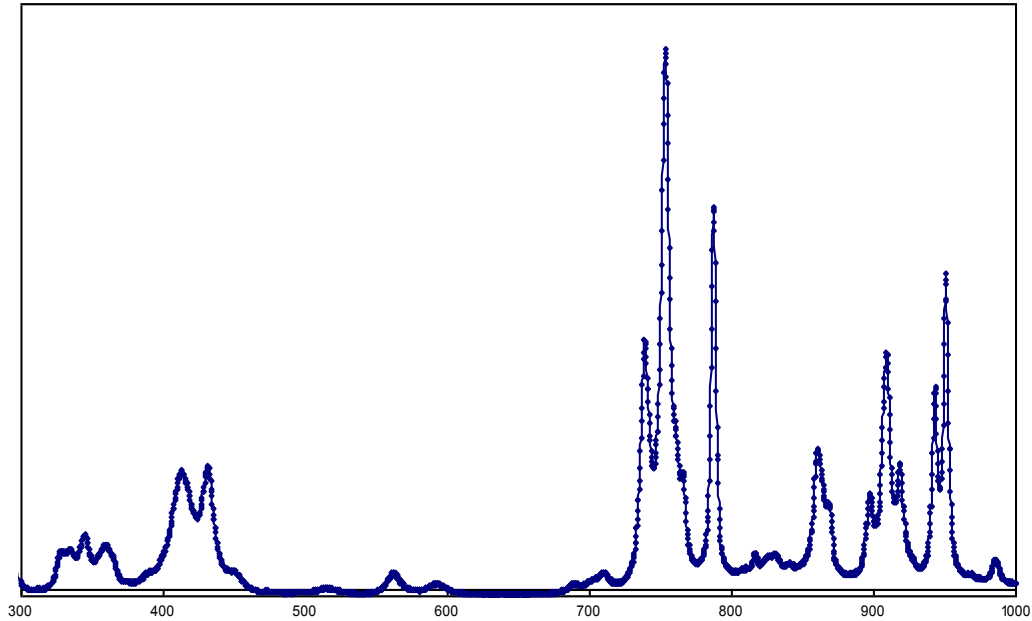


Figure II.15 : Spectre Raman de  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .

En ce qui concerne l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ , on distingue trois modes de vibration différents caractérisés par les nombres d'ondes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  [CEJ-99] et observés dans différents domaines spectraux :

$\nu_1$  : vibration d'élongation symétrique, observée entre 900 et 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu_3$  : vibration d'élongation antisymétrique, observée entre 1000 et 830  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu_2$  : vibration de déformation, observée entre 200 et 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes se situant dans la région 750-820  $\text{cm}^{-1}$  et 850-920  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux élongations symétriques  $\nu_1$  et antisymétriques  $\nu_3$  de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Afin de vérifier les valeurs de  $\nu_1$  et  $\nu_3$ , différents modèles mathématiques ont été proposés. Pour vérifier notre interprétation, nous avons utilisé les équations définies par Bagnall (1) [BAG-74] ; les valeurs calculées sont en bon accord avec les bandes attribuées.

$$\nu_1 = 0.912 \nu_3 - 1.04 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

En appliquant la relation de Veal (2) définissant la longueur de la liaison U-O en fonction du nombre d'onde [VEA-75], on peut calculer la distance U-O théorique dans l'ion uranyle à partir des données recueillies sur les différents spectres.

$$R_{\text{U-O}} = 81.2 \nu_3^{-2/3} + 0.895 \quad (2)$$



Les valeurs U-O (1.805, 1.794, 1.766 Å) et (1.792, 1.767, 1.760 Å) calculées respectivement à partir des données infrarouge et Raman sont en accord à celles déterminées par l'étude structurale. Les bandes de plus faibles intensités situées dans la région 400-550  $\text{cm}^{-1}$  peuvent correspondre aux élongations des U-O correspondant aux atomes d'oxygène en positions équatoriales dans le polyèdre  $(\text{UO}_2)\text{O}_5$ . Les vibrations de déformation  $\nu_2$  ne peuvent, par contre, pas être observées puisqu'elles sont situées vers 300  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tableau II.2 : Attribution des bandes observées en Infrarouge et Raman de  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attribution
Infrarouge	Raman	
767-783-820	766-787	$\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$ élongation symétrique
843-859-900	860-898-909	$\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$ élongation asymétrique
418-453-472-549	413-431-450-516-562	$\nu(\text{U}-\text{O}_{\text{eq}})$ vibrations équatoriales
946-963	943-951	$\nu_1(\text{VO}_3)$ élongation symétrique
713-736	711-739-753	$\nu_3(\text{VO}_3)$ élongation asymétrique
--	328-334-345-360	$\delta(\text{VO}_3)$ déformation
639	592	(V-O-V)

Les groupements divanadate  $\text{V}_2\text{O}_7$  sont caractérisés par deux types de vibrations : les vibrations du groupement  $\text{VO}_3$  terminal formé par les liaisons V-O les plus courtes et les ponts V-O-V. La bande située vers 600  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux élongations des ponts V-O-V du groupement  $\text{V}_2\text{O}_7$ . Les élongations symétriques et antisymétriques des  $\text{VO}_3$  terminaux sont plus difficiles à localiser, cependant les zones spectrales situées entre 920-980  $\text{cm}^{-1}$  et 700-750  $\text{cm}^{-1}$  peuvent leur être attribuées. Enfin, les bandes situées vers 350  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux déformations des  $\text{VO}_3$  terminaux. Les bandes de vibration La-O sont situées vers 200  $\text{cm}^{-1}$  et n'ont donc pu être observées.

## Conclusion

L'étude du système uranyle-vanadate avec des lanthanides a permis d'obtenir par synthèse solide à haute température un composé inédit  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ . Ce composé est le premier uranyle vanadate contenant un cation trivalent synthétisé.

Ce nouveau composé est obtenu en variant la nature des précurseurs et les conditions de traitement thermique. L'emploi de l'uranium et du vanadium en réactifs séparés conduit à la formation systématique de l'orthovanadate de lanthanide. L'utilisation d'un précurseur mixte de l'uranium et du vanadium  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  permet d'obtenir la phase  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ .

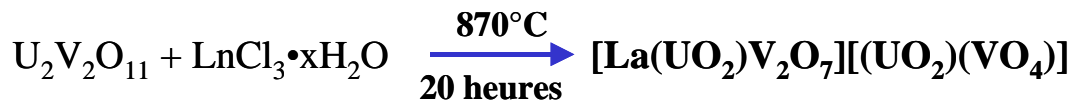
La particularité de ce composé résulte de la nature et de l'arrangement des deux feuillets obtenus. Ces feuillets sont de type uranophane, le premier est un feuillet simple uranophane  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$  décrit dans de nombreux composés de la littérature. Le second feuillet est original, un atome d'uranium sur deux est remplacé par le lanthane dans le feuillet uranophane, deux de ses feuillets sont liés par l'oxygène pontant deux tétraèdres de vanadium  $\text{VO}_4$  formant un double feuillet  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]^-$ .

Des phases isotypes avec d'autres lanthanides n'ont pu être obtenues, l'orthovanadate de lanthanide se formant systématiquement.

La synthèse par voie solide-solide de vanadate d'uranyle et de lanthanide se révèle donc délicate, elle est limitée par la stabilité de  $\text{LaVO}_4$  et par la faible température de décomposition des éventuels uranyl-vanadates. Nous avons donc envisagé la synthèse par voie hydrothermale dont les résultats font l'objet du chapitre **III**.

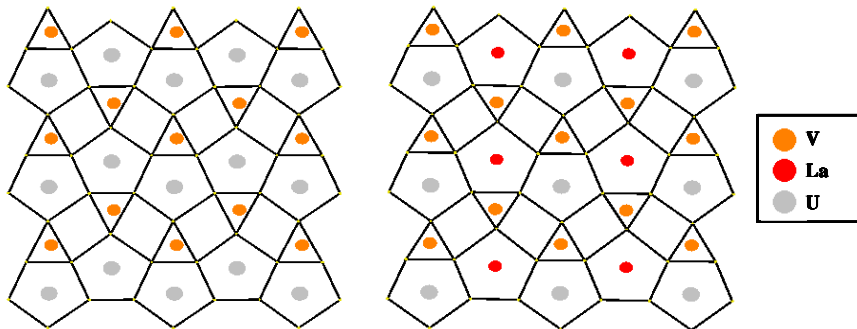
## Fiche résumé chapitre II

### Synthèse

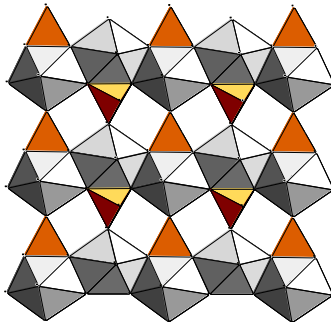


### Structure

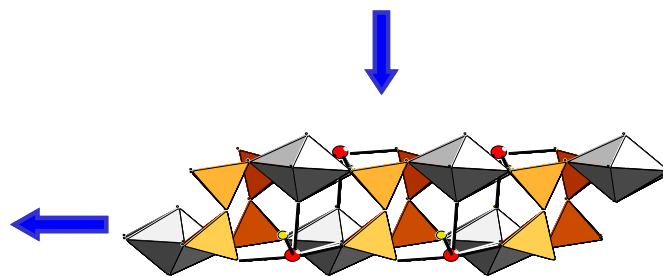
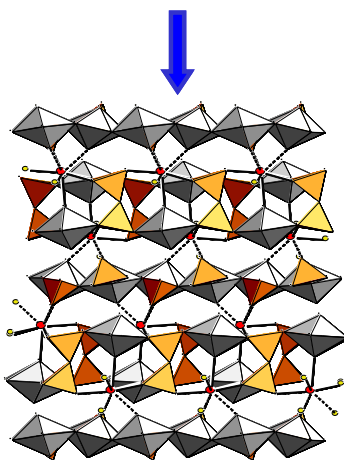
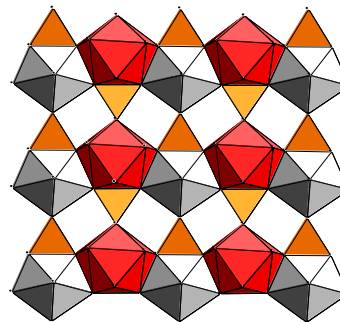
2 couches dérivées de la topologie uranophane



Couche  $[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$



Couche  $[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]^-$



double couche  
 $[\text{La}(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_7]^+$



## Chapitre III : les carnotites de terres rares : TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O

La famille des carnotites a fait l'objet de nombreuses études notamment à l'UCCS, comme rappelé dans le chapitre I. Les carnotites peuvent être associées à des cations métalliques monovalents ou divalents (alcalins, alcalinoterreux et métaux de transition, ainsi qu'à des cations organiques (monoamines, diamines) jouant un rôle template et/ou compensateur de charge dans la structure inorganique. Les études relatant les carnotites à cations trivalents sont plus rares. Un seul minéral existe, la vanuralite Al[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)](OH)•11H<sub>2</sub>O dont la structure a été déterminée par Cesbron [CES-70a]. Les uranyles vanadates de terres rares formulés TR[UVO<sub>6</sub>]<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O ont été synthétisés pour TR = Y, La, Ce, Sm, Dy, Lu) par Chernorukov [CHE-99]. Les formules ont été établies sur la base d'analyses chimiques ; les études par ATG révèlent des espèces décahydratées et plusieurs hydrates intermédiaires. Au vu de l'analyse des spectres Infrarouge avec ceux des phases Pb(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O, Ba(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O et Ni(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O. Les auteurs concluent à l'existence de composés en couches. Cependant, aucune étude structurale n'a été entreprise.

Dans ce chapitre, la synthèse de carnotites de terres rares obtenues par voie hydrothermale, la détermination de leur structure, leur évolution en fonction de la température et leur caractérisation par spectroscopie Raman sont décrites.

Remarque : S'il s'agit de carnotite, la formule des feuillets est  $\infty^2[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$  et les composés doivent se formuler  $TR_{2/3}[(UO_2)_2(V_2O_8)] \cdot nH_2O$ , pour simplifier nous garderons la notation  $TR[UVO_6]_3 \cdot xH_2O$ .

### III.1 Synthèse

Les composés ont été synthétisés par la voie hydrothermale. Dans un premier temps, nous avons utilisé le même précurseur de l'uranium et du vanadium que précédemment : U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. L'ensemble des terres rares (Y, Ln = La...Lu) ont été étudiées et sont utilisées sous forme de nitrates ou de chlorures. Le choix des nitrates et des chlorures est motivé par leur meilleure solubilité dans l'eau comparée à celle des oxydes. Chaque mélange est broyé finement dans un mortier jusqu'à obtenir une poudre bien homogène. Cette poudre est placée dans le corps en téflon d'une bombe de digestion (type Parr). De l'eau distillée est ajoutée pour compléter la bombe au 2/3 de son volume soit 15mL environ. Les bombes refermées

sont placées en étuve programmable en température. Pour nos essais, le programme utilisé est le suivant :

- Montée à 180°C en 1 heure
- Palier à 180°C pendant 48 heures
- Descente en température à l'ambiante à la vitesse de 5°C/h

Pour chaque synthèse, une prise de pH est faite après agitation avant de placer la bombe à l'étuve et après sa sortie de l'étuve. A leur sortie, le contenu des bombes est filtré et rincé à l'eau distillée. Les produits sont séchés à l'air pendant une journée puis récupérés et stockés dans des piluliers.

Différentes zones de pH ainsi que différents rapports molaires ont été testés. En milieu très acide, (pH de début de synthèse environ 1), obtenu par ajout d'acide nitrique, la quantité de poudre obtenue est faible et très mal cristallisée. En milieu basique, obtenu par l'ajout d'ammoniaque, des mélanges d'uranates de terre rare hydratées et d'orthovanadates de terres rares  $TRVO_4$  sont obtenus.

Pour un pH d'environ 3, imposé par les réactifs, une phase de type carnotite de terre rare accompagnée d'orthovanadate de terre rare est obtenue. Un exemple de diagramme de diffraction du produit obtenu après synthèse est donné dans le cas du cérium, il montre bien la présence à la fois de la carnotite  $Ce(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$  et de l'orthovanadate de cérium  $CeVO_4$ . (figure III.1).

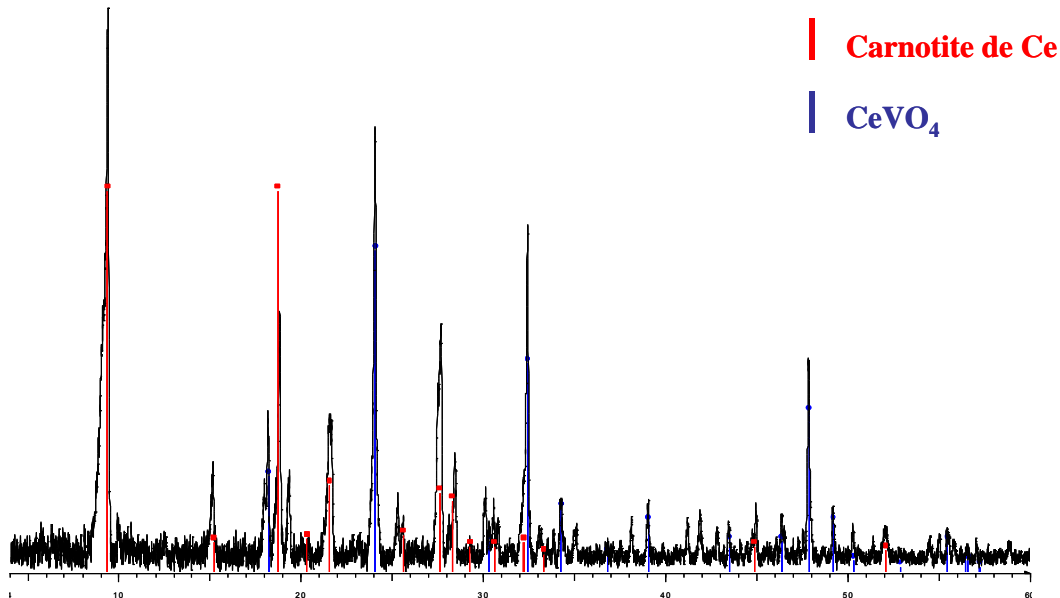


Figure III.1 : Exemple de diffractogramme obtenu à partir du mélange de  $U_2V_2O_{11}$  et  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Des cristaux exploitables pour entamer des études structurales ont été isolés lors des synthèses avec le lanthane, le néodyme et l'yttrium. Les structures cristallines de ces différents composés ont été déterminées par diffraction X sur monocristal. Dans le cas du samarium, des cristaux ont également été obtenus mais leur taille trop petite n'a pas permis une collecte des intensités diffractées.

## III.2 Détermination structurale de TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O (TR = La, Nd, Y)

### III.2.a Déterminations structurales et données cristallographiques

Les structures des trois composés ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les paramètres de mailles déterminées à partir des données de diffraction sur monocristal, obtenus avec le lanthane, le néodyme et l'yttrium sont regroupés dans le tableau III.1. On peut constater que les paramètres de maille pour ces trois terres rares sont très proches mais qu'il y a une inversion des paramètres b et c pour le lanthane par rapport aux deux autres ce qui traduit un modèle structural différent. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les coordonnées atomiques sont données en annexe III.1.

Tableau III.1 : Paramètres de maille des composés synthétisés avec le lanthane, le néodyme et l'yttrium

Formule	La(UVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O	Nd(UVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •11H <sub>2</sub> O	Y(UVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O
système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 9,8269(3)	a = 9,6530(6)	a = 9,3464(3)
	b = 24,8017(6)	b = 10,5242(6)	b = 10,5212(3)
	c = 10,5986(3)	c = 25,3024(15)	c = 25,2094(7)
	β = 105,88 (2)°	β = 103,30 (3)°	β = 102,90 (10)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 2484,61(12)	V = 2501,54(3)	V = 2416,44(12)

Chernorukov et al. [CHE-99] ont déterminé les paramètres de maille suivant pour la carnotite de lanthane : a = 19,3290 Å, b = 8,3050 Å, c = 10,4080 Å, β = 102,34° V= 1632,17 Å<sup>3</sup>. Le paramètre b est trois fois plus petit, lorsque le paramètre a est pratiquement le double.

III.2.b Description structurale

III.2.b.1 Couche  $[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$  de type carnotite

Dans les trois composés étudiés, les polyèdres des trois atomes d'uranium indépendants sont caractérisés par l'existence d'ion uranyle  $UO_2^{2+}$  dont l'angle de liaison O-U-O est compris entre de  $178,30(8)$  et  $179,90(7)^\circ$  et les distances U-O entre  $1,78(2)$  et  $1,81(1)$  Å. La coordination de l'ion uranyle est complétée dans le plan équatorial par cinq atomes d'oxygène, pour former une bipyramide à base pentagonale  $(UO_2)O_5$ , avec des distances U- $O_{\text{éq}}$  plus grandes comprises entre  $2,28(3)$  et  $2,39(4)$  Å (figure III.2). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs des distances moyennes observées dans la littérature pour les distances U- $O_{\text{ur}}$  et U- $O_{\text{éq}}$  pour des bipyramides à base pentagonale sont respectivement de  $1,79(3)$  Å et  $2,37(10)$  Å [BUR-05].

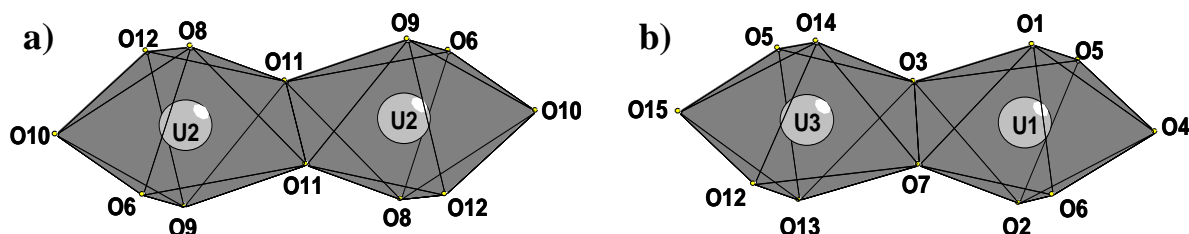


Figure III.2 : (a) Dimères  $U(2)_2O_{12}$  et (b)  $U(1)U(3)O_{12}$  les distances U-O dans les composés  $TR(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  (b)

Les bipyramides  $UO_7$  sont associés par paires par mise en commun d'une arête pour former des dimères  $U_2O_{12}$  de deux types se distinguent :  $U(2)_2O_{12}$  et  $U(1)U(3)O_{12}$  (figure III.2).

Le vanadium est coordonné par cinq atomes d'oxygène pour former une pyramide à base carrée  $VO_5$ . Les distances avec les quatre oxygènes formant la base carrée sont comprises entre  $1,60(1)$  et  $1,97(7)$  Å. L'oxygène apical complétant la coordination du vanadium est à une distance plus courte, en moyenne  $1,60(1)$  Å (figure III.3). Les pyramides  $VO_5$  sont observées par paires par mise en commun d'une arête pour former des dimères  $V_2O_8$ . Il existe, comme pour les unités  $U_2O_{12}$ , deux types de dimères :  $V(2)_2O_8$  dans lesquels les deux pyramides  $V(2)O_5$  sont reliées par un centre de symétrie au milieu de l'arête commune et  $V(1)V(3)O_8$  ou les pyramides  $V(1)O_5$  et  $V(3)O_5$  sont reliées par un pseudo centre de symétrie. Les dimères  $U_2O_{12}$  et les divanadates  $V_2O_8$  sont associés pour former une couche de type carnotite  $[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$  parallèle au plan (100).



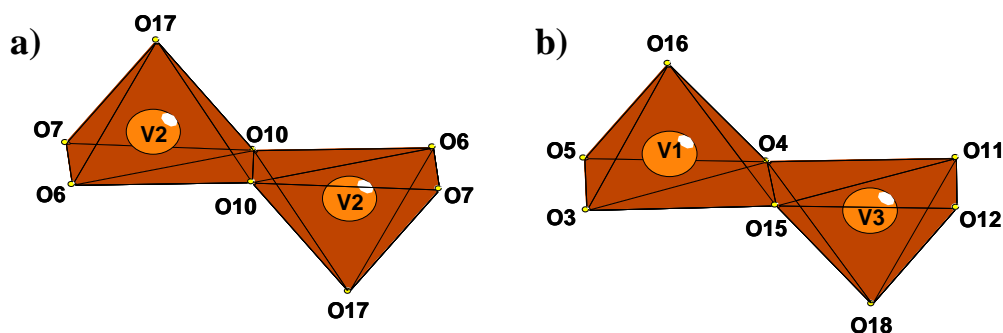


Figure III.3 : Dimères  $V(2)_2O_8$  (a) et  $V(1)V(3)O_8$  (b) dans les composés  $TR(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$

### III.2.b.2 Isomères géométriques de la couche carnotite

Les structures de type carnotite décrites jusqu' alors contiennent des cations monovalents ou divalents. La carnotite est le minéral  $K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$ . La maille est monoclinique, les paramètres de maille valent  $a = 6,59(1)\text{\AA}$ ,  $b = 8,41(1)\text{\AA}$ ,  $c = 10,47(2)\text{\AA}$ ,  $\beta = 103,83(2)^\circ$  pour la phase anhydre [APP-65].

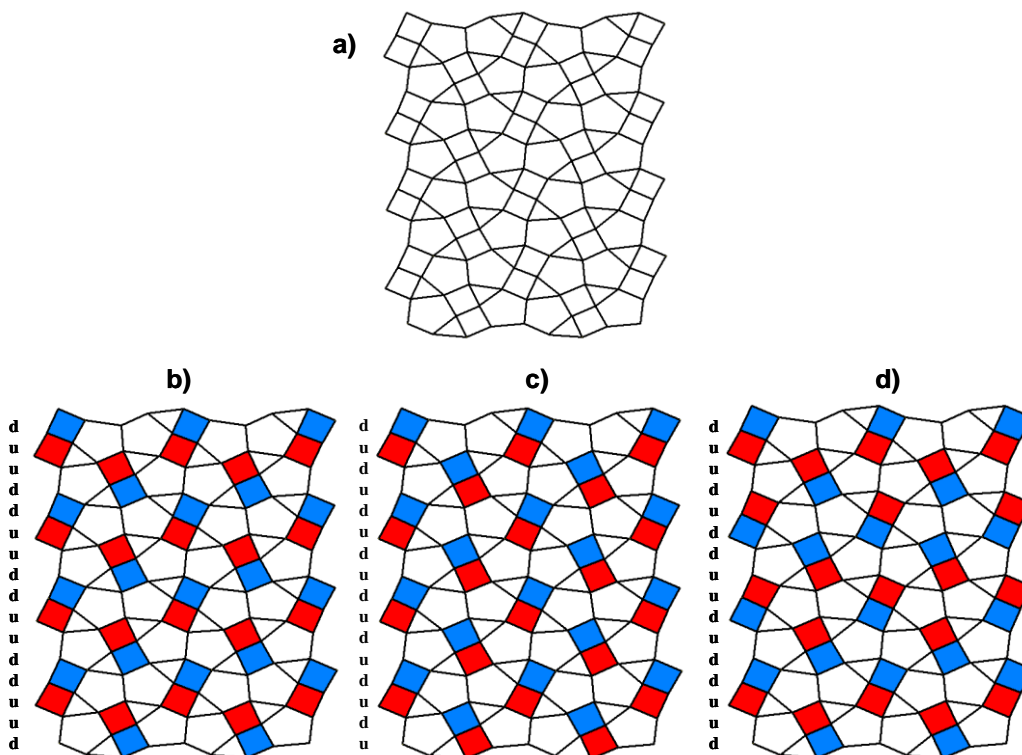


Figure III.4 : (a) Topologie francevillite, (b) couche P dans les structures contenant des cations monovalents et divalents et dans le cas de  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  (c) couche P' dans les structures contenant des molécules organiques et (d) couche P'' dans les composés  $TR(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$  ( $TR = Nd, Y$ ) de notre étude

Selon la classification structurale développée par Burns [BUR-05], la couche carnotite adopte la topologie francevillite (figure III.4.a) constituée de pentagones, de carrés et de triangles, les pentagones sont occupés par l'uranium, les carrés par le vanadium et les triangles sont vides.

Deux isomères géométriques de la couche carnotite ont été décrits par Rivenet et al. [RIV-07], ils correspondent à des orientations différentes des paires  $V_2O_8$  successives. Dans le cas des composés avec les cations monovalents alcalins ou divalents alcalino-terreux, les couches notées P correspondent à une succession ud/du de paires le long de la ligne brisée représentée sur la figure III.4.b (du signifie que la pyramide à base carrée du bas du dimère pointe vers le bas par rapport à la couche alors que la pyramide du haut pointe vers le haut, inversement pour la couche ud).

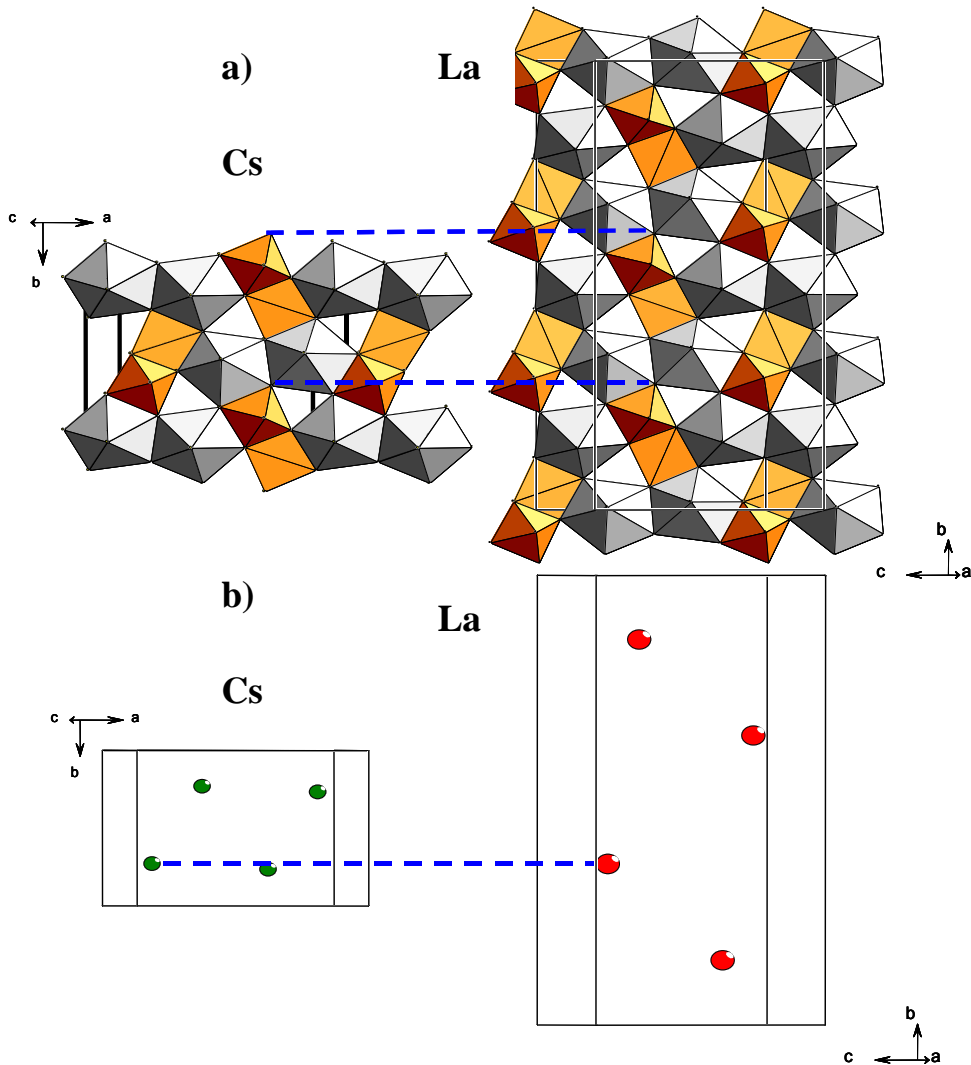


Figure III.5 : Comparaison de la couche (a) et de la position du cation dans les carnotites de césium et de lanthane

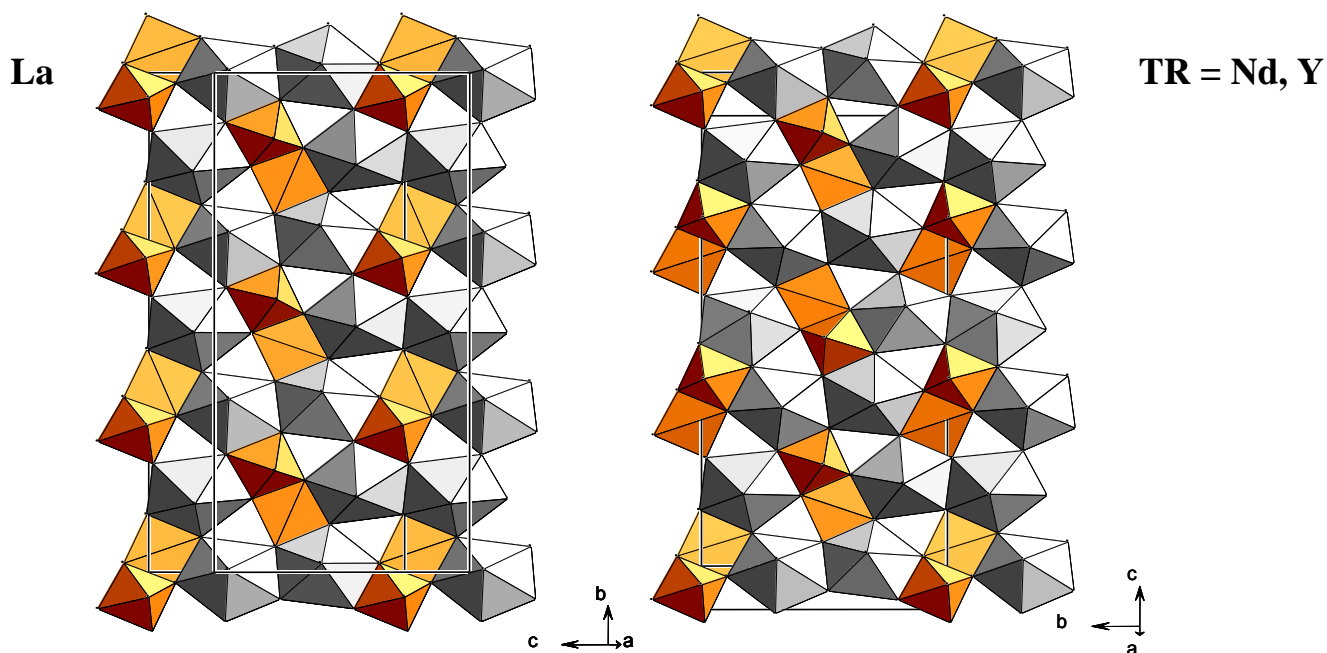


Figure III.6 : Couche de type carnotite  $[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$  dans  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  (a) et  $TR(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$  ( $TR = Nd, Y$ ) (b)

Ce type de couche P est retrouvé dans  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ , cependant la maille est triplée (figure III.5.a). Ce triplement du paramètre b est exigé par les cations intercouches (figure III.5.b).

Dans le cas des phases  $Nd(VUO_6)_3 \cdot 11H_2O$  et  $Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  la séquence est multipliée par trois avec la succession ud/du/du/ud/du/du, nous appellerons P'' ce type de couche (figure III.6). Bien que la maille reste monoclinique, les paramètres b et c qui définissent la couche sont inversés. Le triplement du paramètre est alors nécessaire pour rendre compte de cette succession.

Les couches successives se déduisent d'une translation de maille et conduisent à une succession de type PPPP dans le cas des carnotites de cations alcalins et dans le cas de la carnotite de lanthane ou P''P''P''P'' dans les carnotites de terre rare  $TR = Y, Nd$ . Par contre dans le cas des carnotites de cation alcalino-terreux, la succession des couches est PBPB où une couche B est l'image de la couche P par un miroir m parallèle au plan (100).

L'utilisation d'amines mono ou diprotonnées a permis d'obtenir des couches différentes P' correspondant à l'isomère du/du et des successions P''P''P''P'' avec la 1,4-diméthylpiperazine  $(H_2dmpip)(UO_2)_2V_2O_8$  où P'B'P'B' avec la 1,2-éthylénediamine  $(H_2en)(UO_2)_2V_2O_8$  où B' est l'image de la couche P' par un miroir m parallèle au plan (100) [RIV-07].

Le type de couche obtenu et la succession de couches sont donc liés à la taille, la charge et la géométrie du cation intercouche. Comme pour tous les composés de la famille carnotite, la cohésion de la structure est assurée par le contre cation, ici la terre rare, localisée dans l'espace interfeuillet (figure III.7).

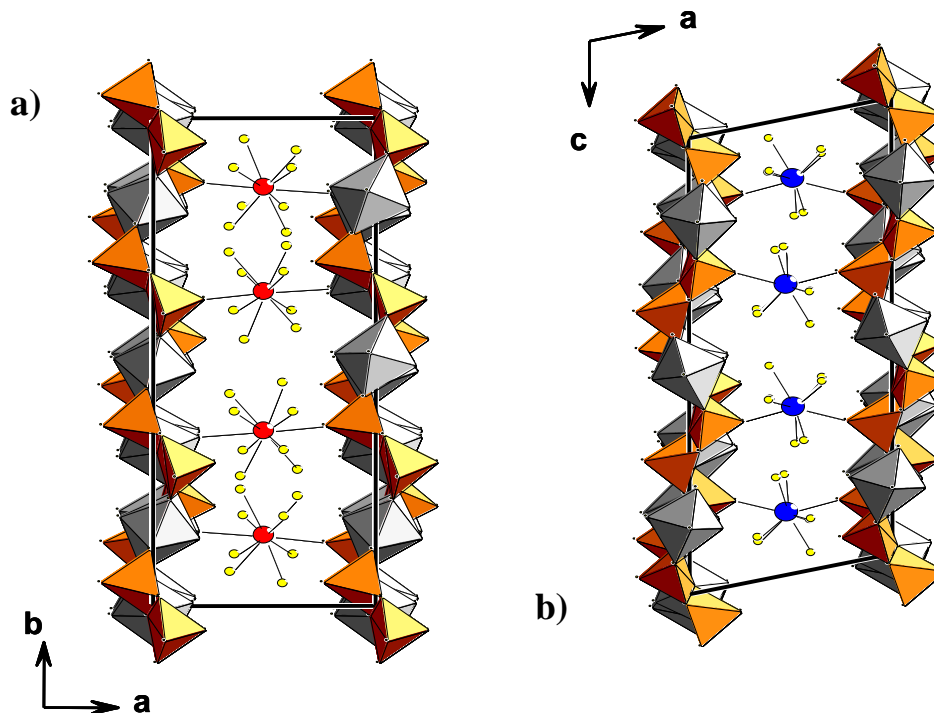


Figure III.7 : Connexion des couches type carnotite par les ions lanthanides (a) dans  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  (b) dans  $Nd(VUO_6)_3 \cdot 11H_2O$

### III.2.b.3 Environnement de la terre rare

L'environnement de la terre rare est différent pour les trois composés caractérisés.

Pour  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ , le lanthane relie deux couches successives par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène d'un uranyle d'une couche et un atome d'oxygène axial d'une pyramide  $VO_5$  de la couche suivante. Sa sphère de coordination est complétée par huit molécules d'eau pour former un polyèdre  $LaO_2(H_2O)_8$  (Figure III.8.a). La liaison La-O(13), 2.781(6) Å, est plus longue que les autres liaisons du lanthane du fait de la liaison covalente forte U-O de l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$ .

Pour  $Nd(VUO_6)_3 \cdot 11H_2O$  et  $Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ , la liaison interfeuillet est assurée par deux oxygènes O(16) et O(18) provenant de pyramides à base carrée de vanadium  $V(1)O_4$  et  $V(2)O_4$ . L'environnement du néodyme et de l'yttrium est complété par sept et six molécules d'eau respectivement (Figure III.8.b) pour former des polyèdres  $NdO_2(H_2O)_7$  et  $YO_2(H_2O)_6$ .

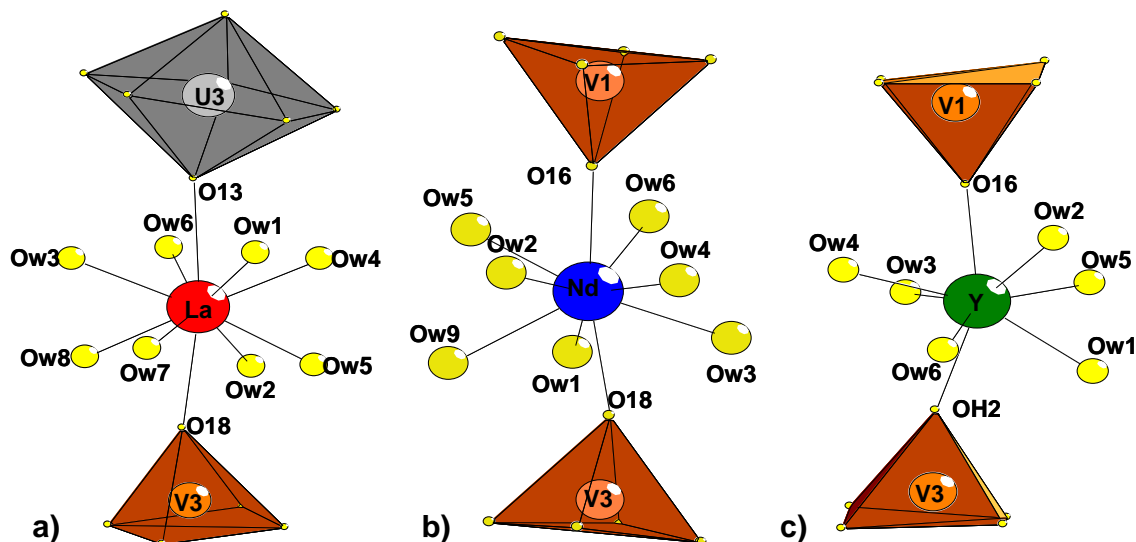


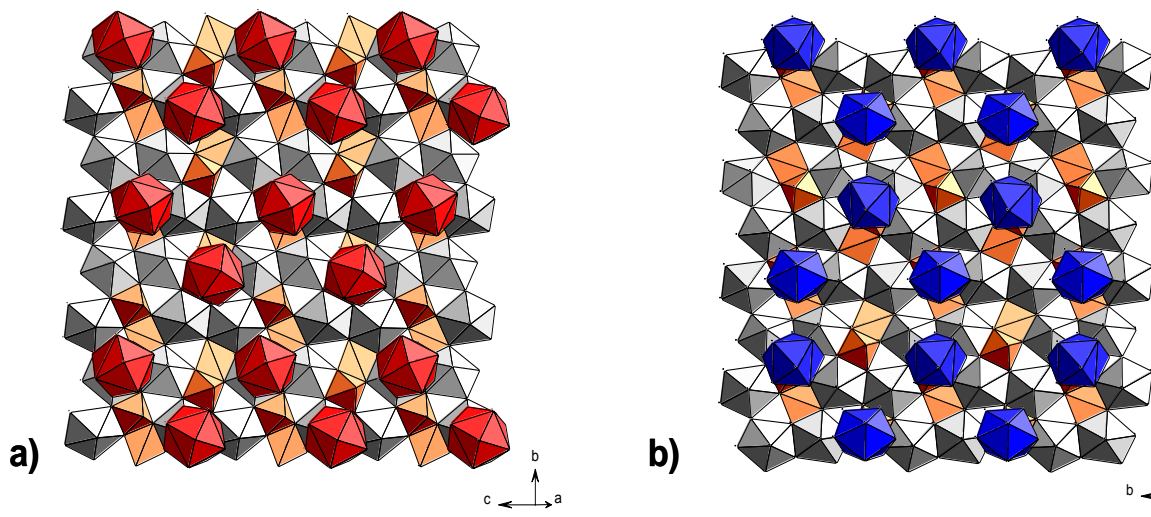
Figure III.8 : Environnement du lanthane (a) du néodyme (b) et de l'yttrium (c)

Le nombre de molécules d'eau du polyèdre de coordination de la terre rare diminue fort logiquement avec le rayon ionique de celle-ci, il en est de même de la moyenne des liaisons TR-O qui varie de 2,61(7) Å pour le lanthane à 2,49(6) Å pour le néodyme et 2,35(8) Å pour l'yttrium. Dans le tableau III.2 sont données les différentes liaisons TR-O.

Tableau III.2 : Distances TR – O (Å)

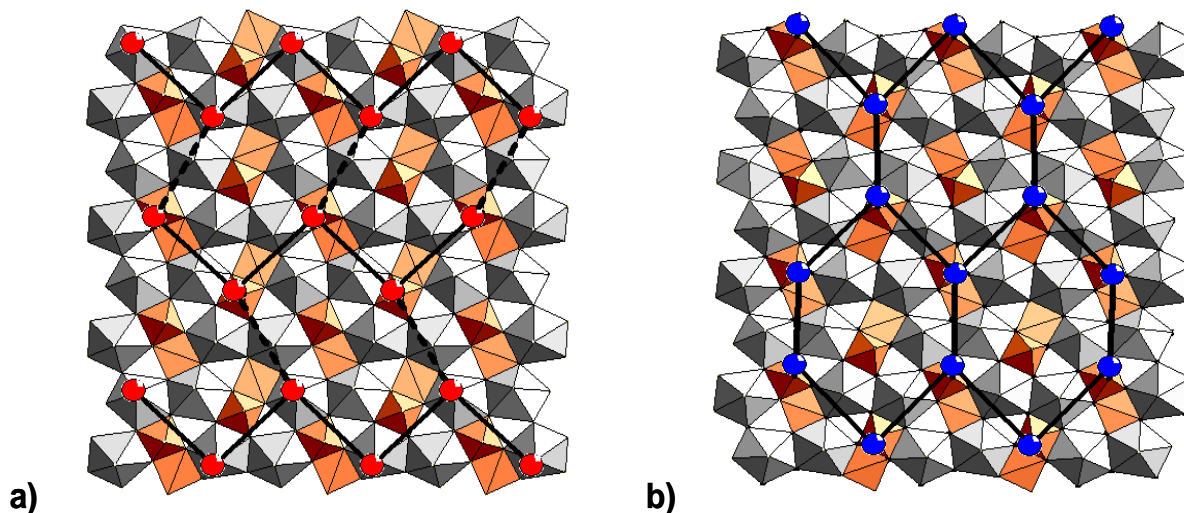
	$d_{La-O}$		$d_{Nd-O}$		$d_{Y-O}$
La – Ow4	2.539(6)	Nd – Ow4	2.378(20)	Y – O18	2.315(6)
La – Ow3	2.587(7)	Nd – Ow5	2.475(8)	Y – Ow4	2.322(10)
La – Ow5	2.596(6)	Nd – O18	2.480(7)	Y – Ow5	2.325(7)
La – Ow1	2.596(5)	Nd – Ow6	2.492(7)	Y – Ow6	2.343(9)
La – Ow2	2.599(7)	Nd – O16	2.498(8)	Y – Ow2	2.344(7)
La – O18	2.608(6)	Nd – Ow1	2.498(8)	Y – O16	2.385(5)
La – Ow7	2.614(6)	Nd – Ow2	2.503(19)	Y – Ow1	2.406(5)
La – Ow6	2.625(7)	Nd – Ow3	2.552(8)	Y – Ow3	2.423(6)
La – Ow8	2.652(7)	Nd – Ow9	2.594(8)		
La – O13	2.781(6)				

La différence d'environnement des terres rares engendre alors une occupation de l'espace interfeuillet différente entre le lanthane et le néodyme ou l'yttrium (figure III.9).



**Figure III.9 :** Vue dans la direction  $[100]$  de  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  (a) et de  $Tr(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$  ( $Tr = Nd, Y$ ) (b)

Si l'on représente schématiquement l'enchaînement des atomes de terres rares dans l'espace interfeuillelet, les atomes de néodyme forment des hexagones réguliers, alors que ceux du lanthane forment des hexagones déformés (figure III.10).



**Figure III.10 :** Représentation de l'enchaînement des atomes de lanthane (a) et de néodyme (b) suivant la direction  $[100]$

Dans les trois composés, des molécules d'eau n'appartenant pas à l'environnement des lanthanides sont mises en évidence par diffraction X. Ces molécules d'eau sont aussi localisées dans l'espace interfeuillelet. A l'exception de la distance Ow(10)-Ow(11) de 2,58(3)

Å, toutes les distances O-O engageant ces molécules d'eau sont supérieures à 2,76(1) Å. Ces molécules d'eau sont entourées de trois ou quatre atomes d'oxygène appartenant à d'autres molécules d'eau ou à l'oxygène axial O(17) de la pyramide V(2)O<sub>5</sub>. Nous reverrons le nombre de molécules d'eau à l'issue de l'étude thermogravimétrique.

### III.3 Synthèse des phases pures de TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O

Afin d'obtenir des phases pulvérulentes TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O pures, l'optimisation de différents paramètres de synthèse (température / temps / refroidissement) a été nécessaire. Cette étude a montré que les différentes phases étaient obtenues pures au dessus de 180°C, que le temps de synthèse doit être suffisamment long et le refroidissement pas trop rapide afin d'obtenir une bonne cristallinité des poudres. Un exemple de l'évolution du diffractogramme en fonction de la température de synthèse est ainsi donné pour la phase de cérium Ce(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O (figure III.11). A 150°C, la phase de type carnotite n'est pas formée. A 170°C, celle-ci apparaît mais n'est pas pure. Enfin à 190°C, la cristallinité est augmentée par rapport à 180°C.

Par la suite, nous utiliserons donc le programme de chauffe optimisé suivant :

- Montée en 1 heure à 190°C
- Palier à 190°C pendant 96 heures
- Descente à température ambiante à la vitesse de 10°C/h.

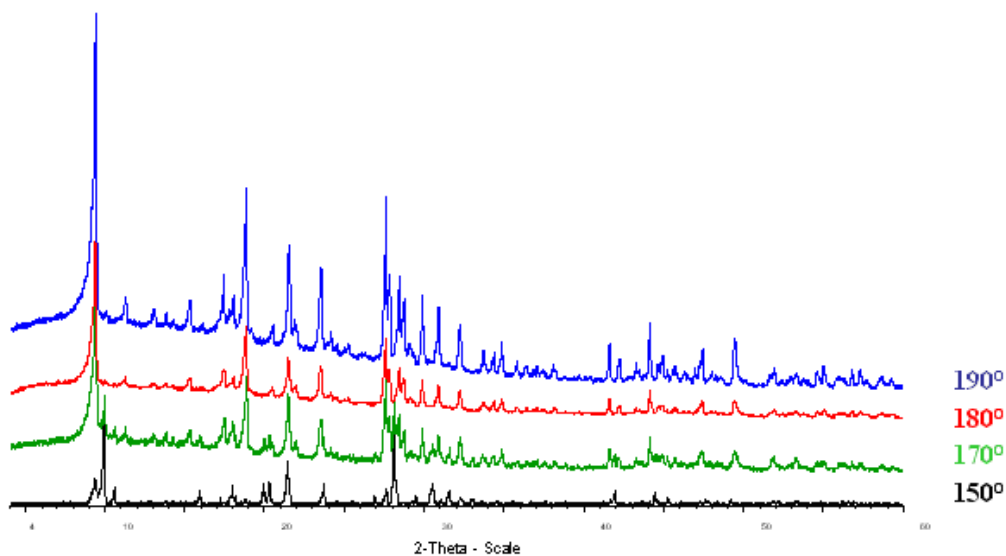


Figure III.11 : Comparaison des diffractogrammes de poudre du composé Ce(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O à différentes températures.

La synthèse des poudres pures pour différentes terres rares a été réalisée. La figure III.12, représente les diffractogrammes obtenus pour différentes phases synthétisées, elle montre une similitude entre les phases formées à l'exception du lanthane. En effet, on remarque quelques raies supplémentaires qui s'expliquent par les différences observées au niveau structural entre le composé de lanthane et ceux des autres terres rares.

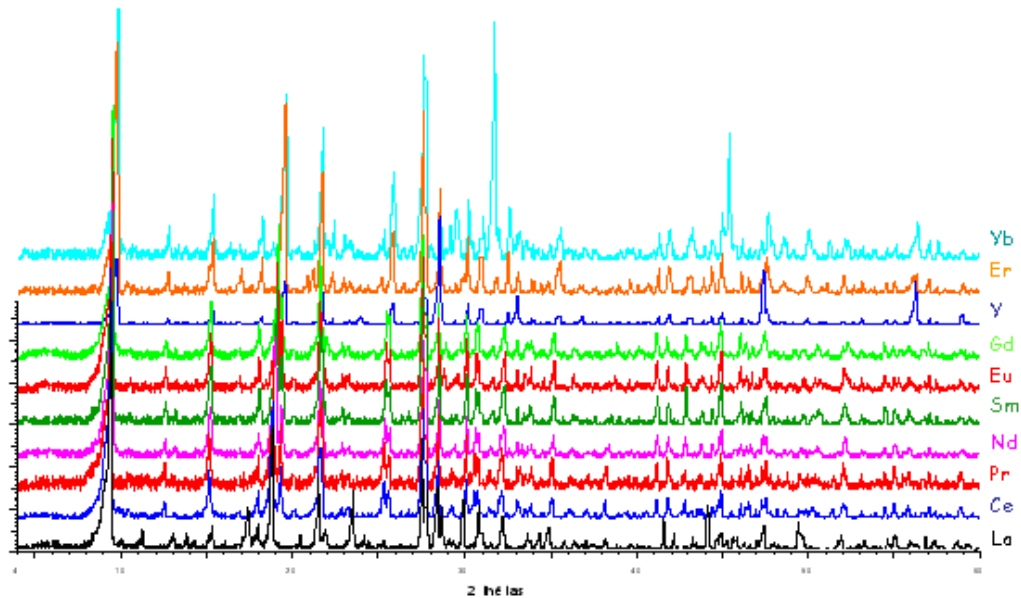


Figure III.12 : Diffractogrammes de poudre des composés  $TR(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$

Pour chacune des terres rares, les paramètres de maille ont été affinés dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  (tableau III.3). Les différents résultats d'affinement sont reportés en Annexe III. L'évolution de la position de plusieurs raies et notamment de la première raie (100) est caractéristique du paramètre  $a$  qui correspond au paramètre d'empilement des couches dans cette famille de composé.

Afin de vérifier l'évolution de la distance interfeuille, nous avons vérifié la linéarité de  $a \sin(\beta)$  en fonction du rayon ionique de la terre rare. Les rayons ioniques utilisés sont ceux des tables de Shannon [SHA-76]. Dans le cas du samarium, de l'euprium et du gadolinium, deux coordinations (VIII et IX) ont été testées et nous avons retenu la coordination IX qui vérifie mieux cette linéarité.



Tableau III.3 : Paramètres de maille affinés sur poudre des composés TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O

Terre rare	R <sub>ionique</sub> (Å)	Nbre de coordination	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Bêta (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )
La	1,270	X	9,8132(3)	24,8032(4)	10,589(2)	105,904(1)	2478,7(1)
Ce	1,196	IX	9,6984(4)	10,5130(4)	25,3005(11)	103,282(4)	2510,6(2)
Pr	1,179	IX	9,6591(3)	10,5105(2)	25,3339(7)	103,064(2)	2505,4(1)
Nd	1,163	IX	9,6424(4)	10,5026(4)	25,3193(9)	103,213(2)	2496,2(1)
Sm	1,079	VIII	9,6219(6)	10,5129(4)	25,2846(10)	103,402(3)	2488,0(1)
	1,132	IX	9,6219(6)	10,5129(4)	25,2846(10)	103,402(3)	2488,0(1)
Eu	1,066	VIII	9,6341(6)	10,5183(4)	25,3624(14)	103,738(4)	2496,5(2)
	1,120	IX	9,6341(6)	10,5183(4)	25,3624(14)	103,738(4)	2496,5(2)
Gd	1,053	VIII	9,6122(7)	10,5242(4)	25,3878(14)	104,068(4)	2491,2(2)
	1,107	IX	9,6122(7)	10,5242(4)	25,3878(14)	104,068(4)	2491,2(2)
Y	1,019	VIII	9,3368(3)	10,5114(3)	25,1988(7)	102,882(2)	2410,8(1)
Er	1,004	VIII	9,3113(3)	10,5056(2)	25,1849(6)	102,842(2)	2402,0(1)
Yb	0,985	VIII	9,2774(3)	10,5075(4)	25,1719(7)	102,8571(3)	2392,3(1)

L'évolution de  $a \sin(\beta)$ , la distance intercouche, est linéaire pour toutes les terres rares et l'on constate que la distance interfeuillelet diminue fort logiquement en fonction du rayon ionique (figure III.13). Les paramètres b et c restent pratiquement constants, ce qui confirme que le feuillelet carnotite est le même pour toutes les terres rares excepté le lanthane.

Distance interfeuillelet

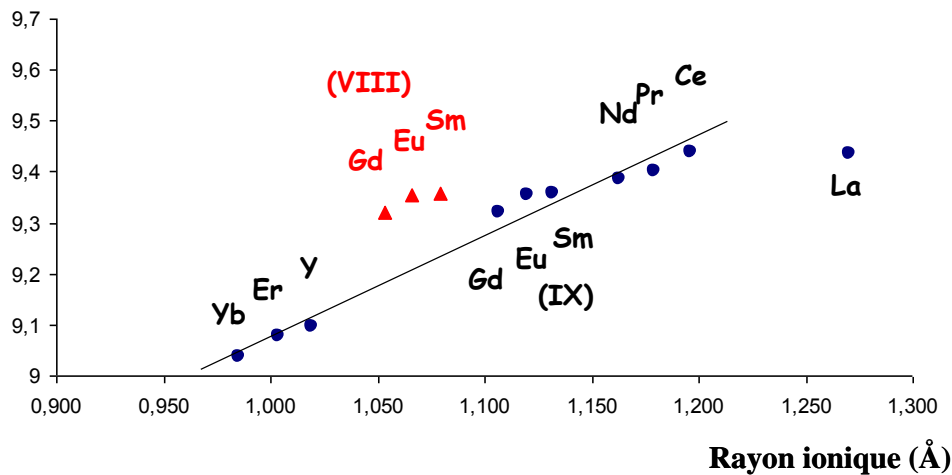


Figure III.13 : Evolution de  $a \sin(\beta)$  en fonction du rayon ionique pour les différents composés TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O

### III.4 Comportement thermique des composés $\text{TR}(\text{VVO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La décomposition thermique des composés  $\text{TR}(\text{VVO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a été étudiée par thermogravimétrie et thermodiffraction pour chaque terre rare utilisée. Le lanthane a un comportement différent et est donc analysé séparément.

#### III.4.a Cas du lanthane

L'analyse thermogravimétrique a été enregistrée sous air à la vitesse de  $1^\circ\text{C}/\text{minute}$  (figure III.14). Le thermodiffractogramme est enregistré sous air statique tous les  $10^\circ\text{C}$  de l'ambiante jusque  $300^\circ\text{C}$  puis tous les  $50^\circ\text{C}$  jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  (figure III.15).

On observe 3 pertes de masse successives correspondant aux différentes molécules d'eau. Après une faible perte de masse entre  $20^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$  correspondant à de l'eau absorbée, la perte totale entre  $50^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  confirme la présence des dix molécules d'eau mises en évidence lors de l'étude structurale. La déshydratation peut être décrite en trois étapes :

- De  $50$  à  $80^\circ\text{C}$  perte de deux molécules d'eau non coordonnées au lanthane appelées « eau libre », les molécules Ow(9) et Ow(10)
- De  $80$  à  $130^\circ\text{C}$  perte de cinq molécules d'eau pour arriver à l'hydrate  $\text{La}(\text{VVO}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- De  $130$  à  $400^\circ\text{C}$  perte très lente des trois dernières molécules d'eau.

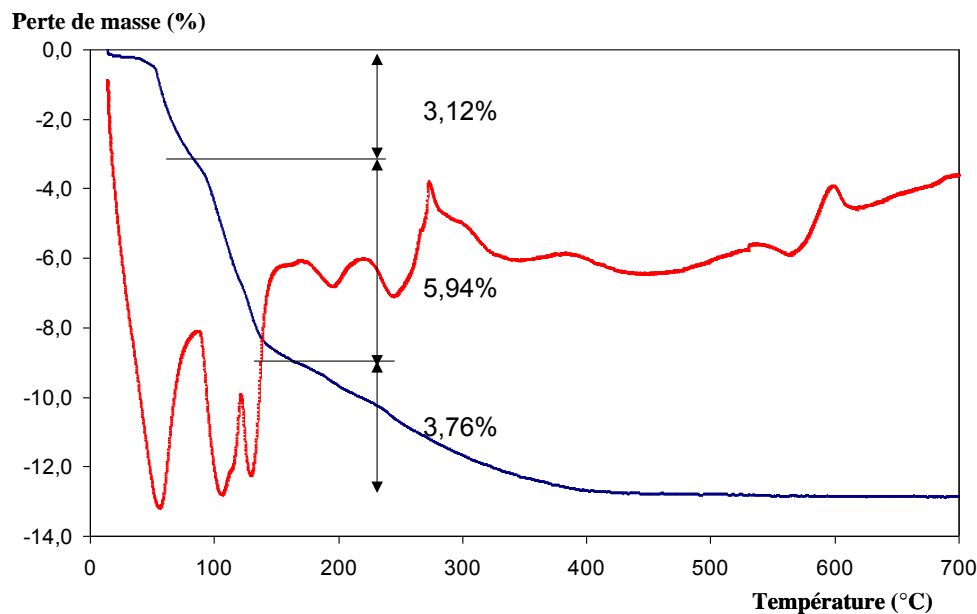


Figure III.14 : Analyse thermogravimétrique de  $\text{La}(\text{VVO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Le calcul des pertes de masses est donné dans le tableau III.4, la première perte de masse de 3,12 % observée reflète la perte des molécules d'eau d'hydratation et des deux premières molécules d'eau libres.

Tableau III.4 : Calcul des pertes de masse de La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O

Formule	Molécule perdue	Perte de masse	
		Théorique	Expérimentale
	Eau d'hydratation	0,00%	0,51%
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O	2H <sub>2</sub> O	2,44%	2,61%
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •8H <sub>2</sub> O	5H <sub>2</sub> O	6,11%	5,94%
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> •3H <sub>2</sub> O	3H <sub>2</sub> O	3,66%	3,76%
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	10H <sub>2</sub> O	12,21%	12,31%

Vers 580°C, on observe un pic exothermique correspondant à la décomposition de la carnotite anhydre. En analysant le résidu par diffraction X, on constate la présence de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, LaVO<sub>4</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Sur le thermodiffractogramme, le diagramme évolue jusqu'à 120°C avec un décalage de la raie 100. Entre 120 et 230°C, la phase La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O est stabilisée, les raies du diagramme évolue légèrement notamment à cause de la dilatation thermique du composé.

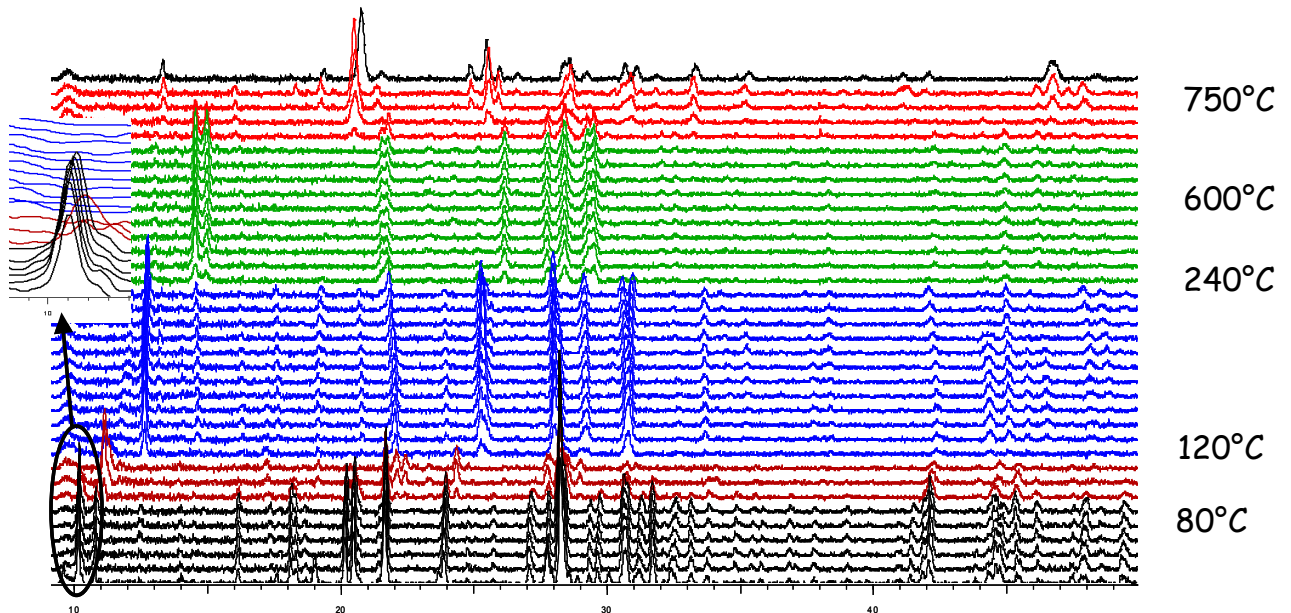


Figure III.15 : Thermodiffractogramme de La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O (enregistré tous les 10°C entre 20 et 300°C et tous les 50°C entre 300 et 750°C)

Vers 240°C, on observe la formation de la phase anhydre La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. Au delà de 600°C, on observe la décomposition de la carnotite.

III.4.b Cas des autres terres rares TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O (TR = Ce-Yb)

L'analyse thermogravimétrique sous air à la vitesse de 1°/minute (figure III.16) ainsi que le thermodiffractogramme (figure III.17) sont enregistrés pour les différentes terres rares, nous présenterons les diagrammes de l'yttrium, les diagrammes des autres terres rares sont reportés en annexe III.6. Le nombre de molécules d'eau ainsi que les pertes de masse pour chaque terre rare ont été calculés et reportés dans le tableau III.5. Le nombre de molécule d'eau mis en évidence lors de l'étude structurale des phases Y et Nd est confirmée.

**Tableau III.5 : Calcul des pertes de masse théoriques et expérimentales pour les composés TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O**

Composé	Perte de masse totale	
	<i>Théorique</i>	<i>Expérimentale</i>
<b>Ce(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	12,23%	12,34%
<b>Pr(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	12,20%	12,28%
<b>Nd(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•11H<sub>2</sub>O</b>	13,23%	13,18%
<b>Sm(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	12,12%	12,27%
<b>Eu(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	12,56%	12,34%
<b>Gd(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	13,06%	12,82%
<b>Er(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	11,98%	11,73%
<b>Yb(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O</b>	10,88%	10,92%
<b>Y(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	12,64%	12,98%

Sur le diagramme ATD de l'yttrium, une première perte de masse est observée correspondant à de l'eau adsorbée à la surface de la poudre. Ensuite, la perte de masse de dix molécules d'eau est observée mais ces pertes sont mal définies. On peut supposer qu'il y aura d'abord le départ de quatre molécules d'eau non liées puis le départ des six molécules d'eau situées dans l'environnement de l'atome d'yttrium.

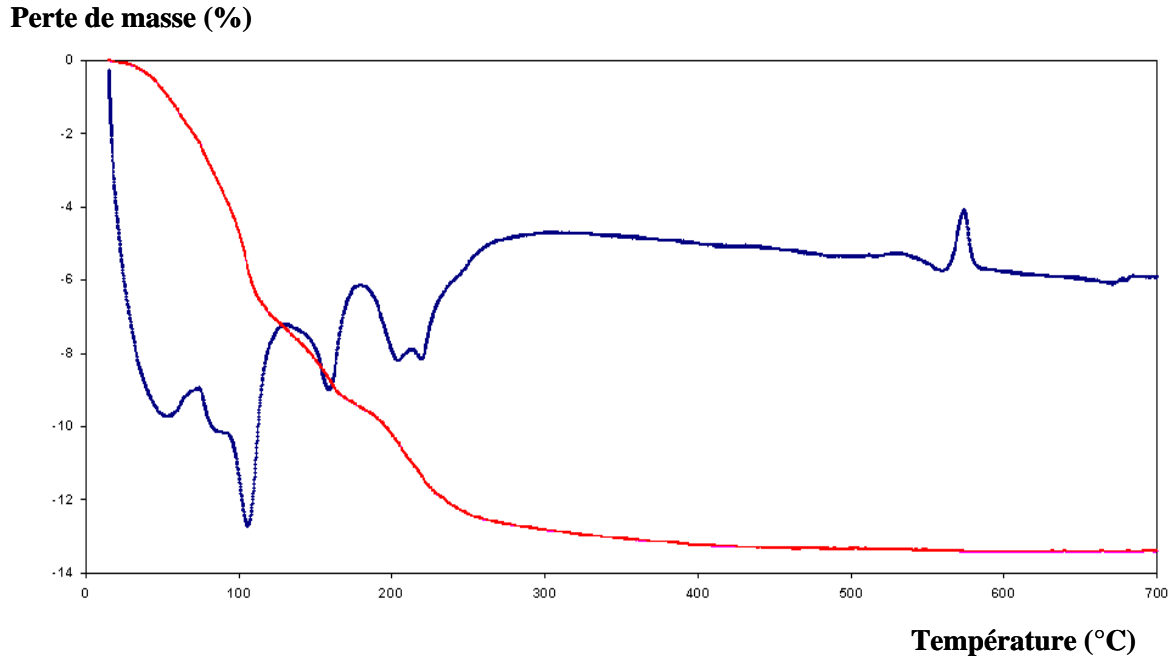


Figure III.16 : Analyse thermogravimétrique de  $Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$

Sur le thermodiffractogramme, on constate qu'aucune phase intermédiaire n'est stabilisée jusqu'à la perte totale de l'eau, la valeur en 2 thétas de la raie (100) augmente régulièrement traduisant la diminution de l'espace interfeuillet. Vers 300°C, la phase anhydre est stabilisée. Dès 565°C, la décomposition de  $Y(VUO_6)_3$  en  $U_2V_2O_{11}$ ,  $YVO_4$  et  $U_3O_8$  est observée.

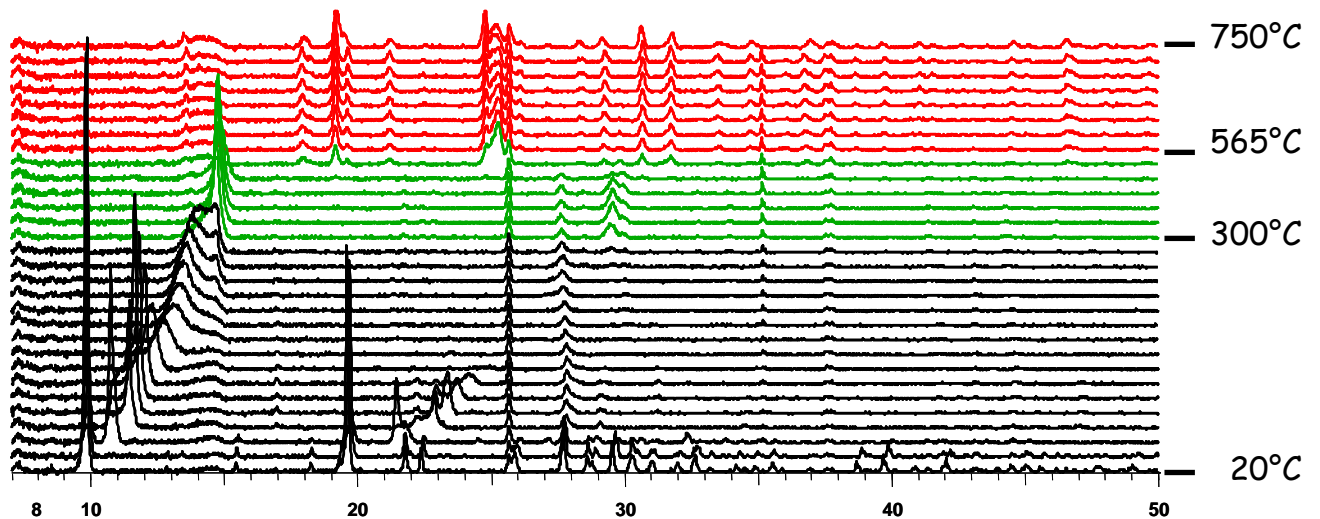


Figure III.17 : Thermodiffractogramme de  $Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$

III.4.c Comportement zéolithique des composés  $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (TR = La-Yb)

D'après cette étude en température sur les composés  $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (TR = La-Yb), la structure en feuillet de type carnotite est conservée durant la déshydratation. Ces déshydratations devraient donc être réversibles, nous nous sommes donc intéressés à vérifier le comportement zéolithique et la réversibilité du phénomène de déshydratation.

La réversibilité de la déshydratation a donc été vérifiée par thermogravimétrie et thermodiffractométrie sur le composé  $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Pour cela, la poudre de  $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  a été soumise à un cycle de chauffage et de refroidissement à la vitesse de  $0,2^\circ\text{C}$  par minute sous bulleur d'eau (Figure III.18 et III.19). En accord avec l'étude précédente, les molécules d'eau quittent la structure en trois étapes pour aboutir à la phase anhydre.

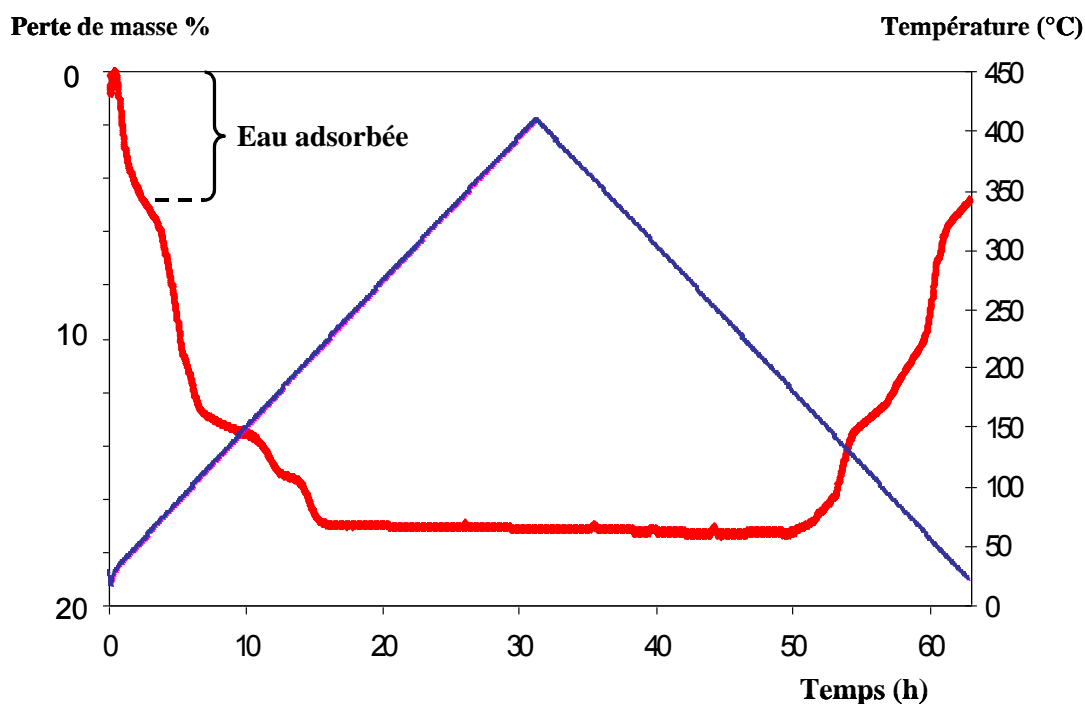


Figure III.18 : Courbe thermogravimétrique au chauffage et au refroidissement de  $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Lors du refroidissement, dès  $160^\circ\text{C}$ , toutes les molécules d'eau regagnent rapidement la structure du composé mais cela se fait en deux étapes. La première étape de réadsorption correspond à trois molécules d'eau (gain de masse calculé / expérimental : 3,66 / 4,03 %) et la seconde à sept molécules (gain de masse calculé / expérimental : 8,55 / 8,39 %). La différence

entre la masse perdue et la masse regagnée est due aux molécules d'eau adsorbée par de la poudre.

Sur le thermodiffractogramme au refroidissement, vers 150°C, une diminution d'intensité des raies est observée particulièrement pour la raie (100). Dès 100°C, le thermodiffractogramme évolue avec le décalage de la raie 100, qui confirme une augmentation de la distance interfeuille due au retour des molécules d'eau, on constate cependant une perte de cristallinité du composé.

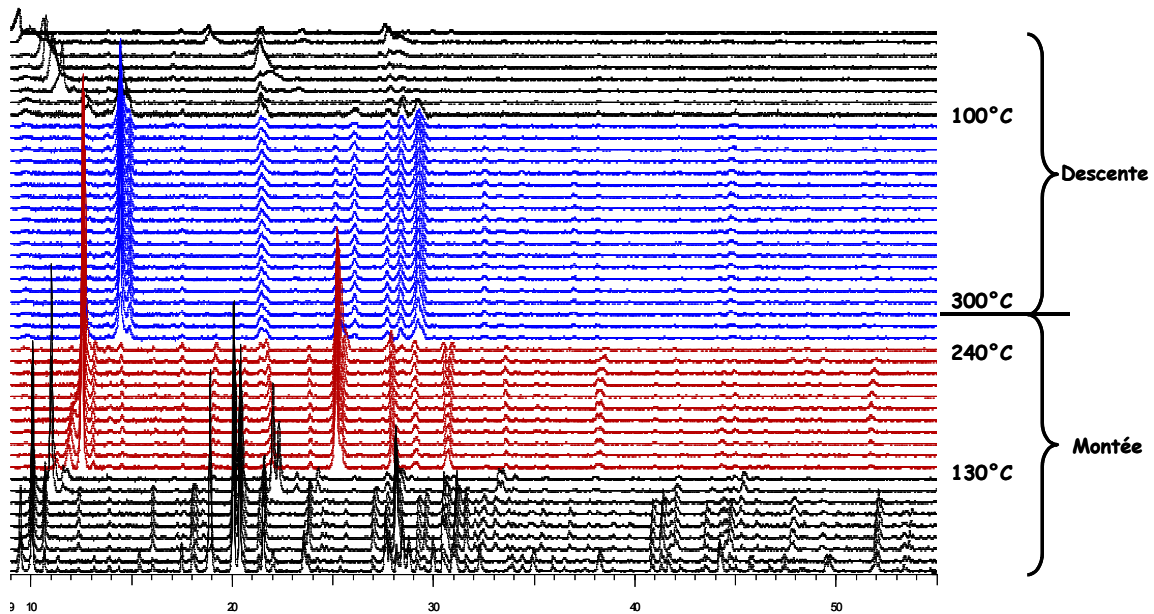


Figure III.19 : Courbe thermogravimétrique au chauffage et au refroidissement de  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  (0,2°C/min)

Le résidu de la poudre est laissé à l'air et analysé à différents temps. Une amélioration de la cristallinité du composé est observée en fonction du temps et dès sept jours, le diagramme de diffraction X et la cristallinité du résidu sont les mêmes que ceux de l'échantillon ayant servi à cette analyse (figure III.20).

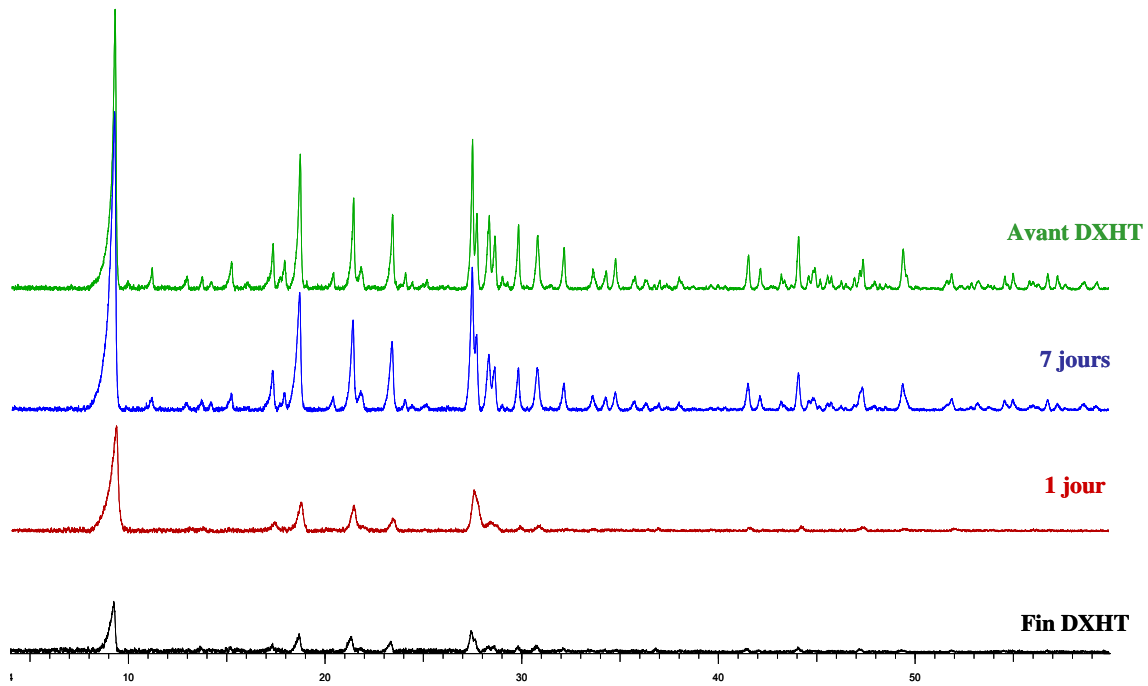


Figure III.20 : Evolution de la cristallinité en fonction du temps de  $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

### III.5 Etude en température des monocristaux de $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

D'après l'étude par thermodiffraction X, la phase  $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  semble stable de  $110^\circ\text{C}$  à  $220^\circ\text{C}$ . Nous avons donc étudié l'évolution d'un monocristal de  $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  lors de son chauffage.

#### III.5.a Données cristallographiques

La collecte des monocristaux de  $\text{La}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en température s'est faite sur un diffractomètre SMART APEX II. Ce diffractomètre est muni d'une chambre à flux gazeux de type Oxford Cryostream 700. L'étude s'est faite en deux temps :

- Une première étude dans le domaine de température de  $30^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$ , le gaz vecteur utilisé est l'azote. Le monocristal est collé au bout d'une tige en verre grâce à une colle haute température. Le cristal est maintenu à la température de collecte pendant 24 heures avant l'enregistrement.
- La seconde étude dans le domaine  $100^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$ , le gaz vecteur étant l'air. Le monocristal est placé sur une tige de verre et bloqué contre la paroi d'un capillaire en verre.



Lors de la première étude, une évolution structurale a été observée dans le domaine 50 à 120°C et nous avons pu réaliser différentes mesures de paramètres de maille (tableau III.7). Dès 50°C, les paramètres de maille sont différents de la phase de départ. Les paramètres **b** et **c** correspondant à la couche de type carnotite diminuent relativement peu par contre le paramètre **a** caractéristique de la distance intercouche diminue significativement. La valeur de la distance à 50°C est asin  $\beta = 7,50 \text{ \AA}$ , ce qui semble indiquer, d'après la figure III.15, la stabilisation de la phase La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O.

De 50°C à 120°C, l'augmentation des paramètres de maille est vraisemblablement due à la dilatation thermique.

**Tableau III.6 : Paramètres de maille de La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O en fonction de la température**

<b>Température (°C)</b>	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>70</b>	<b>90</b>	<b>110</b>	<b>120</b>
a (Å)	9,82	7,91	7,93	7,97	8,04	8,07
b (Å)	24,80	24,25	24,29	24,41	24,72	24,80
c (Å)	10,59	9,9	9,91	9,97	10,05	10,08
$\beta$ (°)	105,88	108,5	108,92	109,04	109,19	109,31

Lors de la seconde étude, le cristal s'est dégradé dès 150°C et n'a pas permis de réaliser une collecte d'intensité. Les collectes d'intensités diffractées ont été réalisées à 50 et 70°C et ont abouties à la même structure avec la présence de trois molécules d'eau. Ainsi, seule la structure réalisée à 50°C sera présentée par la suite.

**Tableau III.7 : Paramètres de maille de La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O et La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O**

<i>Formule</i>	<b>La(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	<b>La(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O</b>
<i>Température (°C)</i>	<b>20</b>	<b>50</b>
système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 9,8269(3)	a = 7,9127(11)
	b = 24,8017(6)	b = 24,2556(19)
	c = 10,5986(3)	c = 10,4434(18)
	$\beta = 105,88 (2)^\circ$	$\beta = 116.42(1)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 2484,61(12)	V = 1795.0(4)

La structure a été déterminée dans la symétrie monoclinique et dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c (tableau **III.8**). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les coordonnées atomiques sont données en annexe **III.3**.

### III.5.b Description structurale

L'environnement des atomes d'uranium et de vanadium est le même que pour le composé La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O. L'uranium est dans un environnement bipyramidale à base pentagonale (UO<sub>2</sub>)O<sub>5</sub> et le vanadium dans un environnement pyramidale à base carrée VO<sub>5</sub>. On remarque néanmoins un élargissement du domaine des distances U-O de l'ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> qui varient entre 1,71(3) et 1,86(4) Å alors que les distances U-O équatoriales restent de même grandeur. L'ion uranyle O=U=O est plus déformé, l'angle O-U-O diminue. Les distances V-O restent du même ordre (tableau **III.8**).

Le feuillet carnotite est construit sur la même architecture que pour La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O. La différence essentielle entre le composé à dix molécules d'eau et celui à trois molécules d'eau concerne évidemment l'environnement du lanthane. Le lanthane a toujours un environnement de dix atomes d'oxygène, mais cette fois ci sept atomes d'oxygène proviennent des couches carnotites et sa sphère de coordination est complétée par trois molécules d'eau localisées entre les couches.

**Tableau III.8 : Comparaison des différentes liaisons U-O, V-O et La-O dans La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O et La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O**

<i>Formule</i>	<b>La(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>		<b>La(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O</b>	
	<b>min</b>	<b>max</b>	<b>min</b>	<b>max</b>
<b>U-O (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (Å)</b>	1,78	1,81	1,70	1,85
<b>U-O<sub>équatorial</sub> (Å)</b>	2,28	2,39	2,25	2,38
<b>O - U - O (°)</b>	178,30	179,90	174,62	177,84
<b>V-O (bases) (Å)</b>	1,79	1,94	1,76	1,95
<b>V-O<sub>apical</sub> (Å)</b>	1,59	1,59	1,58	1,62
<b>La - O (Å)</b>	2,53	2,78	2,45	2,97

La liaison interfeuillet est assurée par les oxygènes O(2), O(7), O(13) et O(17) pour la couche inférieure et O(8), O(14) et O(16) pour la couche supérieure. O(16) et O(17) sont les oxygènes apicaux des pyramides à base carrée de vanadium V(1)O<sub>5</sub> et V(2)O<sub>5</sub>. O(2), O(8),

O(13) et O(14) sont les oxygènes respectifs des ions uranyle U(1)O<sub>7</sub>, U(2)O<sub>7</sub> et U(3)O<sub>7</sub>. O(7) est l'oxygène commun à V(2)O<sub>5</sub>, U(1)O<sub>7</sub> et U(3)O<sub>7</sub> (figure III.21).

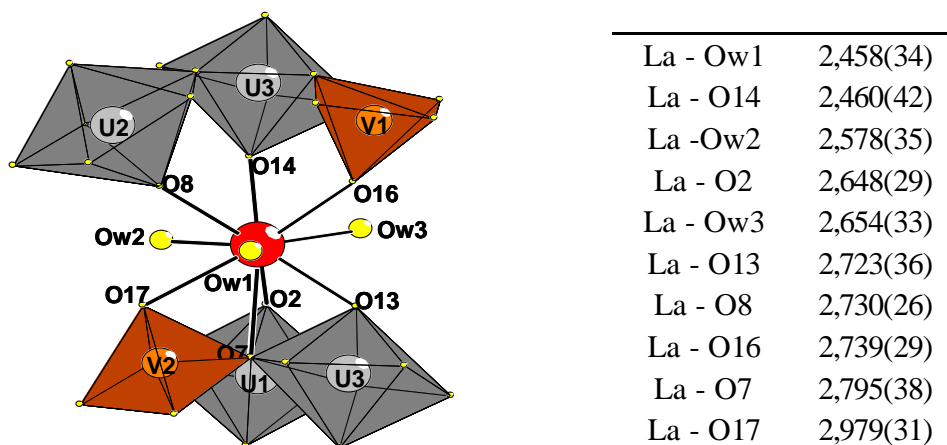


Figure III.21 : Environnement du lanthane (a) et distances La-O (b) pour le composé  $La(VUO_6)_3 \cdot 3H_2O$

Les liaisons La-O sont un peu plus longues que dans le composé  $La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  (moyenne : 2,67 Å contre 2,61 Å) mais surtout il y a une plus grande disparité de ces liaisons. La perte de sept molécules d'eau fait que le lanthane doit combler son environnement avec les oxygènes des couches ce qui génère une déformation du feuillet, on voit notamment une ondulation de celui-ci (figure III.22).

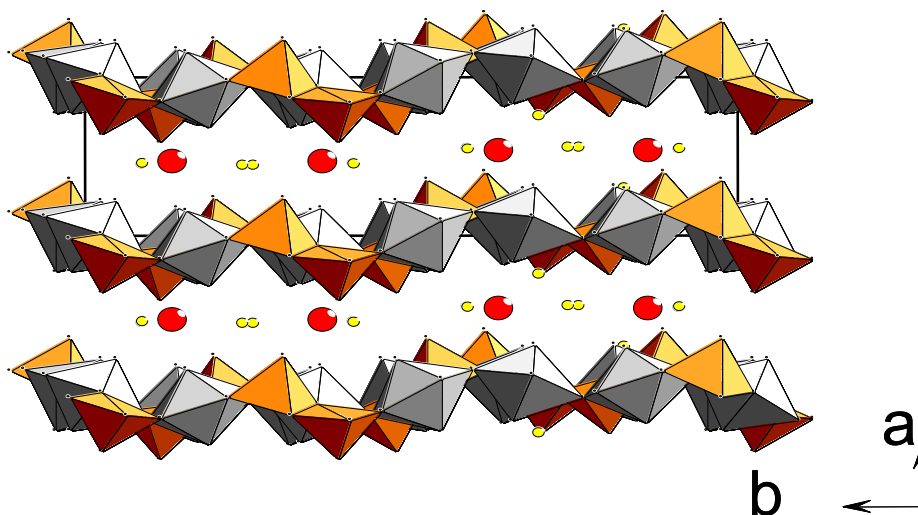


Figure III.22 : Vue perpendiculaire aux couches des empilements pour le composé  $La(VUO_6)_3 \cdot 3H_2O$

Les monocristaux de  $\text{Nd}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Y}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ont fait l'objet d'une étude similaire par diffraction X, malheureusement aucun hydrate n'a été stabilisé conformément à l'ATG.

### III.6 Etude par spectroscopie Raman

Les composés uranyles vanadates et notamment les carnotites et francevillites naturelles ont été étudiés par spectroscopie Raman [FRO-05]. R.L. Frost précise que la spectroscopie Raman est plus avantageuse pour l'étude de ces composés notamment par une meilleure séparation des bandes en comparaison avec la spectroscopie Infra rouge.

Nous avons donc mené une étude par spectroscopie Raman sur les composés  $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (TR = La-Yb) (Figure III.23).

Les groupements de l'uranium sont caractérisés par les liaisons courtes de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  et par les liaisons de l'uranium aux oxygènes dans le plan équatorial plus longues. La bande située vers  $825 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique  $\nu_1$  de l'ion uranyle. La bande de vibration correspondant à l'élongation antisymétrique  $\nu_3$  n'est observée que pour le composé  $\text{Sm}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  vers  $873 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est en accord les données de Frost pour la vibration  $\nu_3$ , on remarque d'ailleurs que les valeurs attribuées à  $\nu_3$  ne le sont qu'à partir de la francevillite naturelle et ne sont pas observées dans le cas de la carnotite.

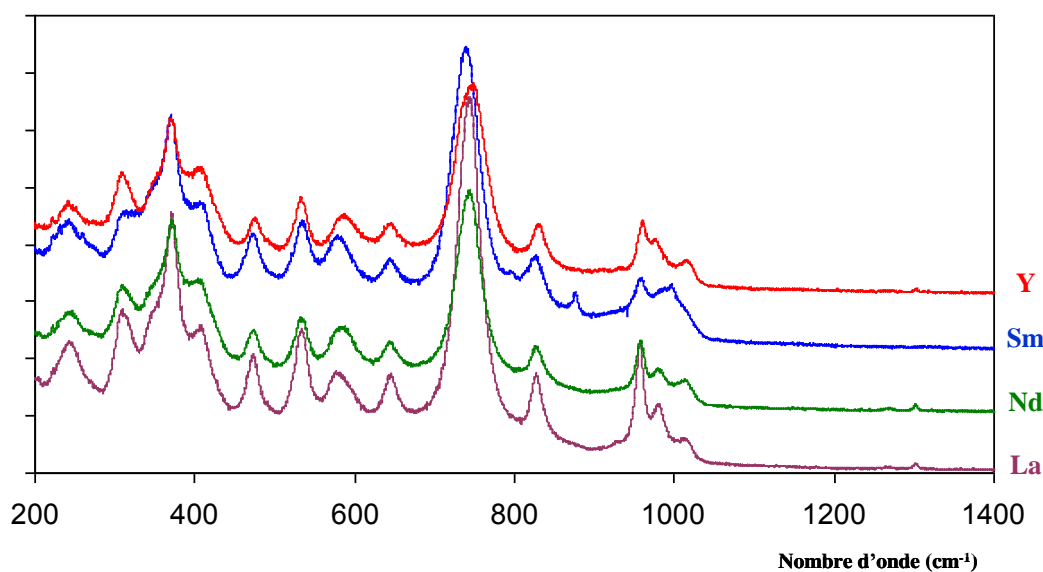


Figure III.23 : Superposition des spectres Raman des composés  $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Tr = La-Yb)

Des équations empiriques reliant  $\nu_1$  à  $\nu_3$  ont été proposées afin de vérifier l'attribution des vibrations de l'ion uranyle et les valeurs calculées sont en accord avec notre attribution :

$$\nu_3 = 0.94 \nu_2$$
$$\nu_3 = 0.89 \nu_2 + 21 \text{ cm}^{-1}$$

Les vibrations de déformation  $\nu_2$  de l'ion uranyle UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sont observées vers 300 cm<sup>-1</sup> et les vibrations des liaisons U-O en position équatoriale sont situées vers 470 cm<sup>-1</sup>. Concernant les vibrations du groupement V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, deux catégories de vibrations sont possibles : celles du groupement VO<sub>3</sub> qui correspondent aux liaisons V-O les plus courtes et celles du système V<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formé par deux ponts V-O-V dont les distances V-O sont les plus grandes. Les bandes de vibration de VO<sub>3</sub> symétriques et antisymétriques sont localisées vers 977 et 740 cm<sup>-1</sup>, la déformation du système V<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le dimère V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est observée vers 370 cm<sup>-1</sup>. Enfin, les liaisons Ln-O sont observées à 240 cm<sup>-1</sup>.

## Conclusion

Les phases de structure dérivée de la carnotite avaient fait l'objet de nombreuses études avec des cations de nature diverse : monovalents, divalents, organiques ou inorganiques, mais avec des terres rares une seule publication rapportait leur existence sans étude structurale [CHE-99]. Leur synthèse a été réalisée par voie hydrothermale et a permis d'obtenir les composés de la famille carnotite associés à des terres rares : TR(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O (TR = Y, La-Yb). La structure de ces composés est basée sur l'empilement de couche de type carnotite [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> liées entre elles par la terre rare.

L'étude structurale de ces composés montre une différence importante entre le lanthane et les autres terres rares. Cette différence est liée à deux isomères géométriques différents du feuillet carnotite avec un isomère original dans le cas des terres rares différents du lanthane mettent en évidence un feuillet original P'' inédit.

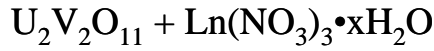
L'étude en température sur les monocristaux La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O a permis de caractériser la phase La(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O, ce composé conserve le même feuillet carnotite mais déformé par les liaisons du lanthane qui doit compenser son environnement après le départ des molécules d'eau par des liaisons avec des atomes des feuillets. L'étude à plus haute température n'a malheureusement pu être concluante puisque le cristal s'est dégradé.

Par analyse thermique, ces différentes observations ont été vérifiées mais également le comportement zéolithique des molécules d'eau de ces composés a pu être démontré.

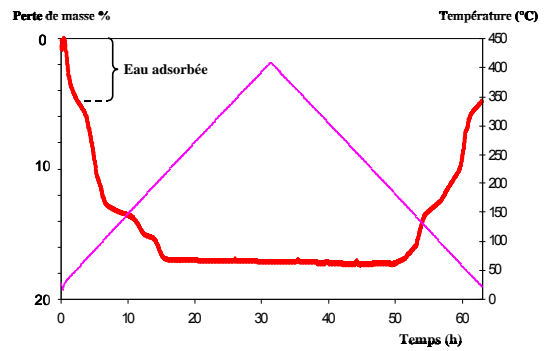
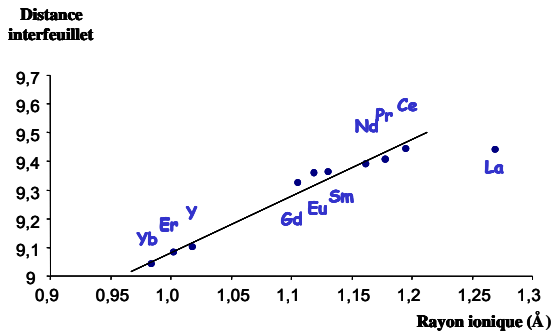
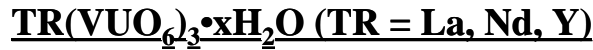


## Fiche résumé du chapitre III

### Synthèse hydrothermale

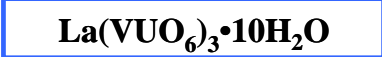
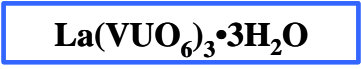
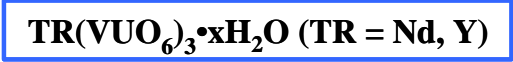
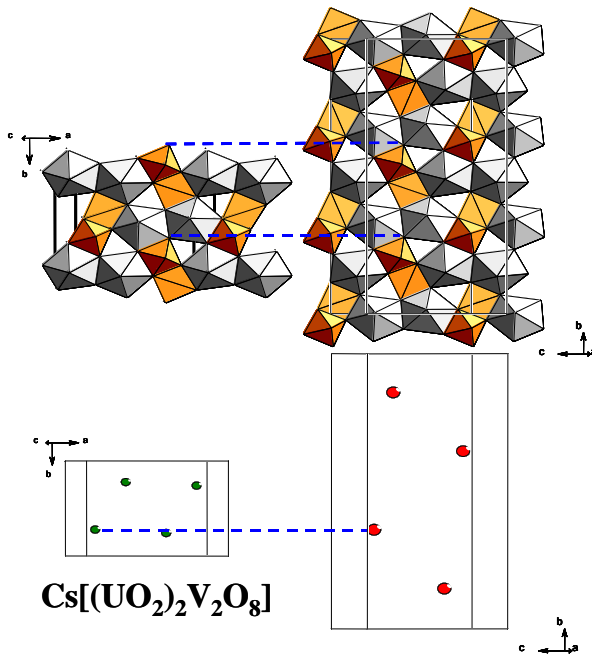


190°C      96 heures



### Structure

### Eau zéolithique







**Chapitre IV : Nouveaux composés uranyle vanadates de cations divalents :**  
 **$A_4[(UO_2)_7(UO_6)(VO_2)_2O_9]$  (A = Ba, Sr)**

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux composés uranyle-vanadates de cation divalents. Les vanadates d'uranyle de cations divalents naturels ou synthétiques connus sont essentiellement sous la forme de carnotite, hydratée ou non,  $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot xH_2O$  [CES-70] à l'exception du minéral, la Rauvite  $Ca(UO_2)_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$  [FRO-58], du vanadate d'uranyle et de plomb  $Pb(UO_2)V_2O_7$  [OBB-04-c] et du vanadate d'uranyle et de cuivre  $Cu_2(UO_2)(VO_4)_2$  [ABR-06] isostructural du phosphate  $Cu_2(UO_2)(PO_4)_2$  [GUE-02], synthétisés au laboratoire. Nous décrirons donc dans ce chapitre un nouveau vanadate d'uranyle et de cation divalent obtenu avec le strontium et le baryum de formule globale  $A_4U_8V_2O_{33}$ .

## IV.1 Synthèse

En se référant à la bibliographie ainsi qu'aux études menées dans les deux précédents chapitres, des méthodes de synthèse différentes permettent d'obtenir avec, le même cation, des structures différentes. L'étude de la carnotite hydratée  $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot xH_2O$  (M= Ba, Pb, Sr ; x = 5) et (M = Mn, Co et Ni ; x = 4) a été réalisée par Cesbron en conditions hydrothermales [CES-68] [CES-70]. La synthèse est réalisée à 180°C en tube scellée en utilisant le nitrate d'uranyle  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , l'anhydride vanadique  $V_2O_5$  et le nitrate du cation divalent  $M(NO_3)_2$  (M= Ba, Pb, Sr, Mn, Co et Ni).

Notre but initial était la synthèse de carnotites anhydres  $M(UO_2)_2(VO_4)_2$  (M= Ba, Zn, Sr, Mn, Mg, Cu, Co et Ni) en utilisant une méthode autre que la synthèse hydrothermale, en l'occurrence la voie solide à haute température. Le mélange, correspondant à la stoechiométrie des carnotites, de nitrate d'uranyle  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , d'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  et de différents sels (nitrates, chlorures, carbonates et oxydes) de cation divalents est finement broyé dans un mortier en agate. Chaque mélange est mis à réagir pendant 24 heures à 500°C, suivi de broyages intermédiaires et de chauffages tous les 100°C jusqu'à fusion à 900°C.

Pour chaque mélange, les poudres formées avant fusion ne correspondent pas à des carnotites de cations divalents à l'exception du baryum pour lequel la carnotite de baryum hydratée est obtenue dès 700°C. Pour expliquer la formation de la carnotite de baryum hydratée, on peut supposer que dans ces conditions de synthèse, on forme dans un premier

**Chapitre IV : Nouveaux composés uranyle vanadates de cations divalents :**  
 **$A_4[(UO_2)_7(UO_6)(VO_2)_2O_9]$  (A = Ba, Sr)**

temps la poudre de  $Ba(UO_2)_2(VO_4)_2$ , qui s'hydrate rapidement à l'air pour donner  $Ba(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ . Dans les autres cas, la phase  $U_2V_2O_{11}$  se forme dès  $600^\circ C$  ainsi que différents uranates de cations divalents.

Après fusion, on note la formation du composé  $U_2V_2O_{11}$  pour tous les mélanges excepté le baryum, accompagné de différents uranates ainsi que d'impuretés non identifiées (annexe IV.1). Dans le cas du cuivre, on forme le vanadate d'uranyle et de cuivre  $Cu_2(UO_2)(VO_4)_2$ . Enfin, la fusion de  $Ba(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  à  $900^\circ C$  permet de recueillir des cristaux de couleur orange qui ne correspondent à aucune phase répertoriée dans la littérature.

**Tableau IV.1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de  $Ba_4U_8V_2O_{33}$ .**

<i>Formule</i>	<b><math>Ba_4U_8V_2O_{33}</math></b>		
<i>Données cristallographiques</i>	<i>Collectes d'intensités</i>		
système cristallin	Monoclinique	Température (K)	293(2)
groupe d'espace	P2/n (no.13)	Équipement	Bruker APEX
Paramètres de maille (Å)	a = 14,0664(14)	Radiation Mo(K $\alpha$ ) (Å)	0,71073
	b = 7,0313(7)	Scan mode	$\Omega$
	c = 15,5374(15)	Domaine angulaire	1,45/46,81
	$\beta = 90,05 (2)^\circ$	Espace réciproque exploré	$-28 \leq h \leq 26$
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1536,7(3)		$-11 \leq k \leq 13$
Z	2		$-28 \leq l \leq 31$
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	6,664	No. de réflexions mesurées	78894
F(000)	2540	No. de réflexions indépendantes	13065
Couleur	orange	Absorption $\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	47,695
		$R(F^2)_{int}$	0,0463
<i>Affinement</i>			
	No. de paramètres		220
	No. de contraintes		0
	Goodness of fit on F <sup>2</sup>		0,976
	R1 [I > 2 $\sigma$ (I)]		0,0294
	wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)]		0,0498
	Max, Min $\Delta\rho$ (e.Å <sup>3</sup> )		4,145/-6,510

Des cristaux exploitables ont été isolés pour une étude structurale. Une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) confirme la présence d'uranium, de vanadium et de baryum. L'analyse des données de diffraction révèle une symétrie monoclinique. La structure est résolue par méthodes directes dans le groupe d'espace P2/n. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et paramètres d'affinement sont présentées dans le tableau IV.1. Les positions atomiques et les paramètres de déplacements anisotropes sont reportés en annexe IV.2.a et IV.2.b.

## IV.2 Description structurale de $Ba_4U_8V_2O_{33}$

Le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$  contient 5 atomes d'uranium, 1 atome de vanadium, 3 atomes de baryum et 17 atomes d'oxygène indépendants. Les atomes d'uranium adoptent trois environnements différents.

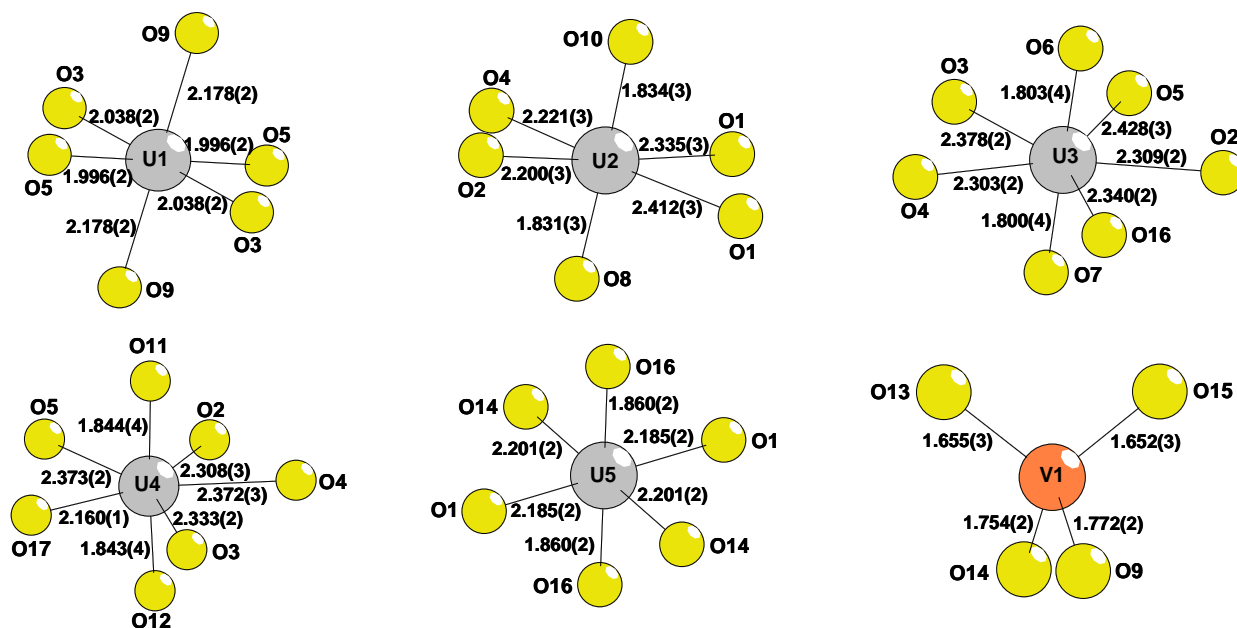
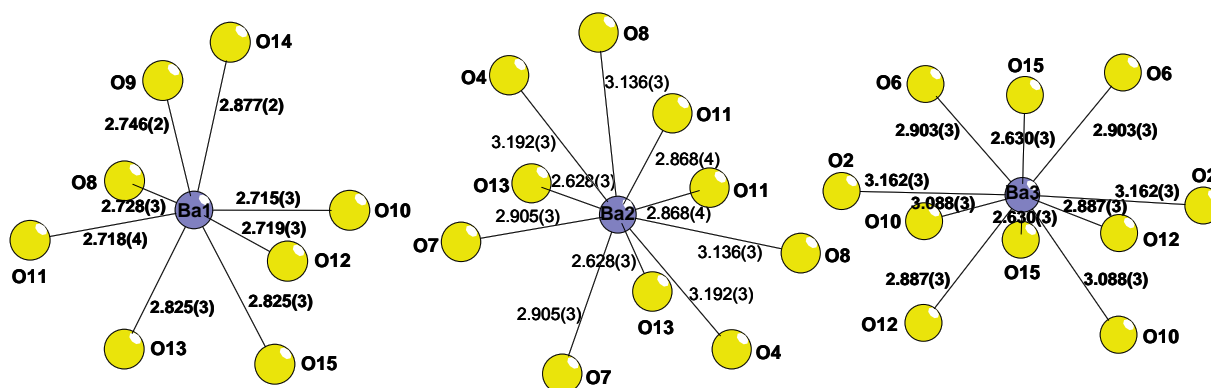


Figure IV.1 : Environnement des atomes d'uranium et de l'atome de vanadium dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$

L'uranium U(1) est en environnement octaédrique déformé  $UO_6$ . Deux atomes d'oxygène O(9) sont situés à des distances de 2,178(2) Å et la sphère de coordination de U(1) est « complétée » par quatre atomes d'oxygène dans le plan équatorial, à des distances plus courtes 1,996(2) – 2,038(2) Å (figure IV.1). Il ne s'agit donc pas d'un ion uranyle. Ce type d'environnement pour un atome d'uranium est assez rare, il a été déjà rencontré lorsque les oxygènes axiaux de la bipyramide  $(UO_2)O_4$  appartiennent à une molécule d'eau, par exemple dans  $(NH_4)_3(H_2O)_2\{[(UO_2)_{10}O_{10}(OH)][(UO_4)(H_2O)_2]\}$  avec deux liaisons U-OH<sub>2</sub> de 2,37 Å et quatre liaisons U-O équatoriales à 1,94 (2x) et 1,97 (2x) Å [LI-01] et  $[Ni(H_2O)_4]_3[U(OH,H_2O)(UO_2)_8O_{12}(OH)_3]$  avec deux liaisons U-OH<sub>2</sub> de 2,30(2) Å et quatre liaisons U-O équatoriales à 2,00(1) (2x) et 2,02(1) (2x) Å [RIV-09]. Dans notre cas, ces atomes d'oxygène n'appartiennent pas à des molécules d'eau mais à un tétraèdre  $VO_4$  avec une liaison V-O forte (valence de liaison = 1,504 u.v.) empêchant la formation d'une liaison –yl.

Les atomes d'uranium U(3) et U(4) adopte un environnement bipyramidale à base pentagonale  $(UO_2)O_5$ . Les deux atomes d'uranium U(3) et U(4) sont fortement liés à deux atomes d'oxygène pour donner des ions uranyle  $UO_2^{2+}$  quasi linéaire. Les distances U=O sont de l'ordre de 1,800(4) - 1,844(4) Å. Chaque ion uranyle est coordonné dans le plan équatorial par cinq atomes d'oxygène situés à plus longue distance (2,302(3) - 2,428(3) Å), excepté la liaison U(4)-O(17) courte pour une distance équatoriale (2,160(1) Å) (figure IV.1).

Enfin, les atomes U(2) et U(5) sont dans un environnement bipyramidal à base rectangulaire  $(UO_2)O_4$  caractérisé aussi par l'existence d'un ion uranyle, avec deux atomes d'oxygène à courtes distances (1,831(3) Å pour la liaison U(2)=O et 1,860(2) Å pour la liaison U(5)=O). Le plan équatorial de l'ion uranyle est formé de quatre atomes d'oxygène à des distances de 2,185(3) - 2,412(3) Å (figure IV.1). Les distances U-O observées sont en accord avec la littérature [BUR-05].



**Figure IV.2 : Environnement des atomes de baryum dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$**

L'atome de vanadium V(1) adopte un environnement tétraédrique  $VO_4$ . Les distances V-O sont comprises entre 1,652(3) et 1,772(3) Å. Les atomes de baryum adoptent deux environnements différents, pour Ba(1) le nombre d'atomes d'oxygène dans sa sphère de coordination est de huit alors que pour Ba(2) et Ba(3) il est de dix. Les liaisons Ba(1)-O sont homogènes et comprises entre 2,718(2) et 2,877(3) Å alors que les liaisons de Ba(2)-O et Ba(3)-O sont plus variées allant de 2,628(3) à 3,192(3) Å (figure IV.2).

Les polyèdres  $U(3)O_7$  et  $U(4)O_7$  se lient par les arêtes O(3)-O(4) et O(2)-O(5) pour former des chaînes infinies  ${}^1[UO_5]^{4-}$  parallèles à la direction [001] et  $U(4)O_7$  alternent le long des chaînes. Ces chaînes sont connectées entre elles par l'atome O(17) de l'atome d'uranium U(4) ainsi que par les octaèdres déformés  $U(1)O_6$  pour former des rubans infinis

$\infty^2[(UO_2)_4UO_{13}]^{12-}$  (figure IV.3). La liaison U(4)-O(17) est de 2,159(1) Å, une valeur faible pour une liaison U-O<sub>éq</sub> qui a généralement une valeur moyenne de 2,37(10)Å [BUR-05].

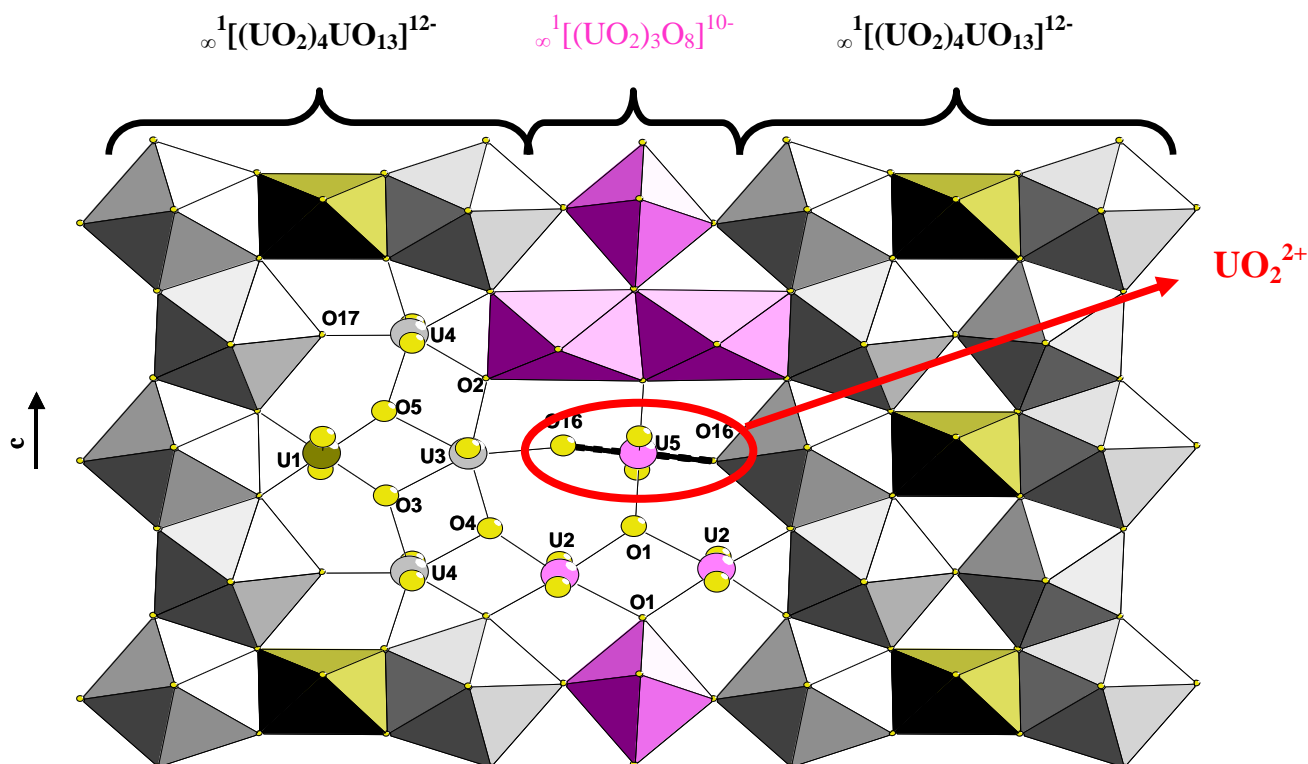


Figure IV.3 : Vue des rubans  $\infty^1[(UO_2)_4UO_{13}]^{12-}$  et  $\infty^1[(UO_2)_3O_8]^{10-}$  suivant la direction [100] connectés pour former la couche  $\infty^2[(UO_2)_7UO_{15}]^{10-}$  dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$

L'atome O(17) est placé dans une position particulière (0;½;½), la valeur du paramètre d'agitation thermique U<sub>11</sub> est élevée et certainement due à une délocalisation de O(17) sur deux positions suivant l'axe *a* ce qui pourrait expliquer cette liaison courte U(4)-O(17) (figure IV.4).

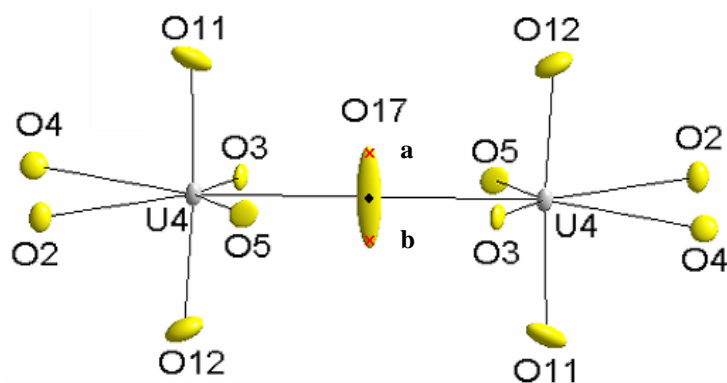
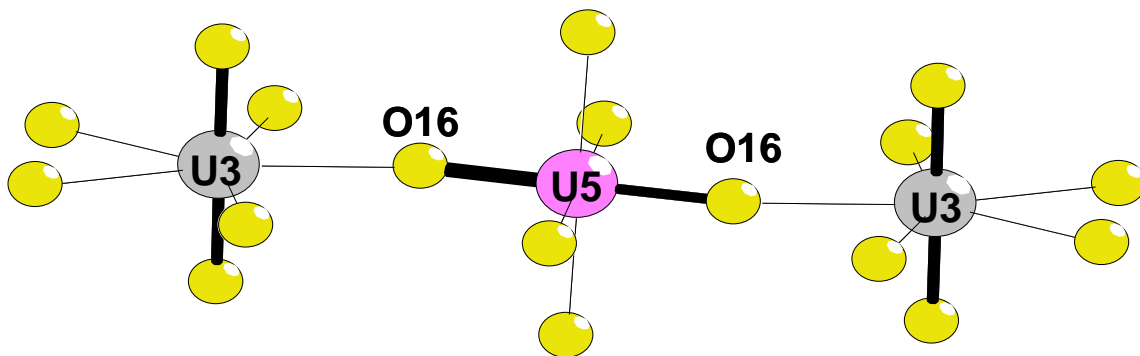


Figure IV.4 : Dimère  $[(UO_2)_2O_6]^{8-}$  dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$

Un dimère  $[(UO_2)_2O_6]^{8-}$  est formé par l'association de deux polyèdres  $U(2)O_6$  reliés par l'arête O(1)-O(1). Ces dimères sont réunis par le polyèdre d'uranium  $U(5)O_6$  pour former des rubans infinis  ${}_{\infty}^1[(UO_2)_3O_8]^{10-}$  (figure **IV.3**). L'association des deux rubans  ${}_{\infty}^1[(UO_2)_3O_8]^{10-}$  et  ${}_{\infty}^1[(UO_2)_4UO_{13}]^{12-}$  par la mise en commun, d'une part, des atomes d'oxygène O(16) et, d'autre part, des arêtes O(4)-O(2), conduit à des couches  ${}_{\infty}^2[(UO_2)_7UO_{15}]^{10-}$ .

Dans les composés en couches contenant des ions uranyles, ceux-ci sont toujours parallèles entre eux et perpendiculaires aux couches, ce qui en général, empêche la connexion dans la troisième dimension.

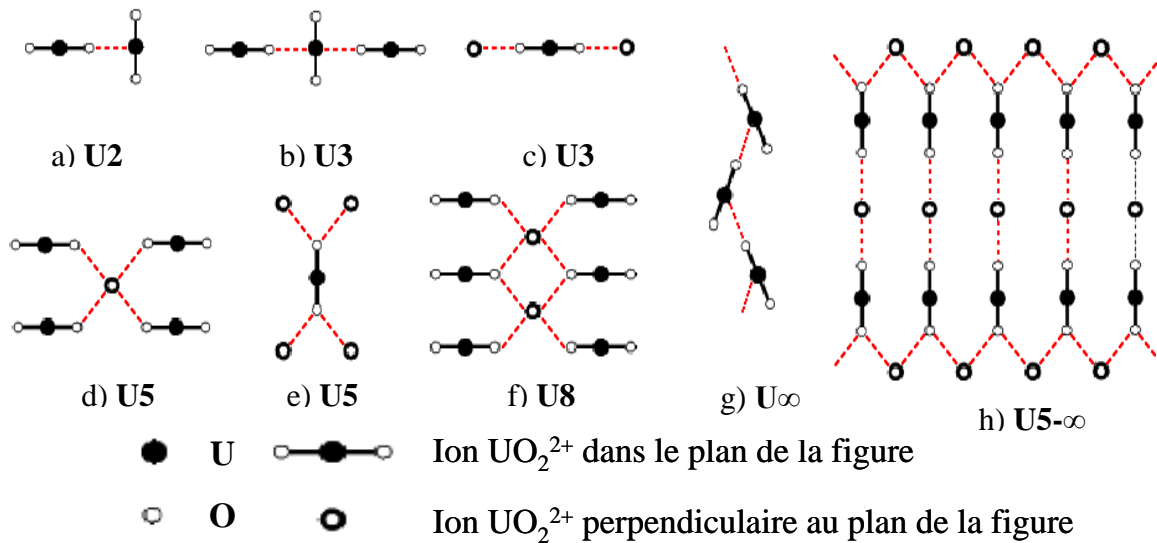
L'originalité de ce composé réside dans le fait que l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$  de l'atome d'uranium U(5) est dans le plan de la couche. Les polyèdres  $U(3)O_7$  et  $U(5)O_6$  sont reliés par interaction cation-cation (CC), c'est à dire qu'un oxygène -yl d'un ion uranyle  $U(5)O_2^{2+}$  fait partie de la coordination équatoriale d'un autre ion uranyle  $U(3)O_2^{2+}$ , pour former un trimère  $[O=U=O]-U-[O=U=O]$  (figure **IV.5**). La valence de la liaison  $U(5) = O(16)$  est de 1.513 uv est inférieure à la valeur moyenne observée dans les bipyramides à base rectangle de 1.65 uv [BUR-95]. Cette valeur permet l'établissement de la liaison  $U(3)-O(16)$  de valence de liaison 0.60 uv, valeur en accord pour les oxygènes en position équatoriale dans une bipyramide à base pentagonale.



**Figure IV.5 : Trimère des ions uranyle dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$**

Dans la littérature, de nombreux composés à base d'actinide notamment de  $NpO_2^+$  sont répertoriés et conduisent à différentes interactions CC [KRO-04]. Si on se limite au cas de l'ion  $UO_2^{2+}$  où les exemples sont plus limités, les interactions cation-cation conduisent à la formation de dimères **U2** (figure **IV.6.a**) dans les composés  $A[(UO_2)_3(HIO_6)_2(OH)O(H_2O)]$

•1,5H<sub>2</sub>O (A = Li, Cs) [SUL-04], A(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = Li, Na) [OBB-04a], A<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>O (A = Li, Na) [OBB-09], Li[(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] et Li<sub>3</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>O] [ALE-09], de trimère U<sub>3</sub> (figure IV.6.b) dans Li<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>O [OBB-04b] et Li<sub>5</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>13</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>9</sub>(As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)] [ALE-09], de pentamères U<sub>5</sub> avec deux configurations distinctes Na<sub>2</sub>Li<sub>8</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>11</sub>O<sub>12</sub>(WO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] [ALE-06] (figure IV.6.d) et dans (K,Na)Na<sub>3</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)] [KRI-08] (figure IV.6.e), d'octamères U<sub>8</sub> dans Sr<sub>5</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] [KUB-06] (figure IV.6.f), de chaînes U<sub>∞</sub> (figure IV.6.g) dans les composés UO<sub>2</sub>XO<sub>4</sub> (X= Se, Mo) [BRA-78] [SER-80] et dans UVO<sub>5</sub> [CHI-95], de rubans U<sub>5-∞</sub> dans Li<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>O<sub>10</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)] [ALE-07] (figure IV.6.h).



**Figure IV.6 : Schémas des différentes configurations des ions uranyles dans les structures des composés inorganiques (les liaisons CC sont en pointillés rouge).**

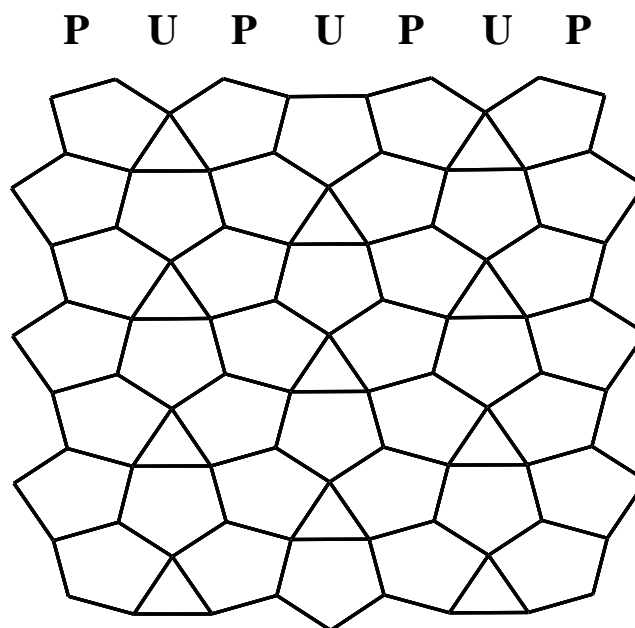
Dans les cas a) b) d) f) et g) pour un ion uranyle donné, un seul atome d'oxygène est engagé dans une liaison CC simple (c'est à dire que l'oxygène n'échange qu'une liaison U-O équatoriale avec un autre ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, il peut être qualifié de monodentate). Dans le cas d) un seul oxygène -yl est engagé mais cette fois dans une liaison CC bifide. Dans les cas e) et h) les deux oxygènes d'un ion uranyle sont engagés dans deux liaisons CC soit tous les deux bifides (cas d), soit une simple et une bifide (cas h)

Dans Ba<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(UO<sub>6</sub>)(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>], le schéma de liaison CC est original (figure IV.6.c), les deux oxygènes -yl sont impliqués dans deux liaisons CC simples conduisant à un trimère linéaire.

Une autre originalité de cette structure réside dans le fait que l'uranium est dans trois environnements différents ce qui permet d'obtenir une couche d'uranium originale dont la topologie anionique est inédite. Dans la littérature, les structures formées par des couches

d'atomes d'uranium sont nombreuses, les différentes couches sont obtenues en faisant varier la coordination et l'arrangement des polyèdres d'uranium.

Les topologies anioniques les plus simples sont déduites des composés  $\alpha$ - $U_3O_8$  et  $\beta$ - $U_3O_8$  (figure IV.7). La topologie anionique de  $\alpha$ - $U_3O_8$  est à la base des feuillets que l'on retrouve dans les structures de la protasite  $Ba(UO_2)_3O_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$  [PAG-87], richetite  $PbUO_{13} \cdot 4H_2O$  [BUR-98], becquerelite  $Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$  [PAG-87], billietite  $Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$  [PAG-87] ou encore compreignacite  $K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$  [BUR-98-b].



*Figure IV.7 : Topologie anionique de  $\alpha$ - $U_3O_8$*

En utilisant la description développée par M.L. Millers et al. à l'aide des chaînes **U** (désignant une chaîne dans laquelle les triangles pointent vers le haut du feuillet), **D** (désignant une chaîne dans laquelle les triangles pointent vers le bas du feuillet) et **P** (désignant une chaîne de pentagones) [MIL-96], la topologie anionique de  $\alpha$ - $U_3O_8$  est construite avec la répétition de la séquence **PUPU**.

La topologie anionique de  $\beta$ - $U_3O_8$  est moins commune et on la retrouve dans les composés tel que la ianthinite  $[U_2(UO_2)_4O_6(OH)_4(H_2O)_4] \cdot 5H_2O$  [BUR-97], la wyartite  $CaU(UO_2)_2(CO_3)O_4(OH) \cdot 7H_2O$  [BUR-99], la spriggite  $Pb_3(UO_2)_6O_8(OH)_2 \cdot 3H_2O$  [BRU-04] et plus récemment dans le composé  $[Ni(H_2O)_4]_3[U(OH,H_2O)(UO_2)_8O_{12}(OH)_3]$  [RIV-09] étudié au laboratoire. Cette topologie anionique exige d'utiliser la chaîne **R** (désignant une



chaîne de trapèzes) en plus des chaînes **U** et **D** pour former la séquence **URDURD** (figure IV.7).

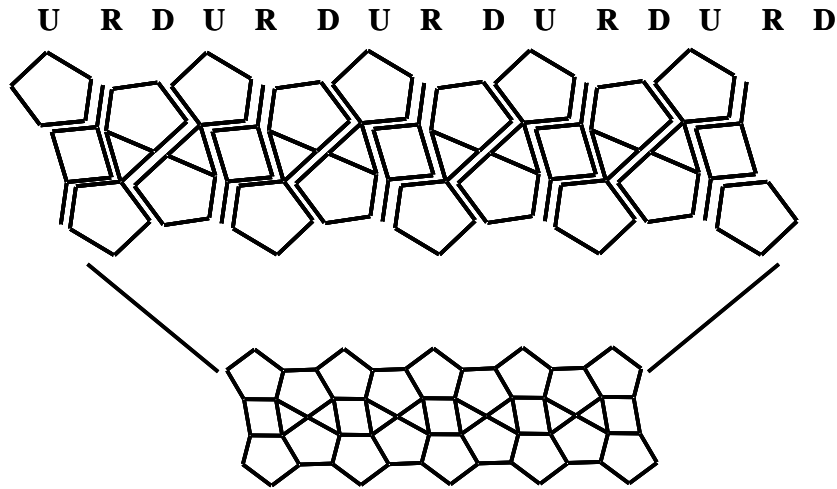
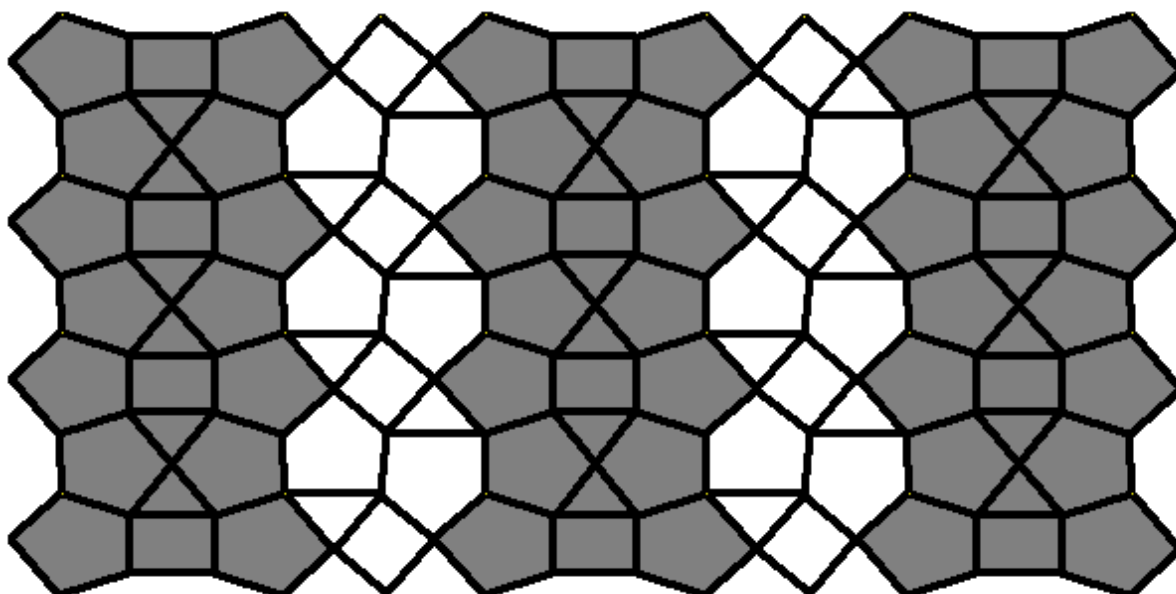


Figure IV.8 : Topologie anionique de  $\beta-U_3O_8$

La topologie de certains composés dérive des deux premières topologies. La topologie de la vandendriesscheite  $Pb(UO_2)_{10}O_6(OH)_{11} \cdot 11H_2O$  [**BUR-97-b**] découlent de la topologie  $\alpha-U_3O_8$ , la séquence consiste en une alternance de la séquence de  $\alpha-U_3O_8$  **UPUP ... DPDP ... UPUP ...**. La topologie de la wölsendorfite  $Pb_{6,16}Ba_{0,36}(UO_2)_{14}O_{19}(OH)_4 \cdot 12H_2O$  [**BUR-99**] est construite à partir des séquences des deux topologies de  $U_3O_8$  et forme la séquence **URDURDURDPDP**.





*Figure IV.9 : Genèse de la topologie anionique dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$*

Dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$ , la topologie anionique de la couche est une déclinaison de la topologie anionique de la couche  $\beta-U_3O_8$  (en gris sur la figure IV.9). En effet, dans la direction [001], la séquence de  $\beta-U_3O_8$  se répète mais elle est entrecoupée par une nouvelle séquence construite à partir de pentagones, de triangles et de carrés (en blanc sur figure IV.9), cette seconde séquence n'est pas à notre connaissance recensée dans la littérature.

Les couches infinies  ${}^2[(UO_2)_8O_{13}]^{10-}$  sont empilées dans la direction [100] et sont reliées entre elles par les tétraèdres  $VO_4$  par mise en commun des atomes d'oxygène O(9) et O(14) pour former une charpente tridimensionnelle  ${}^3[(UO_2)_8(VO_2)_2O_{13}]^{8-}$ . Il faut remarquer que les atomes d'oxygène mis en commun appartiennent aux polyèdres  $U(1)O_6$  (octaèdre) et  $U(5)O_6$  (liaison uranyle dans le plan de la couche) et qu'ils sont liés à l'uranium central à des distances voisines (2,178(2) et 2,201(2) Å respectivement). Des chaînes infinies  $U(5)-O(6)-V-O(14)-U(5)$  parallèles à l'axe a sont ainsi formées. Ces liaisons V-O fortes permettent de compléter les sommes de valence de ces atomes d'oxygène à des valeurs proches de 2 (2,197 et 2,128 u.v. respectivement pour U(9) et O(14)). Cette charpente tridimensionnelle libère des tunnels parallèles à l'axe b occupés par les atomes de baryum (figure IV.10).

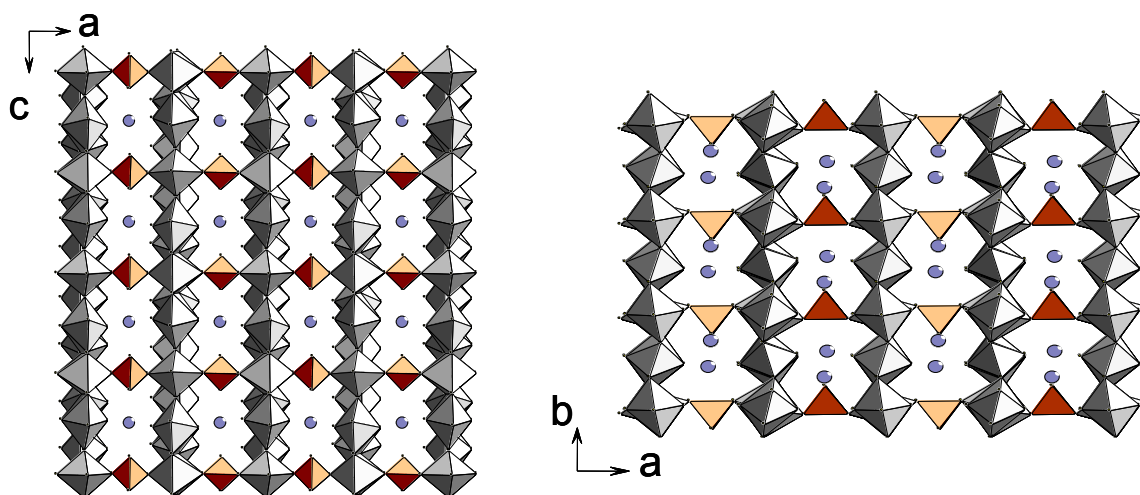


Figure IV.10 : Vue suivant la direction [010] et [001] de la structure tridimensionnelle de  $Ba_4[(UO_2)_7(UO_4)(VO_2)_4O_9]$

Les polyèdres de baryum sont reliés par les faces formées des atomes O(10), O(12) et O(15) ainsi que des atomes O(8), O(11) et O(13), formant des chaînes infinies parallèle à la direction [001], ce qui engendre l'enchaînement {Ba(3)-Ba(1)-Ba(2)-Ba(1)-Ba(3)}. Ces chaînes sont reliées entre elles par les tétraèdres de vanadium  $VO_4$  qui se lie aux arêtes O(9)-O(14) et O(13)-O(15) au polyèdre Ba(1) $O_8$  (figure IV.11)

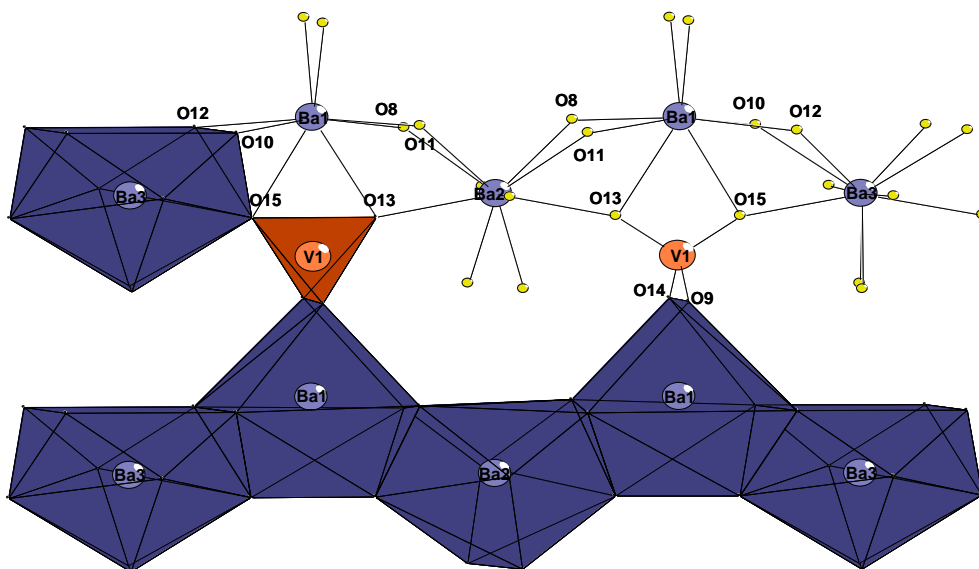


Figure IV.11 : Vue suivant la direction [100] de la couche infinie  $^2[(UO_2)_7UO_{15}]^{10-}$  (a) et position des polyèdres de baryum dans l'intercouche (b) dans le composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$

### IV.3 Synthèse des phases pulvérulentes $A_4U_8V_2O_{33}$ (A = Ba, Sr)

Afin d'effectuer différentes caractérisations physiques sur ce composé  $Ba_4U_8V_2O_{33}$ , la phase pulvérulente a été synthétisée. La synthèse a été réalisée à l'état solide en mélangeant les réactifs dans les proportions suivantes :  $BaCl_2 \cdot 2H_2O / UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / V_2O_5 = 4 / 8 / 1$ .

Les mélanges sont finement broyés dans un mortier en agate et portés à 900°C pendant douze heures. Plusieurs broyages intermédiaires et recuits sont nécessaires à l'obtention d'une phase pure. Après chaque broyage, les échantillons sont analysés par diffraction X afin de suivre l'avancement de la réaction et vérifier la pureté de la poudre. Les paramètres de maille affinés pour le composé sont très proches des valeurs obtenues par diffraction X sur monocristal et le diagramme présenté figure IV.12 atteste de la pureté de la poudre. La synthèse réalisée dans les mêmes conditions en utilisant  $SrCl_2 \cdot 2H_2O$  conduit à une poudre dont l diagramme de diffraction X peut être indicé et affiné dans une maille similaire indiquant un possible isotype et une formule  $Sr_4U_8V_2O_{33}$

Les paramètres de maille affinés ainsi que les paramètres d'affinement pour les composés  $A_4U_8V_2O_{33}$  (A = Ba, Sr) sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres affinés pour les composés  $A_4U_8V_2O_{33}$  (A = Ba, Sr)

Composé	G.S.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_{bragg}$	$R_F$	$\chi^2$
$Ba_4U_8V_2O_{33}$	P2/n	14,1058(4)	7,0225(2)	15,5312(4)	90,291(2)	10,4	14,6	10,89	2,28	2,04	1,79
$Sr_4U_8V_2O_{33}$	P2/n	13,8989(6)	6,8623(3)	15,4319(7)	91,312(4)	14,4	21,3	13,14	5,14	6,98	2,62

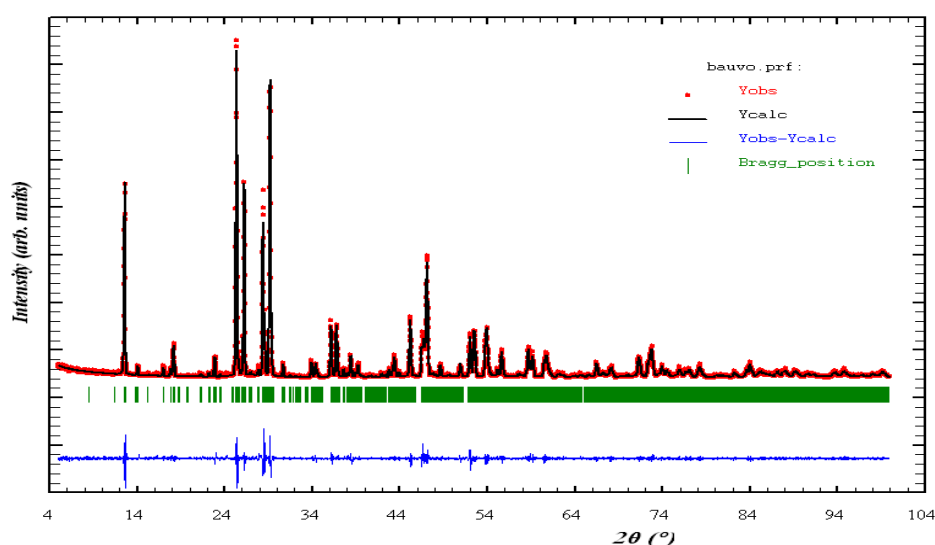


Figure IV.12 : Diagramme Rietveld issu de l'affinement des paramètres de maille de  $Ba_4U_8V_2O_{33}$

Remarque : *Essai de synthèse des phases isotypes  $A_4U_8P_2O_{33}$  (A = Ba, Sr)*

Des essais ont été réalisés afin de synthétiser les phases isotypes avec le phosphore. Pour cela, la phase a été préparée en partant d'un mélange de nitrate d'uranyle  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , de phosphate de diammonium  $(NH_4)_2HPO_4$  et de chlorures d'alcalino-terreux  $ACl_2 \cdot 2H_2O$  (A= Sr, Ba) :  $ACl_2 \cdot 2H_2O / UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / (NH_4)_2HPO_4 = 4 / 8 / 2$ . Ce mélange est broyé puis chauffé par palier de douze heures jusqu'à 900°C. Cependant, les essais de synthèse de cette phase pulvérulente de type phosphate ont échoués.

Par la suite, ces poudres ont été chauffées jusqu'à fusion puis refroidit en essayant différentes méthodes (trempe, refroidissement 1°C/min, 5°C/min et 10°C/min) afin d'obtenir des monocristaux. Mais en dépit de nombreux essais, des monocristaux de ces composés analogues avec le phosphore n'ont pu être obtenus.

#### **IV.4 Etudes de la stabilité thermique, des caractérisations spectroscopiques et électriques**

##### IV.4.a Etude de la stabilité thermique de $A_4U_8V_2O_{33}$ (A = Ba, Sr)

La stabilité thermique des composés  $A_4U_8V_2O_{33}$  (A = Ba, Sr) est étudiée par analyse thermique différentielle sous air sec de 20°C à 1200°C puis de 1200°C à 20°C avec une vitesse de 5°C/min. Lors de la montée en température, un pic endothermique est observé vers 1000°C pour les composés au strontium et au baryum et est attribué à la fusion. Lors du refroidissement, un pic exothermique de faible intensité est observé vers 990°C correspondant à la recristallisation de ce composé. L'analyse du résidu homogène orange par diffraction X sur poudre confirme la présence de la phase  $A_4U_8V_2O_{33}$ .

##### IV.4.b Etude spectroscopique de $A_4U_8V_2O_{33}$ (A = Ba, Sr)

Des mesures de spectroscopie infra rouge ont été effectuées afin de vérifier les différents modes de vibrations propres aux liaisons dans les différents polyèdres de cette structure. Les spectres infrarouges des composés  $Ba_4U_8V_2O_{33}$  et  $Sr_4U_8V_2O_{33}$  sont présentés sur la figure **IV.13**. Ces deux spectres possèdent la même allure ce qui confirme le caractère isostructural de ces deux composés. L'attribution des différentes bandes de vibration, déduites des études menées par R.L. Frost [**FRO-05**] est donnée dans le tableau **IV.3**.

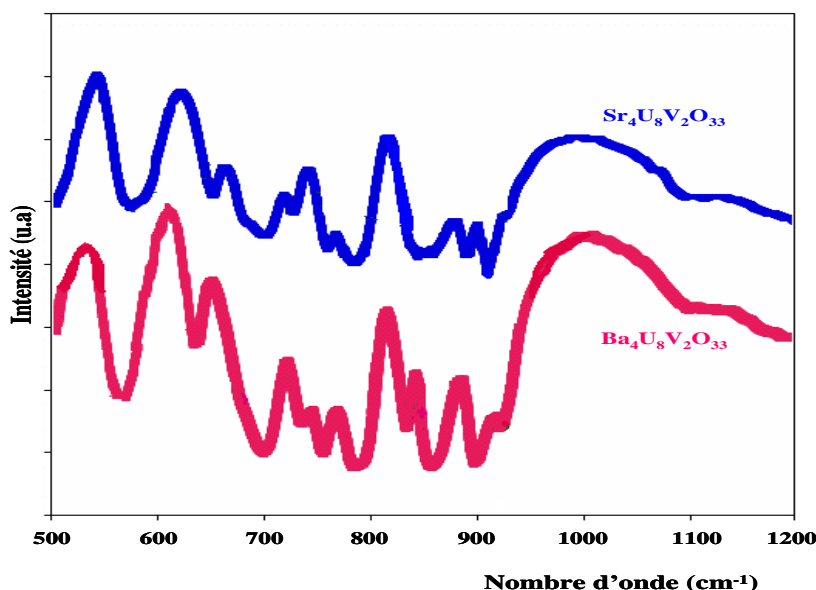


Figure IV.13 : Spectres infrarouges enregistrés pour les composés  $A_4U_8V_2O_{33}$  (A = Ba, Sr)

Ce composé est atypique puisque l'on trouve les atomes d'uranium dans différents environnements (bipyramidale à base carrée, bipyramidale à base pentagonale contenant l'ion  $UO_2^{2+}$  et octaédrique déformé contenant l'ion  $U^{6+}$ ), le vanadium lui se trouve dans un environnement tétraédrique plus classique.

Dans ce composé, on distingue premièrement quatre atomes d'uranium qui présentent des groupements uranyles  $UO_2^{2+}$  avec des distances courtes U-O différentes, le plan équatorial de chaque ion uranyle étant complété par quatre ou cinq atomes d'oxygène à plus longue distance. Les vibrations d'élongation symétrique  $\nu_1$  de l'ion uranyle correspondent aux bandes situées entre 670 et 755  $cm^{-1}$  et 678 et 757  $cm^{-1}$  respectivement pour le baryum et le strontium. Les bandes situées entre 790 et 856  $cm^{-1}$  et 787 et 854  $cm^{-1}$  sont attribuées aux élongations U-O antisymétrique  $\nu_3$  de l'ion uranyle. Les vibrations des liaisons U-O équatoriales sont localisées dans la large bande entre 559 et 632  $cm^{-1}$  pour le baryum respectivement entre 574 et 647  $cm^{-1}$  pour le strontium.

Le cinquième atome d'uranium U(1) a ses six liaisons U-O semblables, les distances sont comprises entre 1.99 et 2.17 Å et les valences de liaison sont comprises entre 0.82 et 1.16 uv. Ainsi, la bande située à 633  $cm^{-1}$  pour le baryum et respectivement 644  $cm^{-1}$  pour le strontium peuvent être attribuée aux vibrations U-O de l'atome d'uranium U(1).

Les bandes de vibration V-O du polyèdre  $VO_4$  ont été localisées entre 887 et 923  $cm^{-1}$ . Les bandes de vibration Ba-O sont situées dans les fréquences plus faibles et n'ont donc pu être observées.

**Tableau IV.3 : Bandes d'absorption infrarouge dans les composés A<sub>4</sub>U<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>33</sub> (A = Ba, Sr).**

composé	<i>Ba<sub>4</sub>U<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>33</sub></i>	<i>Sr<sub>4</sub>U<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>33</sub></i>	
<b>Bandes d'absorption en cm<sup>-1</sup></b>	ν <sub>1</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )	670-698-736-755	678-694-725-757
	ν <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )	790-833-856	787-835-854
	ν (U-O <sub>eq</sub> )	559-632	574-647
	ν (U(1)-O)	633	644
	ν (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	900-923	887-910

#### IV.4.c Mesures de conductivité électrique des composés A<sub>4</sub>U<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>33</sub> (A = Ba, Sr)

En raison du caractère tridimensionnelle de cette structure, ainsi que la localisation des cations Ba<sup>2+</sup> ou Sr<sup>2+</sup> dans les tunnels, ces composés sont susceptibles d'engendrer des propriétés de conductivité ionique par mobilité des cations alcalino-terreux dans ces tunnels. Des mesures de conductivité en fonction de la température ont ainsi été réalisées à l'aide d'un analyseur de fonctions de transfert de type Solartron 1170 en utilisant la méthode des impédances complexes.

Des pastilles de 5 mm de diamètre et d'épaisseur variable (2 - 4 mm) ont été préparées, chaque pastille est frittée à 950°C pendant une nuit, puis refroidit très lentement de façon à éviter les fissures dues au choc thermique. Ces pastilles sont ensuite recouvertes d'or afin d'assurer un bon contact électrique entre l'électrolyte et les électrodes.

Pour chacun des composés A<sub>4</sub>U<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>33</sub> (A = Ba, Sr), les mesures de conductivité électrique sont enregistrées au cours de deux cycles thermiques (montée - descente) programmés respectivement entre 200 et 800°C. La représentation du log σ en fonction de l'inverse de la température est donnée figure **IV.14**. La variation est quasi linéaire sur le domaine de température étudié et par conséquent la loi d'arrhénius **(1)** est vérifiée.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a/kT \quad (1)$$

De cette loi d'arrhénius, nous pouvons en déduire l'énergie d'activation de ces composés en utilisant la pente de la droite (-E<sub>a</sub>/kT).

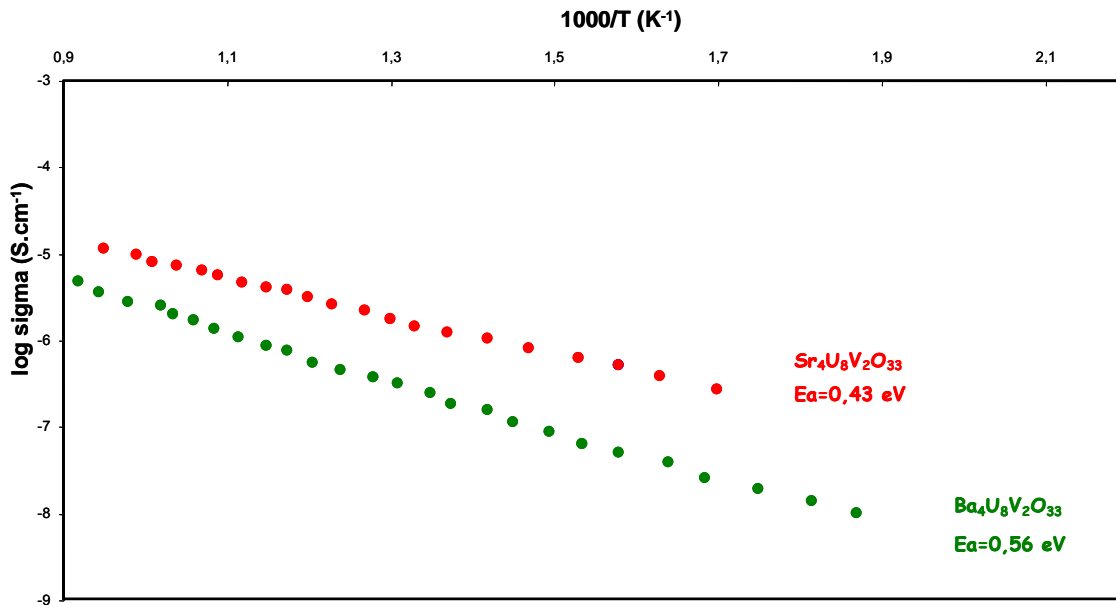


Figure IV.14 : Courbes de conductivité de  $A_4U_8V_2O_{33}$  (A = Ba, Sr)

Les valeurs des énergies d'activation sont dans la moyenne des valeurs par rapport à d'autres composés de vanadates d'uranyle à cations monovalents (tableau IV.4). Fort logiquement la conductivité des composés contenant le strontium est supérieure à celle des composés du baryum avec une énergie d'activation légèrement plus faible.

Tableau IV.4 : Energie d'activation de quelques vanadates d'uranyle

Composé	Dimensionnalité	Energie d'activation (eV)	Référence
$Li(UO_2)_4(VO_4)_3$	3D	0,27	[OBB-04-b]
$Na(UO_2)_4(VO_4)_3$	3D	0,17	[OBB-04-b]
$Li_2(UO_2)_3(VO_4)_2O$	3D	0,76	[OBB-07]
$Li_3(UO_2)_7(VO_4)_5O$	3D	0,85	[OBB-09]
$Na_3(UO_2)_7(VO_4)_5O$	3D	0,55	[OBB-09]
$Ag_3(UO_2)_7(VO_4)_5O$	3D	0,47	[OBB-09]
$Cs(UO_2)(VO_3)_3$	2D	0,12	[DUR-99]
$Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$	2D	0,71	[DIC-92]
$Cs_4(UO_2)_2(V_2O_7)O_2$	2D	0,73	[OBB-04]
$Cs_7(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl$	2D	0,83	[DUR-03]
$Ba_4U_8V_2O_{33}$	3D	0,56	Notre étude
$Sr_4U_8V_2O_{33}$	3D	0,43	Notre étude



## Conclusion

L'étude du système uranyle - vanadate avec des alcalino-terreux par synthèse solide à haute température a permis d'obtenir un nouveau composé:  $A_4[(UO_2)_7(UO_6)(VO_2)_2O_9]$  (A = Ba, Sr).

La structure de ce composé est bâtie sur une charpente tridimensionnelle formée par la succession de couches d'uranium  $\infty^2[(UO_2)_8O_{13}]^{10-}$  empilées perpendiculairement à la direction [100] et reliées entre elles par des tétraèdres  $VO_4$ . L'arrangement des polyèdres d'uranium et de vanadium libère des tunnels dans lesquels viennent se loger les cations divalents.

La couche d'uranium est particulièrement originale puisqu'elle est formée par trois environnements différents (bipyramide à base carrée, bipyramide à base pentagonale contenant l'ion  $UO_2^{2+}$  et octaédrique déformé contenant  $U^{6+}$ ). De plus, l'un des atomes d'uranium U(5) a son ion uranyle  $UO_2^{2+}$  dans le plan de la couche. Cet atome d'uranium relie les polyèdres d'uranium U(3) par interactions cation-cation formant un trimère linéaire  $[O=U=O]-U-[O=U=O]$  mis en évidence pour la première fois.

Les études thermiques ont montré que ces composés sont stables jusqu'à des températures de l'ordre de 1000°C et présentent des fusions congruentes.

**Chapitre IV : Nouveaux composés uranyle vanadates de cations divalents :**  
 **$A_4[(UO_2)_7(UO_6)(VO_2)_2O_9]$  (A = Ba, Sr)**

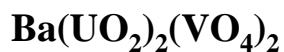
---

## Fiche résumé du chapitre IV

### Synthèse



700°C



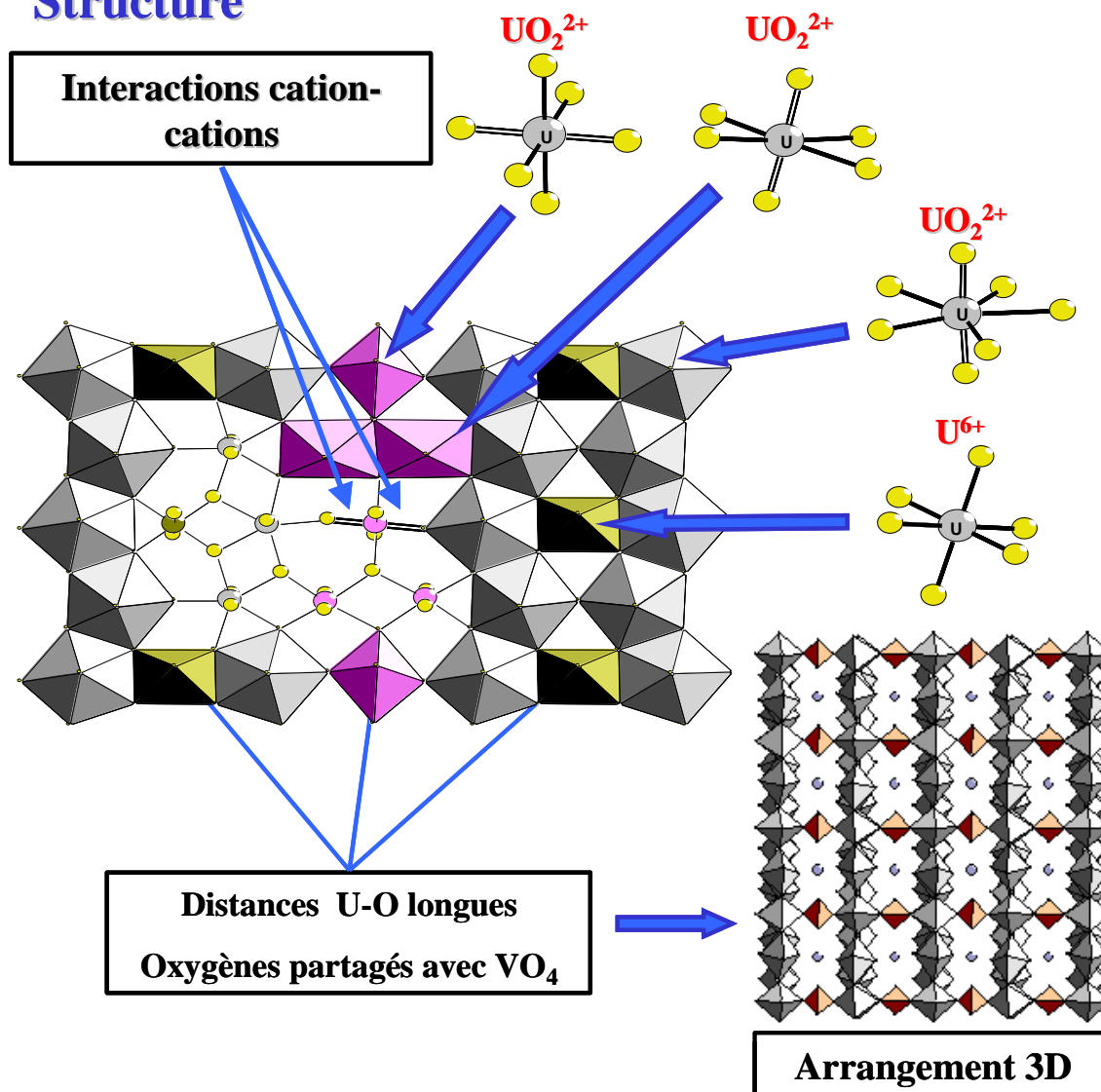
T amb, air



900°C



### Structure



---

## **2<sup>ème</sup> PARTIE**

## Chapitre V : Généralités sur la conversion oxalique et les oxalates de lanthanides

Dans le cadre des recherches menées sur les procédés de traitement-recyclage des combustibles irradiés pour les réacteurs nucléaires du futur (concepts de générations III et IV), plusieurs voies sont explorées pour transformer les actinides présents en solution à l'issue des opérations de séparation-purification en un solide permettant la fabrication de nouveaux combustibles. Selon les scénarios envisagés, les solutions contiennent différents actinides présents simultanément (U et Pu, U et AM(s), U et Pu et AM(s), AM signifie actinide mineur, c'est-à-dire Neptunium, Américium, Curium) qu'il convient donc de transformer en un solide (actuellement) oxyde contenant ces différents actinides.

Parmi les différentes voies envisagées, la co-conversion oxalique [GRA04] constitue le procédé de référence actuel de recyclage conjoint du plutonium et de l'uranium proposé par AREVA et le CEA. La première étape doit permettre de précipiter quantitativement les actinides, initialement en solution, en un oxalate mixte. Ce solide est ensuite calciné en oxyde et servira de matière première à la fabrication d'un combustible neuf (MOX). L'extension aux mélanges contenant un ou des actinides mineurs conduisant à l'élaboration de pastilles incorporant des actinides mineurs pour les combustibles ou les couvertures, est envisagée. La maîtrise de l'opération de précipitation, en présence d'actinides à des degrés d'oxydation différents, est donc particulièrement importante.

L'établissement de bases de données structurales sur des solutions solides oxalate à base d'actinides [CHA-05a,b,c, ARA-06, ARA-07, DUV-07, ARA-08, GAR-08] et l'acquisition de données thermodynamiques (solubilité [COS-09]) et de données sur la décomposition thermique [VIG-07] sont menés, depuis une dizaine d'années, au travers de collaborations entre l'UCCS, le CEA et AREVA. Ces études ont permis de montrer les potentialités de cette voie pour maîtriser la composition des oxalates mixtes et des oxydes mixtes formés et leur degré d'homogénéité et se sont révélées essentielles à la compréhension et à la maîtrise de l'ensemble du procédé.

## V.1 La précipitation oxalique et les différentes options du traitement-recyclage

### V.1.a Procédé actuel et conversion oxalique du plutonium

Le traitement du combustible irradié à l'usine de la Hague repose sur le procédé hydro métallurgique PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction). Ce procédé a été initialement développé aux Etats-Unis dans les années 1940 pour récupérer le plutonium des réacteurs conçus pour produire du plutonium à usage militaire.

Après cisaillement des crayons contenant le combustible utilisé, l'ensemble est plongé dans un bain d'acide nitrique concentré chaud pour être dissout. L'uranium et le plutonium, parmi d'autres éléments, se retrouvent en solution sous la forme d'ions  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$ .

Les éléments de gainage et autres éléments tels que les platinoïdes insolubles sont séparés par décantation ou filtration lors de l'étape de clarification de la solution.

A l'issue de ces étapes, une solution nitrique contenant l'uranium (sous forme d'ions  $\text{UO}_2^{2+}$ ), le plutonium (sous forme d'ions  $\text{Pu}^{4+}$ ), les produits de fission et les actinides mineurs est obtenue. L'uranium et le plutonium sont ensuite séparés des produits de fission et des actinides mineurs par extraction liquide-liquide avec le tributyle-phosphate (TBP). La dés-extraction du plutonium puis de l'uranium est ensuite réalisée.

La conversion constitue l'étape finale. Le plutonium (IV) est précipité sous forme d'oxalate  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  particulièrement insoluble. La calcination sous atmosphère oxydante de l'oxalate de plutonium conduit, après plusieurs étapes, à  $\text{PuO}_2$  selon un mécanisme réactionnel décrit dans la littérature [VIG-07a - VIG-07b]. L'oxalate d'uranyle étant soluble, l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  est précipité par voie peroxyde sous forme de  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui, après calcination sous air, conduit à l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Les oxydes de plutonium et d'uranium sont alors mélangés et co-broyés pour former le MOX (Mixed-Oxide  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ), qui sera, à son tour, utilisé en réacteurs comme nouveau combustible.

### V.1.b Co-conversion de l'uranium et du plutonium

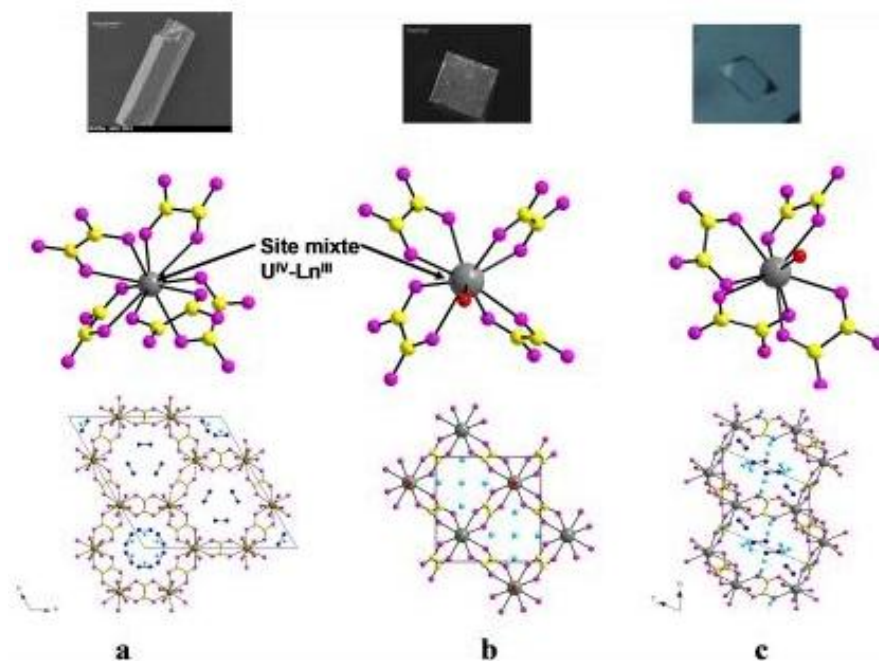
Le procédé COEX (CO-EXtraction) est l'adaptation du procédé PUREX conduisant à une extraction simultanée de l'uranium et du plutonium. Pour la co-précipitation oxalique de

l'uranium et du plutonium plusieurs voies peuvent être envisagées selon les degrés d'oxydation des deux actinides :

- (i) Oxalate mixte U(VI)/Pu(VI) : une solution solide totale peut être envisagée mais le manque de stabilité de Pu(VI) et la solubilité importante des oxalates correspondants sont des obstacles importants.
- (ii) Oxalate mixte U(IV)/Pu(IV) : les oxalates sont de même structure et une solution solide totale peut être envisagée. Des complexants forts doivent être ajoutés pour maintenir le degré d'oxydation +IV des deux éléments (qui ont tendance à se transformer en U(VI) et Pu(III)) [MES-00], de plus les ions alcalins présents en solution sont susceptibles d'entrer dans la composition de l'oxalate et de les rendre inutilisables pour la calcination en oxyde.
- (iii) Oxalate mixte U(VI)/Pu(IV) : l'utilisation des actinides à leurs degrés d'oxydation stables en milieu nitrique, U(VI) et Pu(IV), est peu favorable du fait des différences de solubilité importantes des deux oxalates et des structures différentes des deux ions qui ne permettent pas d'espérer la formation de solution solide.
- (iv) Oxalate mixte U(IV)/Pu(III) : l'utilisation des deux actinides à leurs degrés d'oxydation inférieurs est aussi *a priori* peu favorable à la formation d'une solution solide. Cependant, les travaux de thèse de B. Chapelet-Arab [CHA-05a] ont montré que de véritables solutions solides oxalate pouvaient précipiter dans ce système.

Les premières études réalisées sur des couples U(IV)/Ln(III) ont permis, en utilisant la croissance cristalline par la méthode des gels, d'identifier, grâce à des études structurales par diffraction X sur monocristal, trois séries d'oxalates mixtes, une famille hexagonale ou pseudo-hexagonale  $M_{2+x}U_{2-x}Ln_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$ , une famille quadratique et une famille triclinique de même formule générale  $M_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot nH_2O$  ( $M = Na^+, N_2H_5^+, NH_4^+, H_3O^+$ ;  $Ln = Ce, Nd, Sm, Gd$ ) (figure V.1). Les séries hexagonale et quadratique ont également été identifiées pour différents couples An(IV)/An(III) [CHA-07a - CHA-07b].

Dans le cas de la co-conversion uranium-plutonium la solution solide d'intérêt est un oxalate mixte de formule  $M_{2+x}(U(IV)_{2-x}Pu(III)_x)(C_2O_4)_5$  ( $M = NH_4^+, N_2H_5^+$ ) [CHA-08]. Le produit final de la décomposition thermique est un oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>.



**Figure V.1 : Trois séries d'oxalates mixtes  $U(IV)/Ln(III)$  : hexagonale (a), quadratique (b), triclinique (c).**

#### V.1.c Cycles avancés avec recyclage des actinides mineurs

Les réacteurs du futur, développés dans le cadre de génération IV, devront permettre de co-gérer l'uranium et le plutonium mais également les actinides mineurs que sont l'américium, le curium et le neptunium afin d'exploiter au mieux le potentiel énergétique de ces actinides et de minimiser la radiotoxicité des déchets ultimes ; ces nécessités sont inscrites dans la loi de 2006 relative à la gestion des matières nucléaires et des déchets ultimes. Quel que soit le scénario envisagé, séparation poussée (procédé SEPOU (SÉparation POUssée)) de chacun des actinides afin d'élaborer ensuite les cibles de transmutation (recyclage hétérogène), extraction groupée des actinides par extraction liquide-liquide, procédé GANEX (Group ActiNide EXtraction) (recyclage homogène), la co-précipitation oxalique semble susceptible d'être utilisée, des solutions solides hexagonales, voire quadratiques, sont susceptibles de se former, quelles que soient les combinaisons d'actinides envisagées, ces solutions solides conduisant, après décomposition thermique, aux oxydes  $(U(Pu)AM)O_2$ .

Les actinides, du fait de leur radiotoxicité, présentent des contraintes fortes de manipulation : ils sont donc simulés par les lanthanides en premier lieu. Le paragraphe suivant est consacré aux analogies existant entre la série des actinides et celle des lanthanides.



## V.2 Les lanthanides et les actinides : propriétés fondamentales.

Les lanthanides et les actinides sont deux séries d'éléments occupant une place particulière au sein de la classification périodique de Mendeleev. Les premiers lanthanides ont été découverts au 19<sup>ème</sup> siècle par J. Berzélius et W. Hisinger sous la forme d'un minerai appelé cériite. Les actinides ont été mis en évidence au 20<sup>ème</sup> siècle, à l'exception de l'uranium et du thorium, mis en évidence respectivement au début du 18<sup>ème</sup> et 19<sup>ème</sup> siècle. Par la suite, ces éléments furent classés en familles notamment au travers des études réalisées par Seaborg qui résument leurs propriétés chimiques et montrent des analogies entre ces deux groupes d'éléments [SEA-93].

Les lanthanides ainsi que le lanthane ( $Z = 59$ ), l'yttrium ( $Z = 39$ ) et le scandium ( $Z = 21$ ) sont communément appelés « Terre rares » [COT-88] et sont des éléments très répandus dans la croûte terrestre contrairement à leur dénomination. Au sens strict, le lanthane n'est pas un lanthanide mais est souvent considéré comme tel. Leur concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016 %, le lanthane (35 ppm), le cérium (66 ppm) et le néodyme (41 ppm) sont plus abondantes que le plomb (13 ppm) par exemple.

Il existe une relative analogie entre la chimie des lanthanides et celle des actinides et plus particulièrement lorsque l'on considère le degré d'oxydation III de ces éléments [GSC-94]. Ainsi les lanthanides (III) sont souvent utilisés comme simulants non radioactifs des actinides (III).

### V.2.a Configuration électronique et états d'oxydation.

La connaissance de la structure électronique d'un élément et de ses formes ioniques est fondamentale pour la compréhension de ses propriétés chimiques et physiques. Ainsi les lanthanides et les actinides sont souvent appelés « éléments f » et présentent comme particularité de remplir respectivement les sous-couches 4f et 5f avant les sous-couches 5d et 6d respectivement.

Les électrons 4f sont situés dans une couche interne, si bien qu'ils ne participent pratiquement pas aux liaisons chimiques. Les lanthanides présentent donc des propriétés physico-chimiques très proches les uns des autres.

Pour la série des actinides, le remplissage est similaire de l'actinium au nobélium mais le faible écart énergétique entre les deux sous-couches 5f et 6d par rapport à celui pour les lanthanides 4f et 5d, rend le remplissage moins progressif [SEA-93] (tableau V.1).

Tableau V.1 : Structure électronique et états d'oxydation des lanthanides et actinides

Lanthanides (Z)	Configuration électronique	Etats d'oxydation	Actinides (Z)	Configuration électronique	Etats d'oxydation
La (57)	{Xe} 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3	Ac (89)	{Rn} 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	3
Ce (58)	{Xe} 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>	3-4	Th (90)	{Rn} 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>0</sup>	2-3-4
Pr (59)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	3-4	Pa (91)	{Rn} 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>2</sup>	3-4-5
Nd (60)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	2-3-4	U (92)	{Rn} 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>3</sup>	3-4-5-6
Pm (61)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	2-3	Np (93)	{Rn} 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup>	3-4-5-6-7
Sm (62)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	2-3	Pu (94)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup>	3-4-5-6-7
Eu (63)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	2-3	Am (95)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>	2-3-4-5-6
Gd (64)	{Xe} 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	3	Cm (96)	{Rn} 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>	3-4-5-6
Tb (65)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	3-4	Bk (97)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup>	3-4
Dy (66)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	2-3-4	Cf (98)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>10</sup>	2-3-4
Ho (67)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	2-3	Es (99)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup>	2-3-4
Er (68)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	3	Fm (100)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup>	2-3
Tm (69)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	2-3	Md (101)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup>	2-3
Yb (70)	{Xe} 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	2-3	No (102)	{Rn} 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>	2-3
Lu (71)	{Xe} 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	3	Lr (103)	{Rn} 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>	3

Le degré d'oxydation +III prédomine pour toute la série des lanthanides et à partir de l'américium pour les actinides (excepté pour le nobélium No). En effet, les électrons 4f des lanthanides étant des électrons de coeur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons 6s et 5d. En revanche, dans le cas des actinides la situation est plus complexe en raison de la proximité des niveaux électroniques 7s, 6d et 5f entraînant un plus grand nombre de degrés d'oxydation accessibles pour cette famille. L'état d'oxydation +III pour les actinides résulte de la perte de deux électrons externes 7s et d'un électron 6d. Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II et +IV. Il en est de même de certains actinides qui peuvent également présenter les degrés d'oxydation +V et +VI participant le plus souvent à la formation d'ions – yl tels que l'ion neptunyle  $\text{NpO}_2^+$  et l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . L'extrême similitude des propriétés chimiques de ces deux familles est en partie due à l'existence commune de l'état trivalent pour ces ions.

V.2.b Propriétés des ions lanthanides Ln<sup>3+</sup>

Dans le contexte de cette étude, seul le degré d'oxydation +III des lanthanides sera considéré. Les rayons ioniques pour les différents nombres de coordination sont regroupés dans le tableau V.2 [SHA-76], [CHO-94].

Tableau V.2 : Rayons ioniques (en Å) des ions lanthanides (III) et actinides (III-IV) pour différents nombres de coordination [SHA-76]

Ln	Ln(III)						An	An(III)		An(IV)	
	CN=6	CN=7	CN=8	CN=9	CN=10	CN=12		CN=6	CN=8	CN=6	CN=8
La	1,032	1,1	1,16	1,216	1,27	1,36	Ac	1,12	1,26		
Ce	1,01	1,07	1,143	1,196	1,25	1,34	Th			0,94	1,05
Pr	0,99	1,02	1,126	1,179			Pa	1,05	1,2	0,9	1,01
Nd	0,983	1,01	1,109	1,163		1,27	U	1,028	1,16	0,89	1
Pm	0,97	1	1,093	1,144			Np	1,011	1,141	0,87	0,98
Sm	0,958	0,98	1,079	1,132		1,24	Pu	0,995	1,123	0,86	0,96
Eu	0,947	0,97	1,066	1,12			Am	0,98	1,106	0,85	0,95
Gd	0,938	0,945	1,053	1,107			Cm	0,97	1,094	0,841	0,942
Tb	0,923	0,925	1,04	1,095			Bk	0,955	1,077	0,83	0,93
Dy	0,912		1,027	1,083			Cf	0,945	1,066	0,821	0,92
Ho	0,901		1,015	1,072	1,12		Es	0,934	1,053		
Er	0,89		1,004	1,062			Fm	0,922	1,04		
Tm	0,88		0,994	1,052			Md	0,912	1,028		
Yb	0,868		0,985	1,042			No	0,902	1,017		
Lu	0,861		0,977	1,032			Lr	0,896	1,01		

L'interaction métal-ligand, possédant un caractère non directionnel, se traduit par des nombres de coordination et des géométries associées très variables. La stéréochimie des complexes est donc dictée essentiellement par les répulsions stériques et électrostatiques des ligands [CHO-84]. De ce fait, ces ions s'accroissent d'un grand nombre de ligands de façon à satisfaire leur demande électronique [SHA-76]. La variété de ligands, monodentate, multidentate, conditionne une coordination particulière autour de l'ion.

La contraction du rayon ionique avec l'augmentation du numéro atomique est une caractéristique commune aux deux séries 4f et 5f. Cette contraction monotone, [QUA-02] [PIT-79] du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales

5s, 5p et 6s, 6p vers le coeur. Au fur et à mesure que la charge du noyau augmente, celui-ci attire plus fortement les électrons, entraînant une contraction globale du nuage électronique.

De plus, les rayons ioniques de certains ions  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{An}^{3+}$ , notamment  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Am}^{3+}$  ou enfin  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Cm}^{3+}$ , permettent de considérer les lanthanides (III) comme de bons simulants des actinides (III).

### V.3 L'acide oxalique.

L'acide oxalique ou acide éthanedioïque fait partie de la famille des diacides carboxyliques. La structure de l'acide oxalique dihydraté  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal par Semmingsen en 1977 (figure V.2) [SEM-77]. Il s'agit d'un des acides organiques les plus forts ( $\text{pK}_{\text{a}1}(25^\circ\text{C}) = 1,23$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2}(25^\circ\text{C}) = 4,19$ ), dont les complexes ont été largement étudiés.

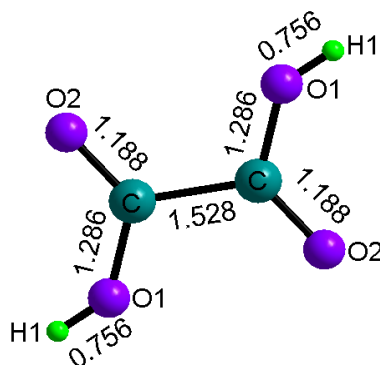


Figure V.2 : Structure de l'acide oxalique

L'acide oxalique peut provenir de la décomposition de différents autres composés organiques, notamment des acides humiques présents dans les sols. L'acide ascorbique, l'acide oxamique, l'acide téréphtalique ou encore la 2-amino-3-hydroxypyridine (figure V.3) ont également été utilisés comme précurseurs d'oxalate.

Par exemple, l'oxalate de cadmium  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été obtenu par réaction de l'acide ascorbique avec  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdSO}_4$  ou  $\text{CdCl}_2$  [ORI-02]. De même, la synthèse de l'oxalate de gadolinium de formule  $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été réalisée à partir d'un mélange d'acide ascorbique et d'une solution de nitrate de gadolinium [UNA-97]. La réaction a été conduite à température ambiante. Une analyse par spectroscopie IR a révélé l'existence d'un intermédiaire métal-ascorbate qui se décompose ensuite lentement pour donner l'oxalate.

Le composé  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ , forme similaire de celle mise en évidence par W. Ollendorf [OLL-69], a pu être préparé à partir d'un gel contenant de l'acide oxamique qui, par hydrolyse, conduit à l'acide oxalique [MIC-88]. Le même composé est obtenu en partant de 2-amino-3-hydroxypyridine. Il s'agit d'un précurseur exotique dont la réaction de transformation en acide oxalique est complexe. En présence d'acide nitrique, cette molécule est instable, elle subit une nitration et une oxydation. Un des produits issus de cette décomposition est l'acide oxalique [PAL-01].

Le composé  $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  a été obtenu à partir d'un mélange de nitrate de lanthane, d'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique et de potasse. Le mélange est maintenu à  $180^\circ\text{C}$  par voie hydrothermale pendant trois jours. L'acide oxalique est obtenu par décarboxylation de l'acide téréphtalique suivis d'une réduction par l'intermédiaire des ions lanthanide  $\text{Ln}^{3+}$  [MOH-09].

Récemment, la famille de composés  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Yb}$ ) a été obtenue par réaction à basse température entre le diméthylxalate et des chlorures de lanthanide dans un mélange benzène/eau [KUS-10], l'acide oxalique se formant par hydrolyse du diméthylxalate.

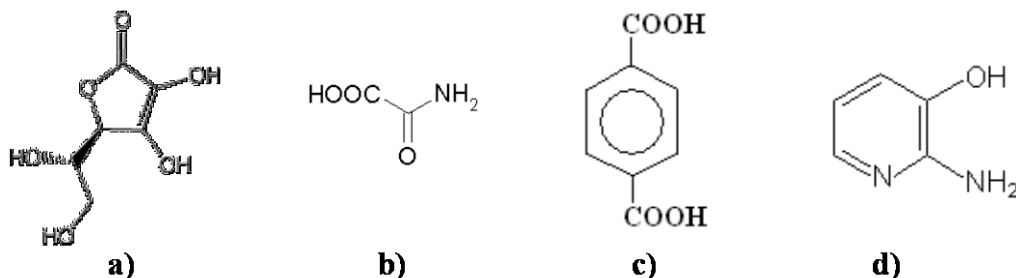


Figure V.3 : Représentation de l'acide ascorbique (a), l'acide oxamique (b), l'acide téréphtalique (c) et la 2-amino-3-hydroxypyridine (d).

#### V.4 Les oxalates de lanthanides

Les oxalates de lanthanides (III) présentent une grande variété structurale liée, d'une part, aux différents modes de coordination de l'ion oxalate qui peut se comporter comme monodentate, bis-monodentate, bidentate, bis-bidentate, mono-bidentate ou  $\mu$ -bidentate (figure V.4) et, d'autre part, à la possibilité pour le lanthanide d'adopter une coordination de 8, 9 ou 10 atomes d'oxygène.

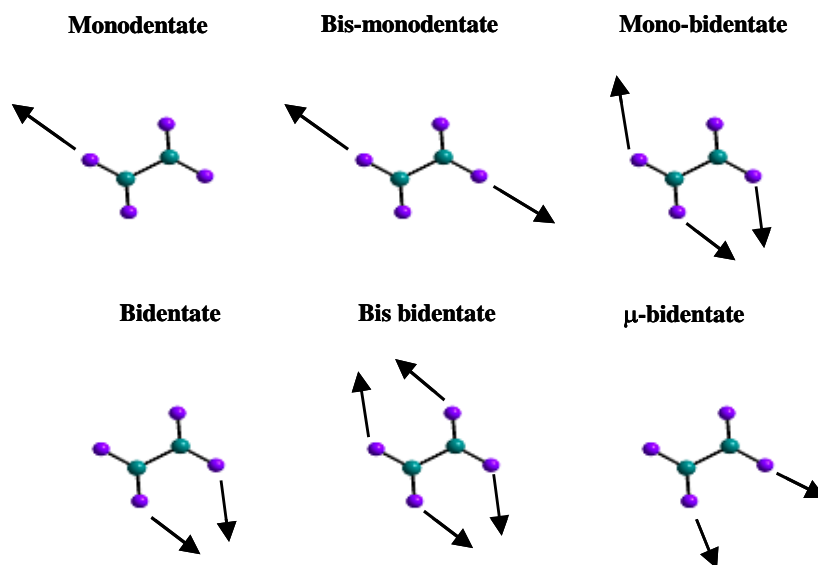


Figure V.4 : Modes de coordination de l'ion oxalate

La bibliographie des oxalates étant très dense, nous nous focaliserons uniquement sur les oxalates de lanthanides dans lesquels les atomes de lanthanides sont coordonnés par les ions oxalate et les molécules d'eau. Nous allons décrire rapidement les différentes structures en les classant selon le nombre de coordination de l'atome de lanthanide. Par la suite, pour des raisons de clarté, les cations monovalents et les molécules d'eau non liées au squelette de la structure seront volontairement omis.

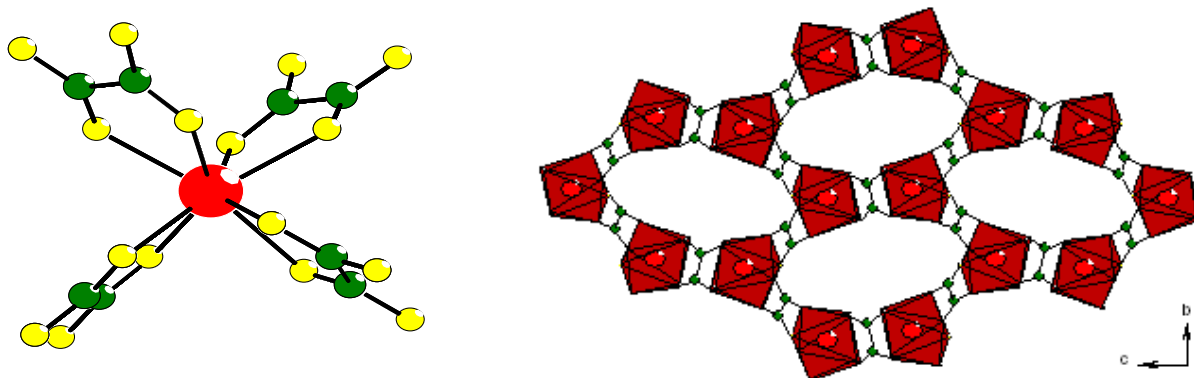
#### V.4.a Coordination huit

Les composés où l'atome de lanthanide est en coordination huit sont peu fréquents. En effet, seuls deux oxalates de lanthanide avec ce nombre de coordination ont été rapportés à ce jour,  $(C_5N_2H_{12})[Y(C_2O_4)_2]$  [VAI-01] et  $(C_3N_2H_{12})[Yb(C_2O_4)_2]_2 \cdot 5H_2O$  [MOH-06]. L'environnement du lanthanide est constitué de huit atomes d'oxygène, provenant de quatre groupements oxalate, et formant un antiprisme à base carrée déformé. Les polyèdres  $LnO_8$  sont reliés par les ions oxalate qui sont bis-bidentates pour donner des structures tridimensionnelles, de section elliptique (figure V.5).

#### V.4.b Coordination neuf

Dans les oxalates, les ions lanthanides adoptent principalement la coordination neuf. Les structures ainsi formées sont très variées puisque les environnements que peuvent prendre

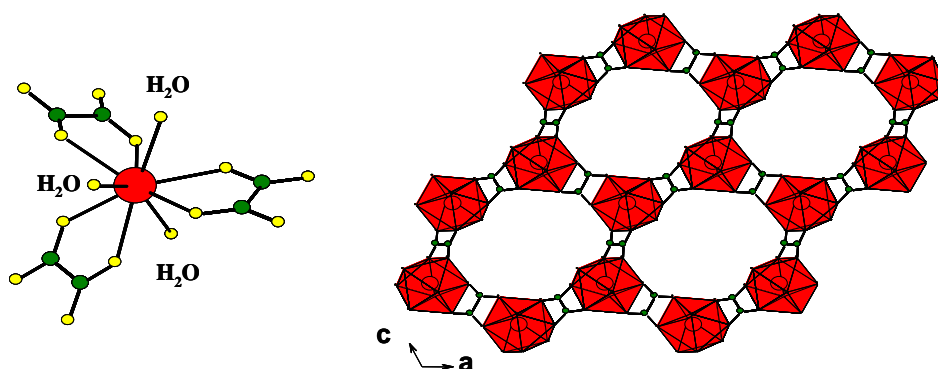
le lanthanide sont de quatre. De plus, la position relative des groupements oxalates et des molécules d'eau pour un même environnement diffère dans certains cas ce qui génère des structures de dimensionnalités différentes.



*Figure V.5 : Environnement de l'atome de lanthanide et arrangement structural des oxalates de lanthanide en coordination huit.*

*V.4.b.1 Le lanthanide est entouré de trois groupements oxalate et de trois molécules d'eau*

Cet environnement est commun à de nombreux composés d'oxalates simples  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ,  $n = 7$  [OLL-69, MIC-88, PAL-01],  $\text{Ln} = \text{Eu-Dy}$ ,  $n = 0$  [TRO-97] et  $\text{Ln} = \text{Er}$ ,  $n = 4$  [KAL-03]. Le lanthanide est entouré de trois groupements oxalate bis-bidentates et de trois molécules d'eau, deux molécules d'eau sont situées au-dessus du plan formé par les trois oxalates et une troisième molécule d'eau en dessous de ce plan. La connexion des polyèdres  $\text{LnO}_9$  par les ligands oxalate forme des cycles hexagonaux aboutissant à la formation de feuilletés parallèles au plan (010), de structure « nid d'abeille » (figure V.6).



*Figure V.6 : Environnement de l'atome de lanthanide  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_6$  et arrangement structural.*

V.4.b.2 Le lanthanide est entouré de quatre groupements oxalate et d'une molécule d'eau

Dans le composé  $K_3[Ln(H_2O)](C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$  pour  $Ln = Nd, Sm-Tb$  [KAH-84], des chaînes sont formées dans la direction [010] par l'alternance de polyèdres de lanthanide et d'oxalates bis-bidentates (figure V.7.a). L'environnement du lanthanide est complété par deux oxalates non pontant et une molécule d'eau. Ce composé est le seul oxalate de lanthanide monodimensionnel répertorié à ce jour.

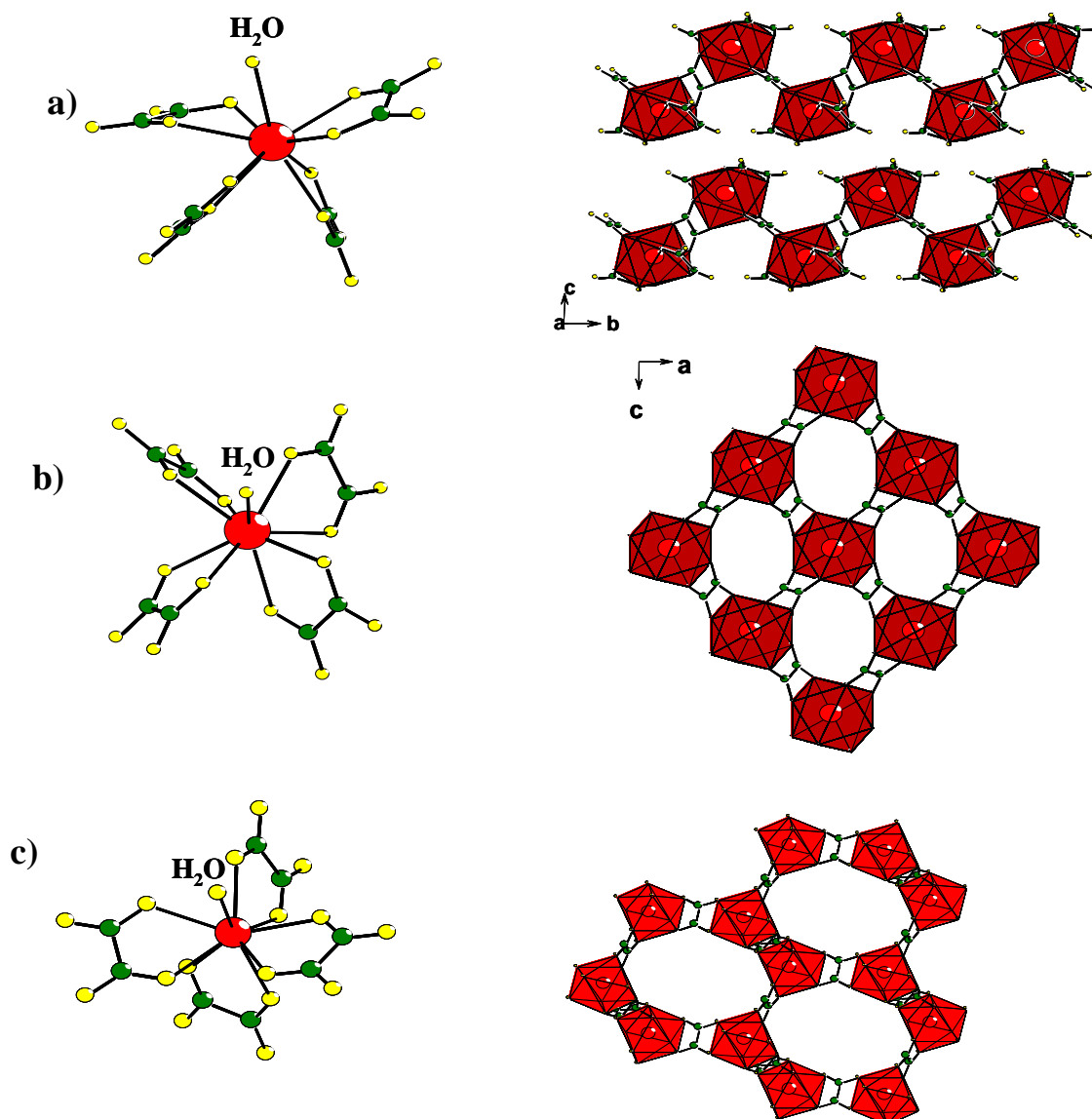


Figure V.7 : Environnement de l'atome de lanthanide et arrangement structural dans (a)  $K_3[Ln(H_2O)](C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$  pour  $Ln = Nd, Sm-Tb$  [KAH-84], (b)  $(NH_4)[Gd(H_2O)](C_2O_4)_2$  [TRO-01] et (c)  $(N_2H_5)[Nd(H_2O)](C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$  [CHA-05].



Les composés  $(\text{NH}_4)[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})](\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [**TRO-01**],  $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{La}(\text{H}_2\text{O})](\text{C}_2\text{O}_4)_2$  et  $(\text{CN}_3\text{H}_6)(\text{NH}_4)[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$  [**FOU-02**] présentent également ce type d'environnement. Le lanthanide est entouré de quatre groupements oxalates bis-bidentates et d'une molécule d'eau mais la géométrie de coordination des lanthanides est différente (figure V.7.b). En effet, les quatre ponts oxalates sont connectés dans un plan formé par les atomes de lanthanide constituant des feuillets résultant de l'assemblage de cycles à quatre chaînons, la liaison Ln-OH<sub>2</sub> est quasi perpendiculaire au plan des atomes de lanthanide.

Dans les composés  $(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [**CHA-05**] et  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [**MOH-06**], l'environnement précédent est également rencontré. Cette fois les oxalates sont pontant hors du plan ce qui génère une charpente tridimensionnelle (figure V.7.c).

#### V.4.b.3 Le lanthanide est entouré de cinq groupements oxalates

Le lanthanide peut également être coordonné par cinq groupements oxalates en remplaçant l'oxygène de la molécule d'eau du polyèdre  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_8$  par un oxygène d'un oxalate d'une autre couche (figure V.8). Le cinquième oxalate permet ainsi une connexion entre deux feuillets simple et conduit à la formation d'un feuillet double. Ce type d'environnement existe dans le composé  $(\text{NH}_4)\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [**TRO-01**].

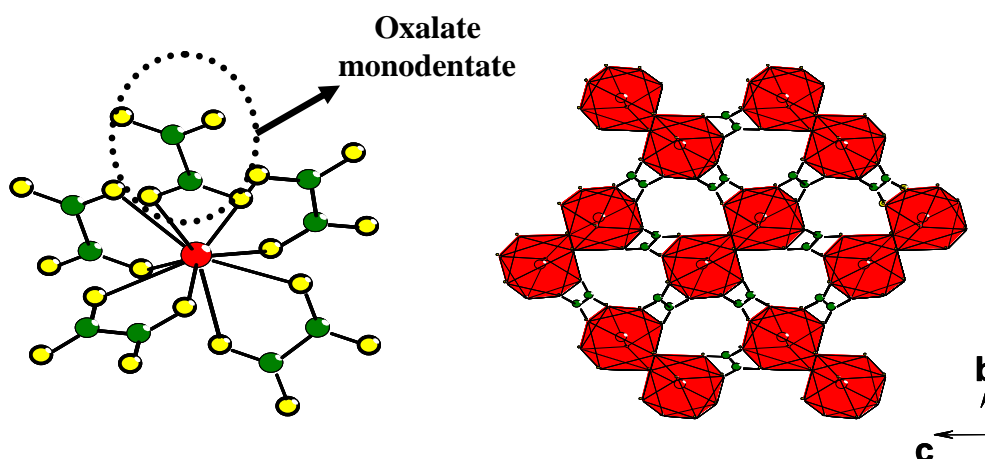


Figure V.8 : Environnement de l'atome de lanthanide et arrangement structural dans  $(\text{NH}_4)\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [**TRO-01**]

*V.3.b.4 Le lanthanide est entouré de cinq groupements oxalates et d'une molécule d'eau*

Dans les composés  $M[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ) [ROM-95], l'environnement du cérium est formé d'une molécule d'eau et de cinq ligands oxalates, trois bis-bidentates et deux monodentates. La connexion des polyèdres de cérium par les deux types d'oxalate conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel.

V.4.c Coordination dix

Pour cette coordination, deux situations différentes sont trouvées.

*V.4.c.1 Le lanthanide est entouré de cinq groupements oxalates*

Cet environnement de l'atome de lanthanide se retrouve dans l'oxalate de lanthane et de 1.3-diaminopropane  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{12})_2[\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [MOH-06]. Dans ce composé, le lanthane adopte un environnement antiprisme à base carré bi-capé et entouré de cinq ligands oxalate bis-bidentates (figure V.9.a). Les polyèdres de lanthane  $\text{LaO}_{10}$  sont connectés par les ligands oxalate formant des cycles hexagonaux dont l'assemblage aboutit à la construction d'un squelette tridimensionnel de type « nid d'abeille ».

*V.4.c.2 Le lanthanide est entouré de quatre groupements oxalates et deux molécules d'eau*

Les oxalates doubles d'ions monovalents et de lanthane  $M[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ) [MOH-06] présentent le second type d'environnement. Dans ce second cas, l'atome de lanthane est entouré de quatre groupements oxalate bis-bidentates et de deux molécules d'eau (figure V.11.b). Les polyèdres sont connectés via les ligands oxalate pour former des feuillets construits sur l'assemblage de cycles à quatre chaînons.

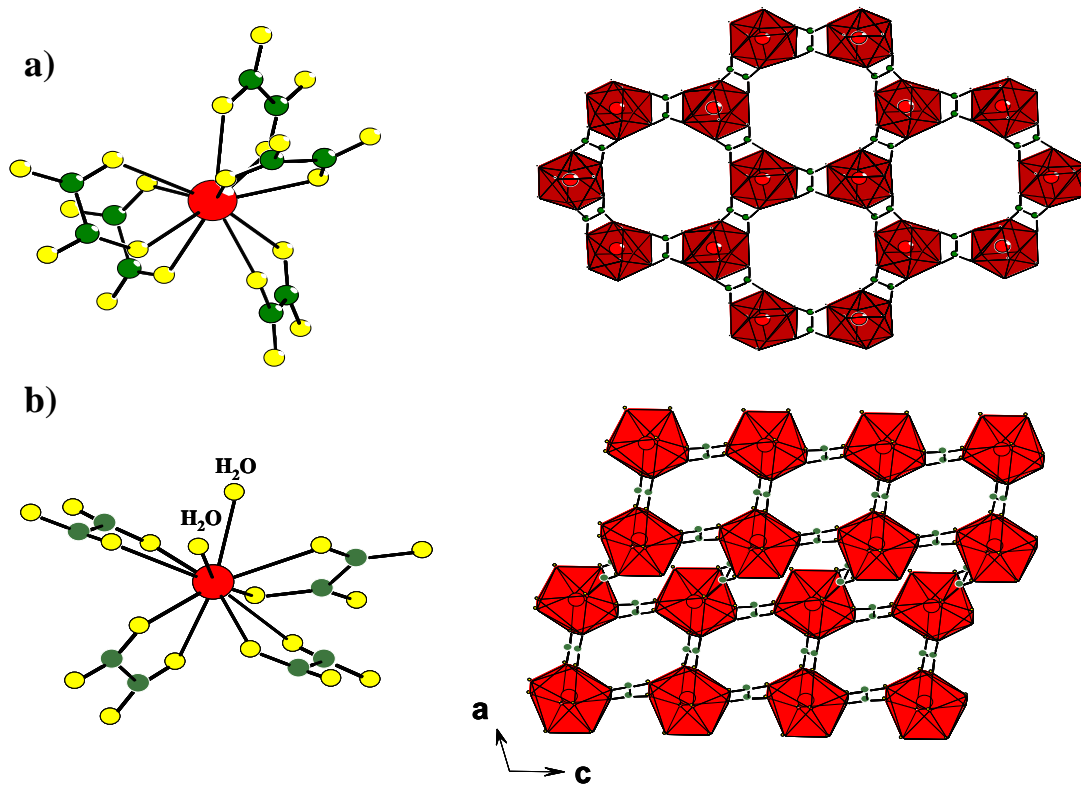
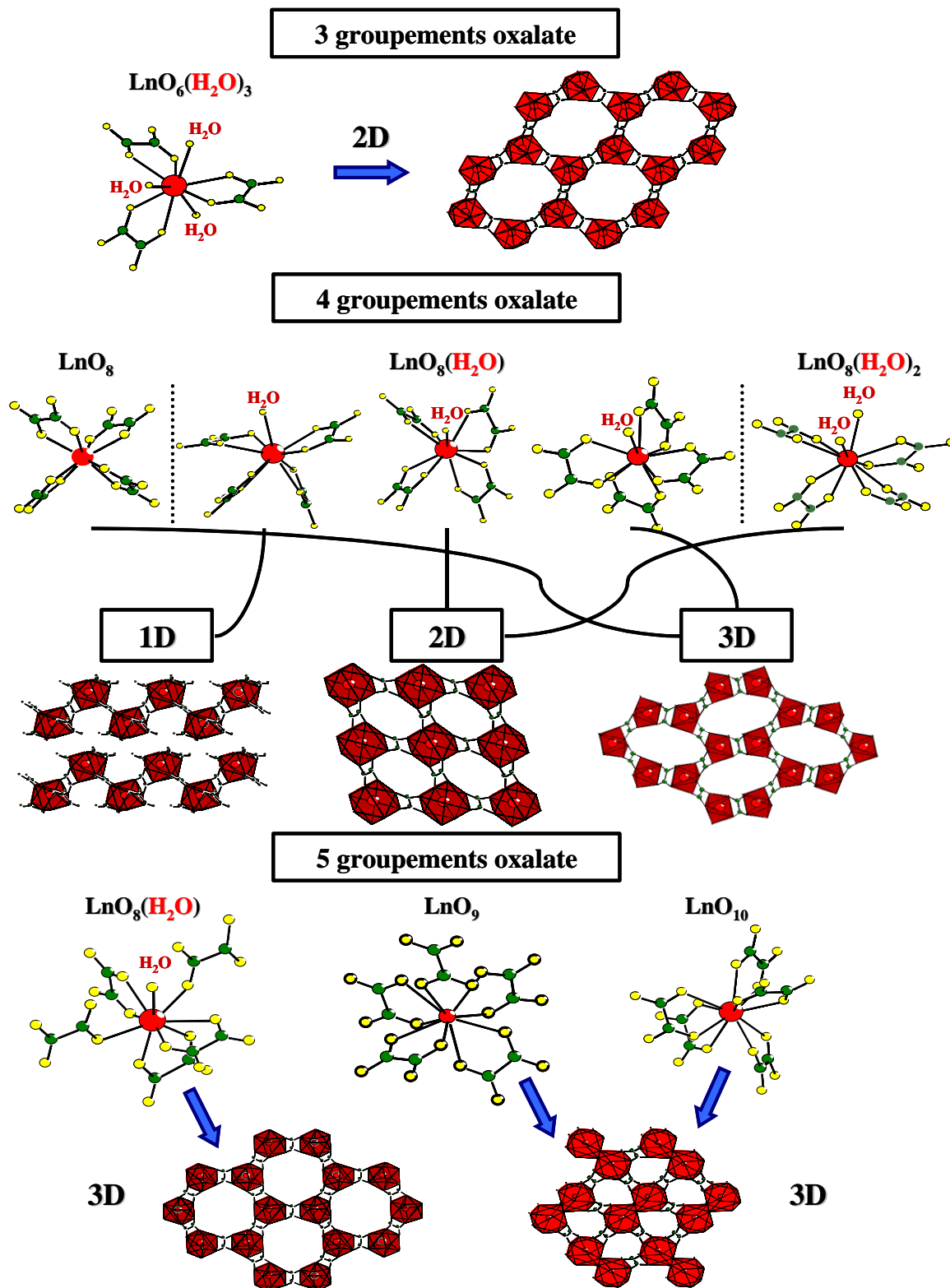


Figure V.9 : Environnement de l'atome de lanthanide et arrangement structural des composés (a)  $(C_3N_2H_{12})_2[La_2(C_2O_4)_5] \cdot 5H_2O$  et (b)  $M[La(H_2O)_2](C_2O_4)_2 \cdot H_2O$   $M = K^+, NH_4^+$



## Fiche résumé chapitre V

### Coordination et dimensionnalité dans les oxalates de lanthanides





## **Chapitre VI : Nouveaux oxalates de lanthanide et de diamine appartenant à la série quadratique.**

Afin de compléter la base de données structurales des composés susceptibles de se former au cours de la précipitation oxalique de lanthanides, des essais de cristallisation par la méthode des gels siliciques ont été entrepris.

L'utilisation de cette méthode a permis d'isoler deux oxalates de lanthanide et de diamine isostructuraux de la série quadratique décrite dans le chapitre V :  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Pr **(1)**, Nd **(2)**) et  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  **(3)**,  $\text{H}_2\text{ED}$  et  $\text{H}_2\text{PRD}$  étant respectivement la éthane 1,2-diamine et la propane 1,3-diamine diprotonées.

La méthode des gels siliciques ne permettant pas de synthétiser les quantités de matières nécessaires à la caractérisation complète des composés et à la détermination du nombre de molécules d'eau, la synthèse des poudres pures a donc été effectuée par précipitation oxalique.

Dans un premier temps, la synthèse des monocristaux et la description structurale des nouveaux composés seront présentées. La suite de ce chapitre détaillera la synthèse et les différentes caractérisations physiques des poudres.

### **VI.1 Croissance de monocristaux par la méthode des gels.**

#### VI.1.a Intérêt

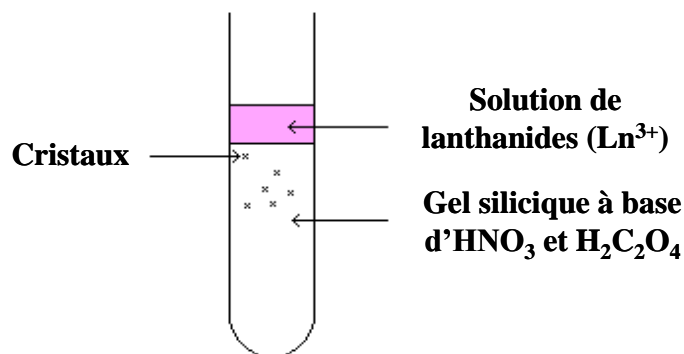
L'étude cristallographique des composés très insolubles se heurte à la difficulté de préparer des cristaux de taille convenable. C'est le cas d'une partie des oxalates majoritairement insolubles en milieu aqueux : le mélange direct des ions oxalate et de cations conduit quasi instantanément à la formation de précipités composés de grains cristallisés très petits ( $<1 \mu\text{m}$ ). Si dans certains cas, la résolution structurale sur poudre est envisageable, la résolution structurale à partir d'un monocristal est toujours préférable : ceci nécessite donc l'exploration de méthodes de croissance cristalline permettant l'obtention de monocristaux de taille suffisante ( $>50 \mu\text{m}$ ).

Notre intérêt se porte ainsi, soit vers des synthèses qui augmentent la solubilité des réactifs (synthèse solvothermale), soit vers des synthèses où le mélange des réactifs se fait lentement, à température ambiante. La méthode des gels siliciques développée par Henisch

[HEN-70], qui repose sur la diffusion contrôlée d'une solution de cations métalliques à travers un gel de silice imprégné d'acide oxalique, en constitue un exemple.

### VI.1.b Principe

La méthode des gels siliciques consiste à élaborer, dans un tube à essai, un gel contenant de l'acide oxalique et de l'acide nitrique destiné à acidifier le milieu. Une solution de cations métalliques (une solution de lanthanides dans le cas présent), est déposée délicatement sur ce gel. La solution migre dans le gel et les cristaux se forment à l'interface entre le gel et la solution dans un premier temps puis plus en profondeur dans le gel au cours du temps (figure VI.1). Cette méthode offre de nombreuses possibilités, elle permet notamment de faire varier la composition du gel et celle de la solution qui lui est ajoutée.

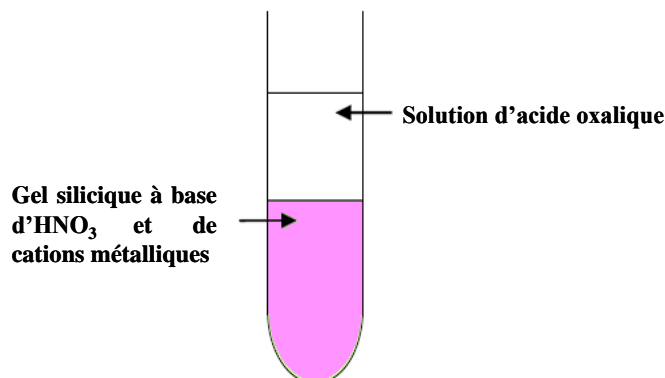


*Figure VI.1 : Représentation schématique d'une cristallisation en gel silicique*

Les premiers gels de silice utilisés étaient à base de métasilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) imprégnés d'acide oxalique 1M. L'acide oxalique sert, à la fois, de source d'anions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  mais aussi d'acide permettant d'obtenir des pH compris entre 6 et 7. Une série d'oxalates de lanthanides de formule générale  $\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  cristallisant dans une maille monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  a ainsi été mise en évidence [ELI-04, JOH-98, JOH-99, JOH-01, JOS-95, JOS-97, KUM-01, MIC-88, RAJ-98]. Plus récemment à l'UCCS, l'étude du système  $\text{M}^+ / \text{U}^{4+} / \text{Ln}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{N}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) ainsi que l'utilisation de ces gels de silice ont permis d'obtenir des cristaux d'oxalates mixtes d'uranium (IV) et de lanthanide (III) appartenant à trois séries appelées hexagonale [CHAP-05a], triclinique [CHAP-05b] et quadratique [CHAP-06].



Dans la suite du manuscrit, une autre méthode de synthèse par gel a été utilisée : le gel inversé. Cette méthode repose sur une inversion de la localisation des deux réactifs. En effet, les cations métalliques sont introduits dans le gel tandis que les ions oxalate sont ajoutés sur le gel solidifié (figure VI.2).



*Figure VI.2 : Représentation schématique d'un gel inversé*

Il est à noter que d'autres variantes de gels existent afin de répondre à un certain nombre de problèmes (adsorption de silice sur les cristaux, insertion de cations tels que le sodium dans les structures, diffusion trop rapide de certaines espèces...)

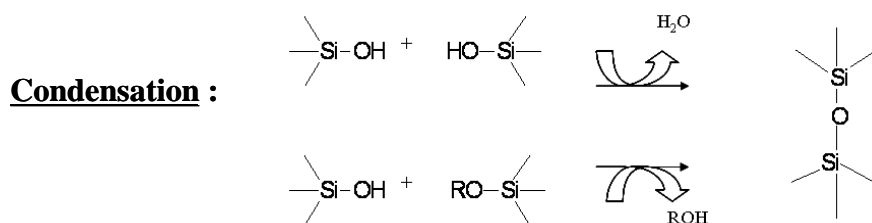
- les gels double couche
- les gels double tube
- les gels alumino-silicatés

Chacune de ces variantes est détaillée en annexe VI.1.

#### VI.1.c Composition des gels

L'objectif de ce travail est de former des phases nouvelles d'oxalate de lanthanide et d'amine précurseurs d'oxyde de lanthanide or l'utilisation du métasilicate de sodium est susceptible de former des composés à base de Na<sup>+</sup> qui, après traitement thermique, se retrouverait dans le composé final. Un autre gel, exempt de cation compensateur de charge qui ne pourrait être dégradé, a donc été utilisé.

Le précurseur de gel choisi est le Tétra-Ethyl-Ortho-Silicate (T.E.O.S.) qui présente l'avantage de ne pas contenir de cation monovalent. Comme pour le métasilicate, la réaction avec l'eau conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons silicium-oxygène par hydrolyse puis condensation (figure VI.3).



*Figure VI.3 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse et de la condensation du T.E.O.S.*

Les synthèses ont été réalisées soit en ajoutant la solution d'amine en même temps que la solution de lanthanide par dessus le gel soit en ajoutant la solution d'amine directement dans le mélange servant à la formation du gel. Dans le cas du gel inversé, l'amine est également introduite dans le gel. La composition des mélanges utilisés lors de cette étude est donnée dans le tableau VI.1 suivant.

**Tableau VI.1 : Composition des gels utilisés lors de cette étude**

		T.E.O.S. *	Ethanol (99,9%)	HNO <sub>3</sub> (3M)	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1M)	Ln <sup>3+</sup> (0,1M)	Diamine (0,2M)
<b>Gel</b> « classique »	<b>Sans</b> <b>amine</b>	2,5 mL	3 mL	1 mL	1 mL	1 mL		
	<b>Avec</b> <b>amine</b>	2,5 mL	3 mL	1 mL	1 mL	1 mL		0,3 < V < 1,2
<b>Gel inversé</b>		2,5 mL	3 mL	1 mL	1 mL		2,5 mL	1 mL

(\* il est important de ne pas mettre l'eau dans le TEOS pur car cela conduit à une gélification rapide)

Chaque mélange est ensuite homogénéisé par agitation pendant 5 minutes et placé dans des tubes à essai (15 mm de diamètre, 150 mm de hauteur). Le pH de la solution avant gélification est compris entre 1 et 1,4. L'ajout de la solution d'amine dans le gel entraîne une légère augmentation du pH mais ne modifie pas le processus de gélification.

La gélification est obtenue au bout de 48 heures dans un bain-marie à 60°C. A plus basses températures, le temps de gélification augmente significativement alors qu'à plus hautes températures, les tensions n'ont pas le temps de s'évacuer et le gel présente des fissures.

VI.1.d Résultats

Les différentes phases formées en fonction de l'amine utilisée et du volume d'amine versé dans le gel sont regroupées dans le tableau suivant.

**Tableau VI.2 : Phases obtenues en fonction de la composition du gel**

Type de gel	Amine			
	C2*	C3	C4	C5
<b>Gel</b> <b>« classique »</b> <b>(amine dans la solution)</b>	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O			
<b>Gel</b> <b>« classique »</b> <b>(amine dans le gel)</b>	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O + (H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Ln(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O		
<b>Gel inversé</b> <b>(amine dans le gel)</b>	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O + (H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O	

\*Cn : n étant le nombre de carbone de la chaîne

Dans le cas de l'utilisation des gels classiques auxquels les solutions de lanthanide (2,5mL ; 0,1M) et de diamine (0,1 < V<sub>amine</sub> < 1,2 ; 0,2M) NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub> (n = 2, 3, 4, 5) sont ajoutées par dessus le gel, les premiers monocristaux se forment à la surface du gel après quelques jours puis au cours du temps ils apparaissent plus en profondeur dans le gel. Les cristaux sont identifiés comme étant des cristaux d'oxalate de lanthanide décahydraté [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•4H<sub>2</sub>O (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) [OLL-69].

Dans le cas où l'amine est introduite dans le gel avec des volumes compris entre 0,3 et 0,6 mL, un mélange de nouveaux cristaux de (H<sub>2</sub>ED)<sub>0,5</sub>[Ln(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O avec Ln = Pr, Nd (figure VI.4.a1 et VI.4.b) et de [Nd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•4H<sub>2</sub>O (figure VI.4.a2) a été obtenu en utilisant l'éthylènediamine ou éthane 1-2-diamine (ED). Au delà de 0,6 mL, les seuls cristaux qui se forment sont des oxalates de lanthanide simples [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•4H<sub>2</sub>O.

L'utilisation d'un gel inversé contenant de la 1,3 diaminopropane (PRD) sur lequel est déposé la solution d'acide oxalique (2mL ; 0,1M) a permis la synthèse de cristaux (H<sub>2</sub>PRD)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

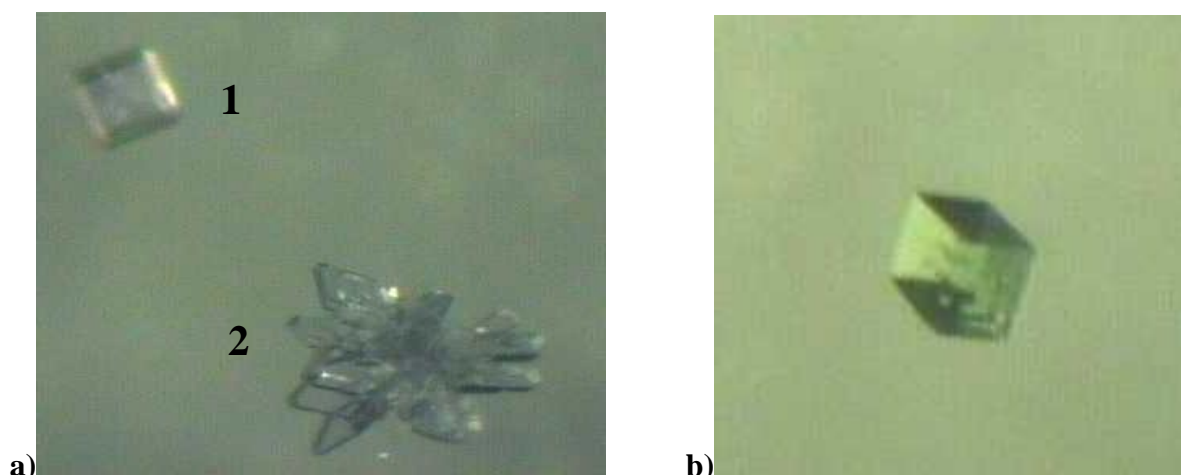


Figure VI.4 : Photos prises dans le gel de monocristaux de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  a1) et  $[Nd(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$  a2) ainsi que de  $(H_2ED)_{0,5}[Pr(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  b)

## VI.2 Détermination structurale

Les oxalates formés sont isostructuraux. Ils cristallisent dans une maille quadratique de paramètre de maille  $a$  de même ordre de grandeur tandis que le paramètre  $c$  est doublé pour les composés contenant l'éthylènediamine (tableau VI.3). Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et paramètres d'affinement sont présentés en annexe VI.2.

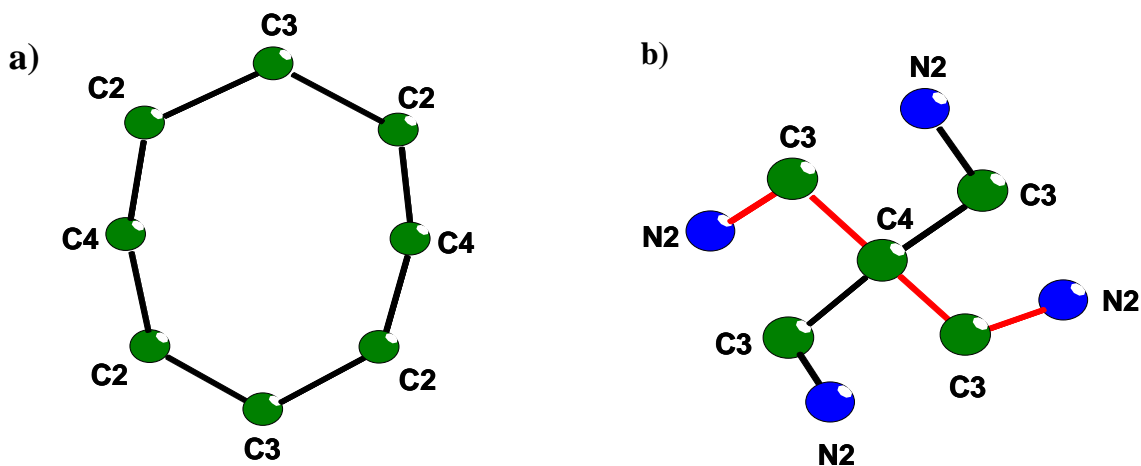
Tableau VI.3 : Paramètres de maille des composés  $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) et  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$

Formule	$(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$		$(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$
	Pr (1)	Nd (2)	(3)
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	$P4/ncc$ (no. 130)	$P4/ncc$ (no. 130)	$P4/n$ (no. 85)
Paramètres de maille (Å)	$a = 8.9253$ (3)	$a = 8.8400$ (1)	$a = 8.8533$ (8)
	$c = 15.6284$ (14)	$c = 15.6273$ (2)	$c = 7.9759$ (15)
Volume (Å <sup>3</sup> )	$V = 1244.97$ (13)	$V = 1221.20$ (2)	$V = 625.16$ (14)
Z	4	4	2

Les structures de  $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) et  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$  ont été résolues, par les méthodes directes, dans le groupe d'espace  $P4/ncc$  pour (1) et (2) et dans le groupe d'espace  $P4/n$  pour (3).

Pour les composés  $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), après affinement des couches  $[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)]$ , la synthèse de Fourier différence révèle un site ( $16g$ ) et deux sites ( $8f$ ) situés dans l'espace intercouche de mêmes coordonnées pour  $Ln = Pr$  et  $Nd$ , leur introduction dans l'affinement permet une baisse significative des facteurs de reliabilité. Néanmoins, les molécules d'éthylènediamine n'ont pu être localisées avec précision. Les trois sites sont notés C2, C3 et C4 et sont affinés en leur attribuant le facteur de diffusion atomique du carbone mais sont considérés comme occupés de façon désordonnée par les atomes de carbone et d'azote de la molécule d'éthylènediamine et par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Le taux d'occupation de chaque site est donc fixé à 0,25 de manière à assurer la neutralité électronique du composé et la présence de la molécule d'eau. Ces 3 positions conduisent à des cycles octogonaux (figure VI.5.a).

Pour le composé  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$ , les molécules d'amine sont aussi désordonnées dans ce cas sur 2 sites partiellement occupés. La synthèse de Fourier différence propose le site ( $2a$ ) situé dans l'espace intercouche et correspond à l'atome de carbone central de la 1,3 diaminopropane mais pour cet atome le paramètre de déplacement atomique affiné est trop élevé. Le taux d'occupation du site de l'atome d'azote N et de l'atome de carbone C3 a été fixé à 0,25, celui de l'atome de carbone C4 commun aux deux positions de la diamine (figure VI.5.b) est fixé à 0,5 dans le but de garder la neutralité du composé. Le paramètre de déplacement atomique isotrope de C4 est très élevé, celui-ci est affiné dans une position particulière et cette valeur élevée traduit vraisemblablement un désordre de cet atome autour de la position moyenne sur le site ( $2a$ ).



*Figure VI.5 : (a) Les positions des atomes de l'amine et d'eau dans  $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) et (b) l'ion 1,3 diaminopropane désordonné sur 2 positions dans  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$*

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement anisotrope sont reportés en annexe VI.3 (1), VI.4 (2) et VI.5 (3) respectivement. Les principales distances interatomiques sont également données dans les tableaux en annexe VI.

### VI.3 Description structurale

La structure cristalline des oxalates  $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) et  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$  est construite sur un arrangement bidimensionnel de feuillets anioniques  $[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2]^-$  parallèles au plan (001) (figure VI.6.a). Ces feuillets sont eux mêmes construits sur l'assemblage de polyèdres  $LnO_9$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) connectés entre eux par des ions oxalate bis-bidentates pour former des cycles carrés (figure VI.6.b). Les molécules d'eau libres et les molécules d'amine sont localisées entre les feuillets. La neutralité du composé est assurée par l'amine qui joue le rôle de compensateur de charge par une double protonation des atomes d'azote.

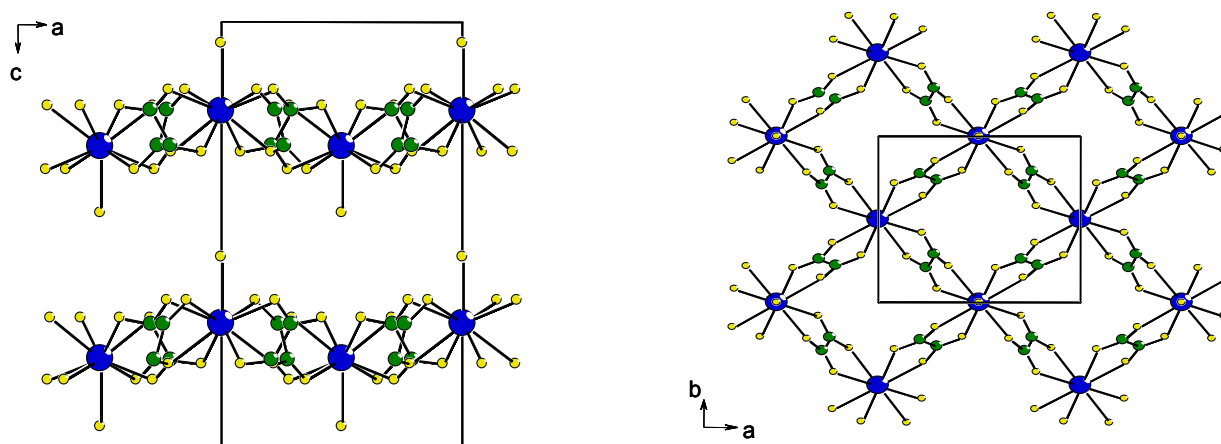


Figure VI.6 : (a) Projection de la structure  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  dans le plan (101) et (b) représentation des cycles carrés en projection dans le plan (110).

Chaque atome de lanthanide est entouré de neuf atomes d'oxygène répartis aux sommets d'un antiprisme carré mono-cappé (ou prisme trigonal tri-cappé) (figure VI.7). La distance entre les deux plans carrés est de 2,310 Å pour  $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) et de 2,281 Å pour  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$ . Huit atomes d'oxygène formant l'antiprisme à base carrée sont issus de quatre groupements oxalate bis-bidentates à des distances variant de 2,461(4) à 2,546(4) Å pour (1), 2,462(7) à 2,535(7) Å pour (2) et 2,434(4) à 2,479(4) Å pour (3). La sphère de coordination du lanthanide est complétée par un

atome d'oxygène O(1) d'une molécule d'eau à des distances moyennes de 2,492 Å (1), 2,468 Å (2) et 2,459 Å (3).

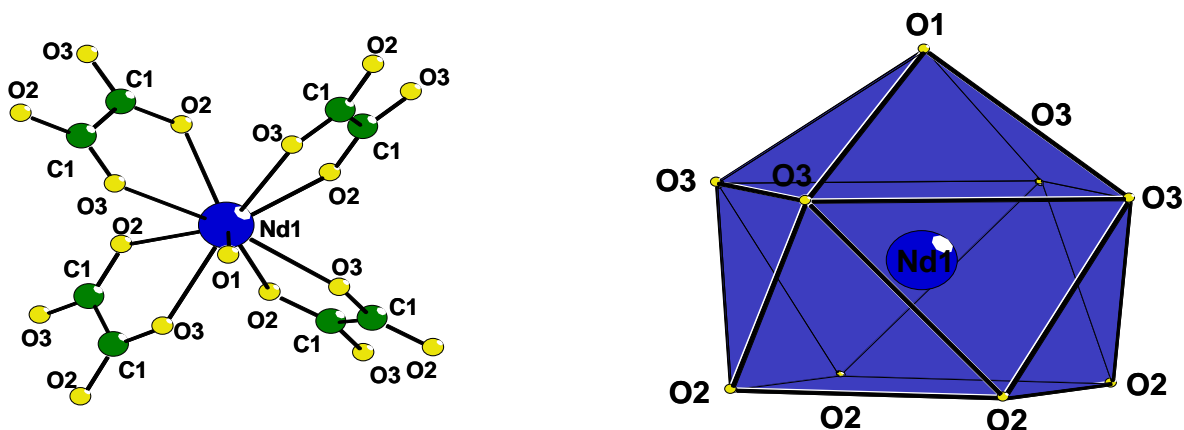


Figure VI.7 : Environnement du néodyme a) et polyèdre de coordination du Nd de type antiprisme carré mono-cappé b)

Les liaisons Ln-OH<sub>2</sub> sont perpendiculaires au plan des feuillettes et chaque molécule d'eau liée pointe alternativement de part et d'autre des feuillettes [Ln(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Les ions oxalate sont inclinés par rapport au plan formé par les atomes de lanthanide d'environ 63° pour (1), 64° pour (2) et 61° pour (3) ce qui conduit à des couches ondulées (figure VI.8).

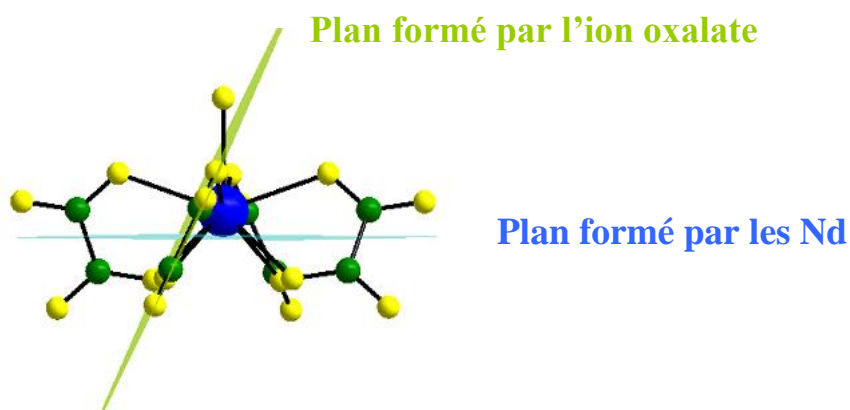


Figure VI.8 : Angle formé par le plan des atomes de néodyme et le plan d'un oxalate

La valeur moyenne de la longueur de liaison Ln-O est de 2,501 Å pour (1) et 2,488 Å pour (2), ce qui est en accord avec la diminution du rayon ionique de 1,179 Å pour Pr à 1,163 Å pour Nd en coordination neuf [SHA-76]. Concernant (H<sub>2</sub>Dap)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·xH<sub>2</sub>O, la valeur moyenne Ln-O est plus petite, 2,456 Å.

L'amine n'a pu être localisée que dans (H<sub>2</sub>PRD)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Dans ce composé, la 1,3 diaminopropane est liée par des liaisons hydrogène de type N-H...O à deux

atomes d'oxygène O(1) et O(2), provenant, d'une part, de la molécule d'eau liée O(1)H<sub>2</sub> au néodyme et, d'autre part, d'un oxygène composant le plan carré du feuillet supérieur (figure VI.9). Les liaisons N-O valent 2,79(1) Å pour N-O(1) et 2,88(1) Å pour N-O(2).

Les intensités diffractées des trois cristaux ont été enregistrés à basse température (100K), les résultats de l'affinement à partir de ces données sont identiques et aucune autre information n'est obtenue sur la localisation des amines.

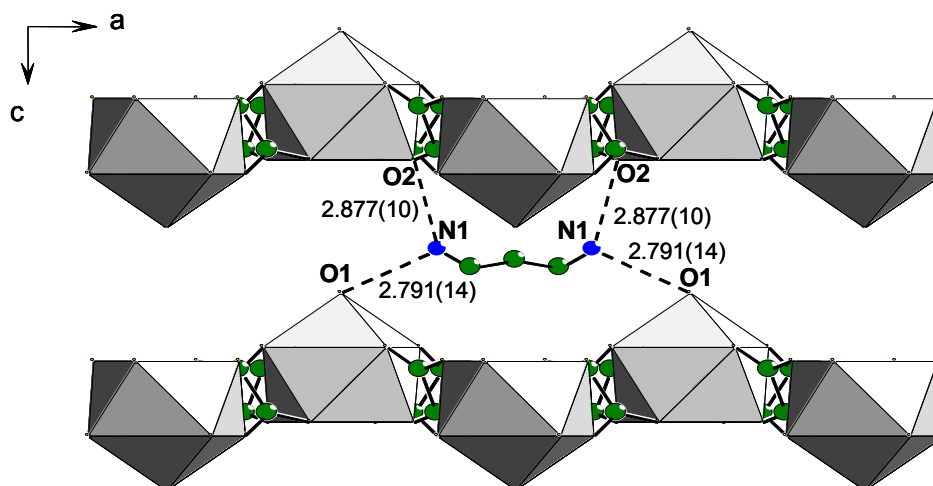


Figure VI.9 : Position de l'amine dans l'espace interfeuillet et distances N-O pour  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$

La faible variation de la distance entre les deux feuillets de 7,813(7) Å pour  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  à 7,975(1) Å pour  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]$  s'explique par le fait que les amines sont parallèles aux couches.

Dans ces deux oxalates, les longueurs de liaisons des ions oxalate C-O varient de 1,250(6) à 1,263(4) Å, C-C de 1,532(4) à 1,550(5) Å et les angles de liaison O-C-O de 125,6(2) à 126,6(4)° et O-C-C de 116,3(3) à 117,7(2)° et sont en accord avec les valeurs moyennes déduites de la littérature (C-O = 1,24 Å, C-C = 1,55 Å, O-C-C = 117° et O-C-O = 125°) [HAH-57].

De nombreux composés sont isostructuraux de la série quadratique avec comme cation métallique des terres rares (III), de l'uranium (IV) ou encore des mixtes TR(III)/U(IV).

Les oxalates d'uranium (IV)  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  et  $((CH_3)_2NH)[U(C_2O_4)_2(H_2O)]$  [DUV-08] sont les premiers exemples de réseaux bidimensionnels d'ions  $U^{4+}$  et d'ions oxalate. Ces oxalates illustrent la versatilité de l'environnement de U(IV) avec un nombre de



coordination de 8, 9 et 10. Ces oxalates possèdent un feuillet neutre, l'amine dans  $((\text{CH}_3)_2\text{NH})[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  est non protonnée et joue le rôle de solvate.

Dans les oxalates de lanthanide (III) de formule  $\text{M}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la neutralité électronique du composé est assurée par différents cations monovalents comme  $\text{H}^+$  dans  $\text{H}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$  [PRO-89] ou des métaux alcalins comme  $\text{Na}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [CHA-06]. Ce feuillet  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  a également été rencontré dans différents oxalates cristallisant dans une symétrie monoclinique comme  $\text{NH}_4[\text{TR}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  avec  $\text{TR} = \text{Y}, \text{Eu}-\text{Yb}$  [MCD-67, TRO-01],  $\text{Na}[\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [BAT-99],  $\text{Cs}[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  [BAT-00] et  $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  [FOU-02], ou dans une symétrie orthorhombique  $(\text{CN}_3\text{H}_6)(\text{NH}_4)[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$  [FOU-02].

La série d'oxalate mixte TR(III)/U(IV) quadratique formulée  $(\text{M})_{1-x}[\text{TR}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{N}_2\text{H}_5^+$ ;  $\text{TR} = \text{Y}, \text{Pr}-\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) [CHA-05c] découle tout naturellement des composés précédents. Elle a été obtenue en utilisant la méthode des gels siliciques. Les limites de cette série d'oxalates mixtes TR(III)/U(IV) quadratiques seraient ainsi constituées de l'oxalate d'uranium monohydraté  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ . Le composé  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  n'a pas été obtenu sous forme de monocristaux mais différentes études ont montrée son existence par décomposition thermique de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [BRE-63, DUV-08].

## VI.4 Synthèse des poudres

Différents essais de synthèse ont été menés afin de former les oxalates de lanthanide et d'amine décrits précédemment sous forme de poudre. Seule la phase  $(\text{H}_2\text{ED})[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) a pu être synthétisée.

### VI.4.a Synthèse de $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

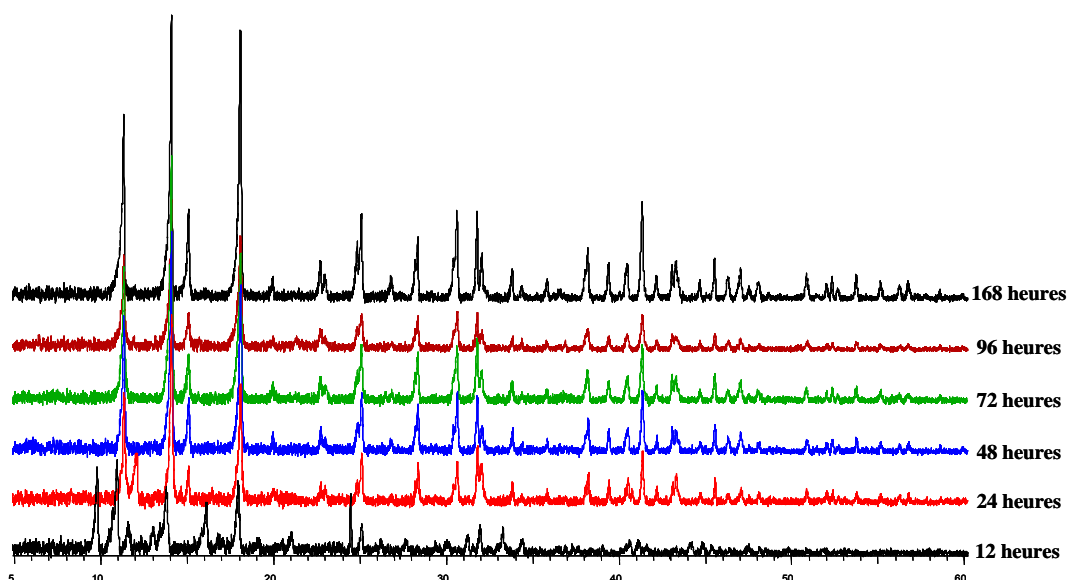
La phase  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  est obtenue sous forme de poudre par précipitation en ajoutant de l'acide oxalique à un mélange éthylènediamine/nitrate de néodyme. Le mélange d'éthylènediamine et de nitrate de néodyme est placé dans un bécher sous agitation, la solution d'acide oxalique est ajoutée au goutte à goutte lentement à l'aide d'une burette. Un précipité se forme quasi instantanément à l'ajout de l'acide oxalique. Différents essais ont été menés en faisant varier les concentrations en acide oxalique et/ou en

amine, le temps de synthèse et la température afin de définir les conditions optimales d'obtention de la poudre pure.

**Tableau VI.4 : Synthèse de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  en faisant varier le volume (mL) d'amine et/ou d'acide oxalique à 60°C pendant 24 heures.**

$Nd^{3+}$ (0,1M)	$H_2C_2O_4$ (0,1M)	$N_2C_2H_8$ (0,2M)	$HNO_3$ 1M	pH	Phase
2,5	5	2		3,16	$[Nd(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$
2,5	4	2		3,48	$[Nd(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$
2,5	3	2		5,98	$(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O + X$
2,5	5	3		6,06	$(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O + X$
2,5	5	4		6,81	$(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O + X$
2,5	5	5		7,69	$(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O + X$
2,5	5	4	2	1,58	$[Nd(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$

La poudre de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  obtenue pour des pH supérieur à 6 est accompagnée d'une phase inconnue X (tableau VI.4). En effet, un pH acide conduit à la phase  $[Nd(H_2O)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$  [OLL-69]. Il est à noter que l'absence de chauffage conduit à une poudre amorphe.



**Figure VI.10 : Diagrammes de poudre de la synthèse de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  en fonction du temps de synthèse.**

La synthèse réalisée dans le rapport Ln/Ox/Amine = 1/2/3,2 et en faisant varier le temps de chauffage (12 heures – 168 heures) est présentée sur la figure VI.10. La poudre pure est obtenue au bout de 48 heures et on constate une amélioration de la cristallinité en fonction du temps. Par la suite, le protocole suivant a été choisi : synthèse dans le rapport Ln/Ox/Amine = 1/2/3,2 (pH compris entre 6 et 7) par chauffage du mélange à 60°C pendant six jours.

#### VI.4.b Extension aux autres lanthanides

La synthèse a été étendue à toute la série des terres rares à l'exception du prométhium et du lutécium dans les conditions décrites précédemment (figure VI.11). Sur ce diagramme, deux séries distinctes sont observées, du lanthane au néodyme (I) et du samarium à l'ytterbium (II).

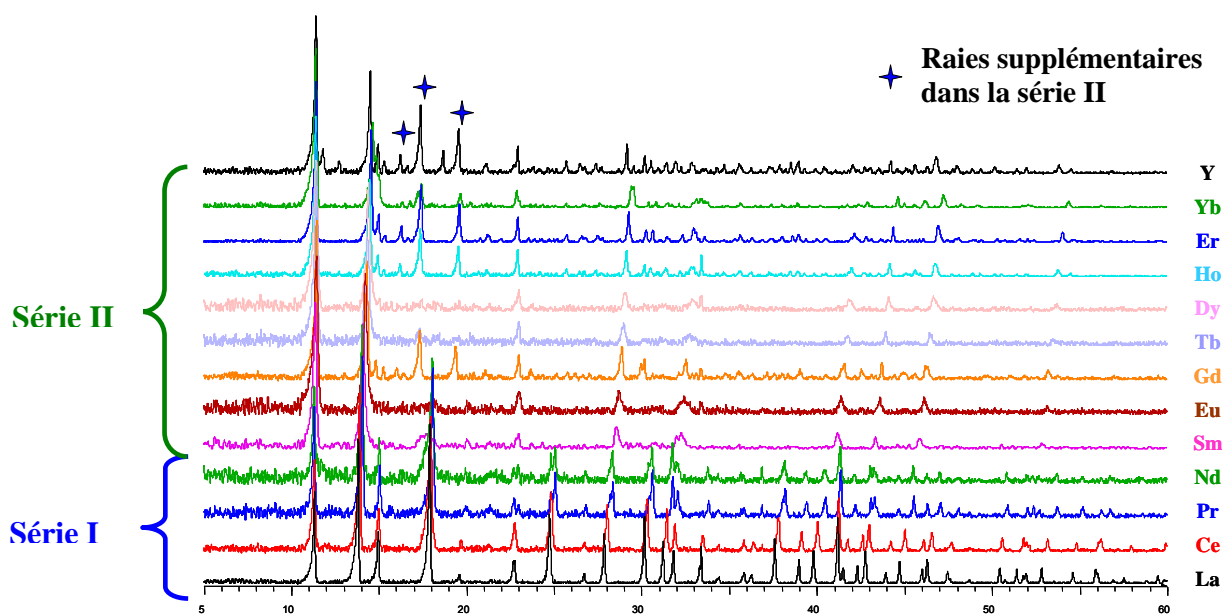


Figure VI.11 : Diagrammes de poudre obtenus avec différentes terre rare (TR = Y, La-Nd, Sm-Yb)

La série I correspond au composé  $(H_2ED)_{0,5}[(Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  (Ln = La - Nd) cristallisant dans la maille quadratique. Les paramètres de maille ont été affinés dans le groupe d'espace  $P4/ncc$ . Les différents résultats d'affinement sont reportés dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5 : Paramètres affinés pour les composés  $(H_2ED)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  (Ln = La - Nd)

Composé	G.E.	a (Å)	c (Å)	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	R <sub>bragg</sub>	R <sub>F</sub>	χ <sup>2</sup>
La	P4/ncc	9,0392(2)	15,5935(3)	4,01	5,45	2,51	1,76	2,90	4,71
Ce	P4/ncc	8,9800(6)	15,6130(9)	11,4	15,1	10,02	1,49	1,38	2,27
Pr	P4/ncc	8,9355(2)	15,6222(4)	6,64	8,68	5,17	2,24	2,64	2,82
Nd	P4/ncc	8,8941(1)	15,6235(3)	6,90	8,94	5,47	1,22	1,55	2,67

Le paramètre de maille a diminué linéairement en fonction du rayon du lanthanide alors que le paramètre c augmente légèrement (figure VI.12). Lorsque le rayon du lanthanide diminue, le feuillet se « contracte ». Cette contraction entraîne une diminution de la taille des cycles lanthanide – oxalate d'où une diminution du paramètre a et une augmentation de l'épaisseur du feuillet d'où une augmentation du paramètre c.

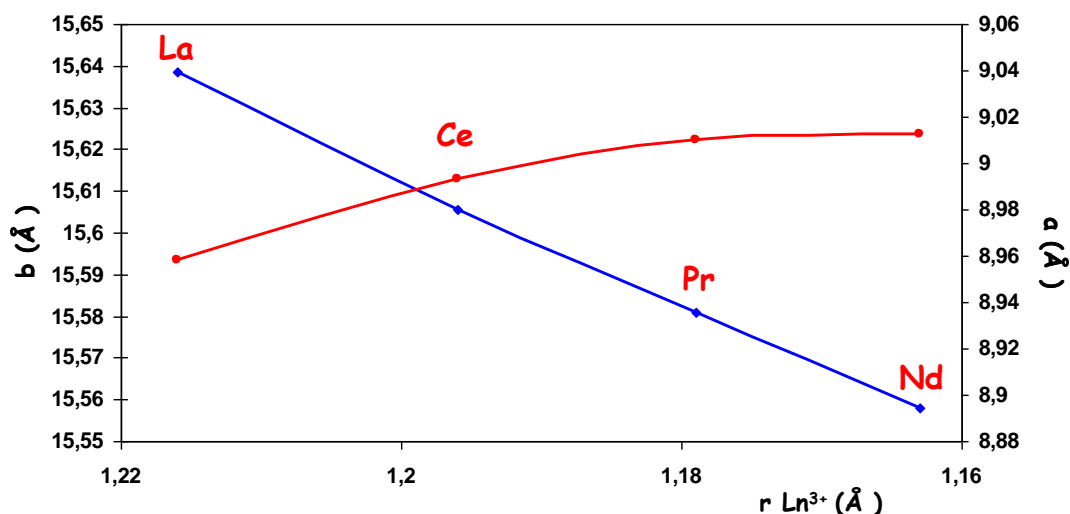


Figure VI.12 : Evolution des paramètres de maille en fonction du rayon ionique.

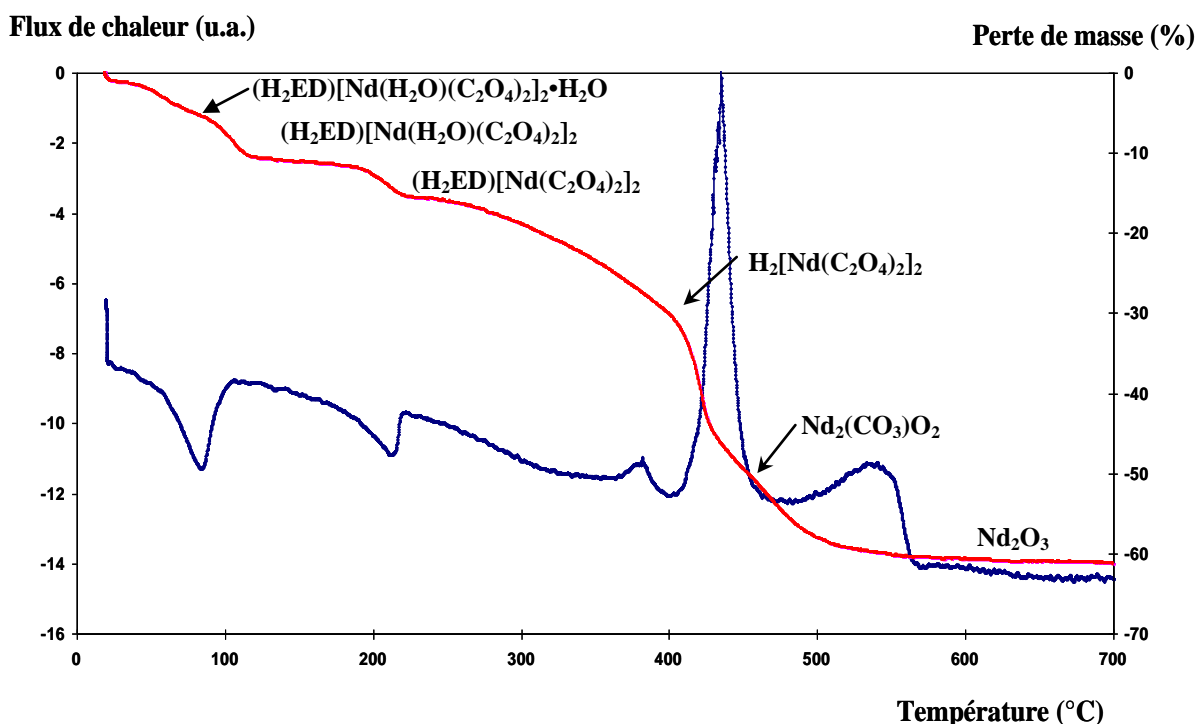
Concernant la série II, les clichés de poudre obtenus sont différents, les poudres obtenues ont une moins bonne cristallinité et on constate l'apparition de raies supplémentaires. Cependant, les poudres étant moins bien cristallisées l'affinement des paramètres de maille n'a pu être réalisé.

#### VI.4 Etude thermique de $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ .

La décomposition thermique de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  a été étudiée par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction.

L'analyse thermogravimétrique a été enregistrée sous air à la vitesse de 1°C/minute (figure VI.13). Le thermodiffractogramme a été enregistré sous air statique tous les 10°C de l'ambiante jusque 450°C puis tous les 50°C jusqu'à 750°C (Figure VI.14). La perte de masse calculée est en bon accord avec la formule proposée, le composé final obtenu est l'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (théo. = 59,78 %, exp. = 58,04 %).

Le processus de déshydratation endothermique se déroule en deux étapes entre 50°C et 200°C. Le premier pic, situé à 85°C, correspond à la perte de la molécule d'eau située dans l'espace interfeuillet. La seconde perte observée vers 190°C correspond au départ de la molécule d'eau située dans la sphère de coordination du néodyme.



**Figure VI.13 : ATD/ATG de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  sous air.**

Deux pertes de masse sont ensuite observées entre 250°C et 550°C. La première perte de masse est due à la dégradation partielle de l'amine suivie immédiatement de la décomposition de l'oxalate en CO et CO<sub>2</sub> qui est extrêmement exothermique. A ce stade, on notera la présence du dioxycarbonate de néodyme Nd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>. Ce dioxycarbonate a été mis en évidence lors de la décomposition des oxalates de lanthanides décahydratés par Hussein [HUS-94, 96, 97, 99, 02, 03, VAN-00]. La dernière perte de masse observée vers 540°C, correspond à la perte d'une dernière molécule de CO<sub>2</sub>. L'analyse par diffraction X sur poudre du résidu final révèle l'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

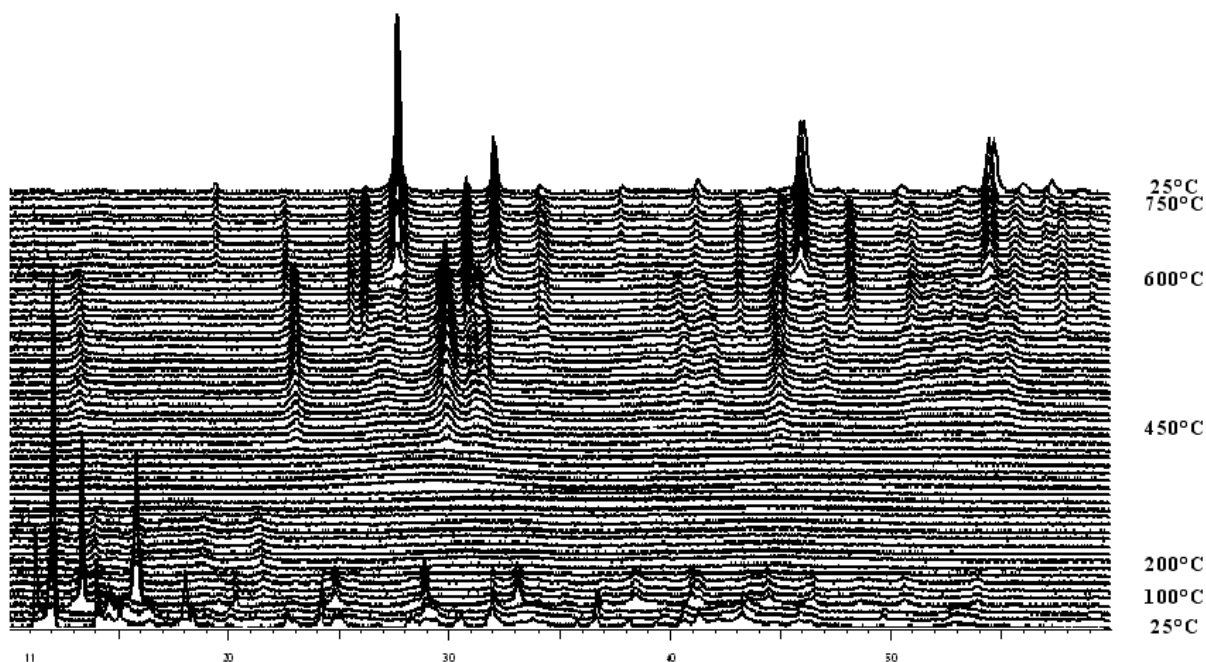
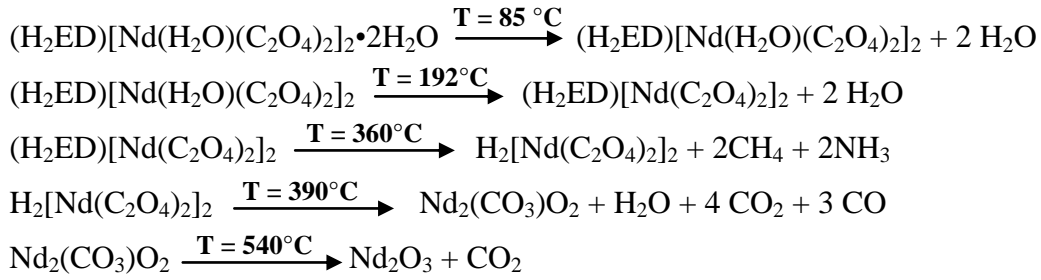


Figure VI.14 : Thermodiffractogramme de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  (enregistré tous les  $10^\circ C$  entre 20 et  $450^\circ C$  et tous les  $50^\circ C$  entre 450 et  $750^\circ C$ )

La diffraction des rayons X à haute température permet de confirmer les différentes étapes de décomposition décrites précédemment. Jusqu'à  $200^\circ C$ , les pertes de molécules d'eau se traduisent par un décalage des deux premières raies vers les hauts thétas. A  $200^\circ C$ , le départ de la molécule d'eau dans l'environnement du néodyme se traduit par une amorphisation du composé. Le caractère amorphe est conservé jusqu'à  $450^\circ C$ .

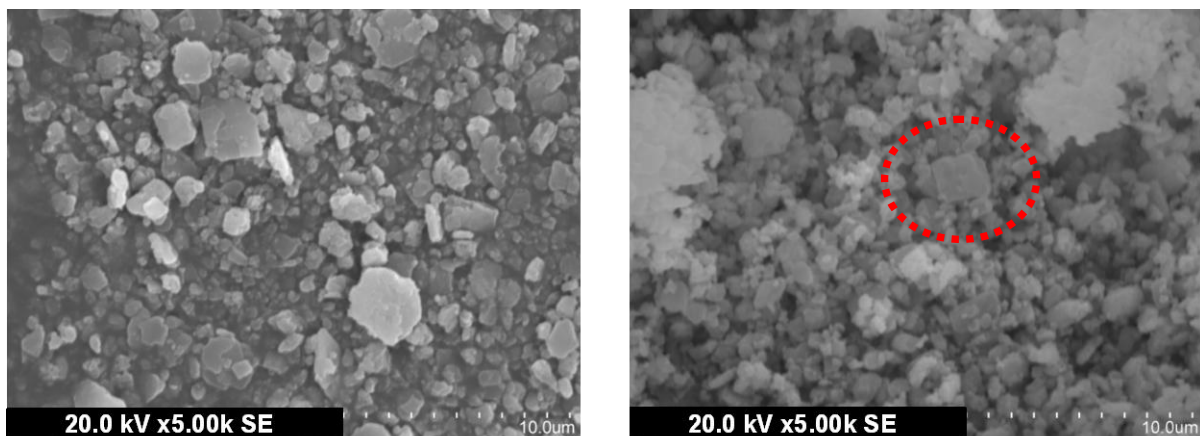
La décomposition de l'amine en  $CH_4$  et  $NH_3$  entraîne une recristallisation du composé jusqu'à la formation de  $Nd_2(CO_3)O_2$  vers  $450^\circ C$ . Comme dans le cas des oxalates de lanthanide, entre  $450^\circ C$  et  $700^\circ C$ , le dioxycarbonate de néodyme  $Nd_2(CO_3)O_2$  va progressivement se transformer en oxyde de néodyme  $Nd_2O_3$ . Sur le thermodiffractogramme apparaissent deux étapes intermédiaires qui pourraient correspondre à  $Nd_2(CO_3)_3$  et  $Nd_2O(CO_3)_2$  dont les homologues au samarium ont été mis en évidence lors de l'étude de la décomposition thermique de l'oxalate de samarium [HUS-03].

Les différentes étapes de décomposition de l'oxalate de néodyme et d'éthylènediamine sous air peuvent être résumées de la manière suivante :



### VI.5 Microscopie électronique à balayage.

La poudre de  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été analysée par microscopie électronique à balayage afin de vérifier la corrélation entre la structure cristallographique et la microstructure et de suivre l'évolution de la morphologie des grains lors du processus de dégradation thermique. Les grains précipités se présentent sous forme de plaquettes carrées (figure VI.15.a) très proche de la forme des monocristaux obtenus par gels siliciques. Cette forme de plaquette carrée est conservée après la dégradation thermique (figure VI.15.b). La relation entre la structure cristallographique et microstructure est donc également vérifiée dans ce cas et montre l'intérêt de la synthèse par précipitation. De plus, la conservation de la microstructure après dégradation thermique permet de supposer que la maîtrise de la synthèse du précurseur, notamment de sa microstructure, permet de contrôler la forme finale de la poudre et d'optimiser ainsi la densification de la poudre.



**Figure VI.15 : Images M.E.B. de la poudre de  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a) et de son résidu après DXHT (b).**

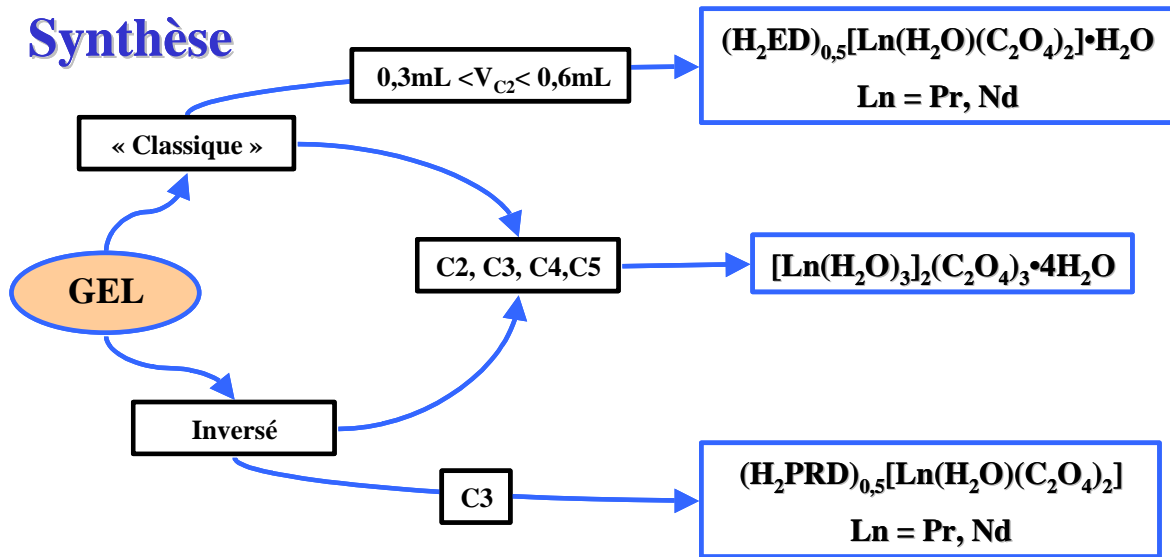
## Conclusion

La méthode des gels siliciques a permis d'obtenir deux nouveaux oxalates appartenant à la série quadratique :  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ln = Pr, Nd) par gel classique et  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  par gel inversé. Cette méthode de croissance de monocristaux s'est donc montrée très intéressante pour obtenir de nouvelles phases.

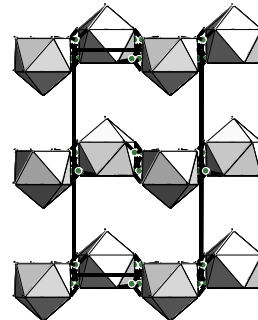
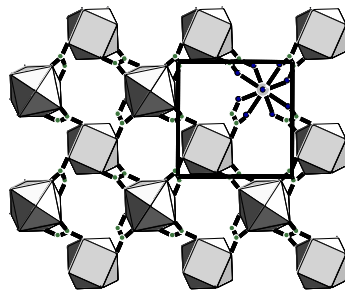
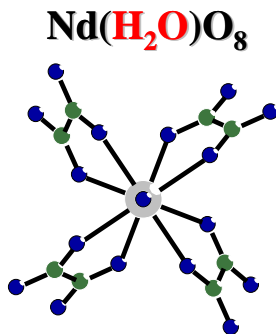
La synthèse de la poudre pure a été réalisée pour  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ln = La - Nd) par précipitation oxalique.



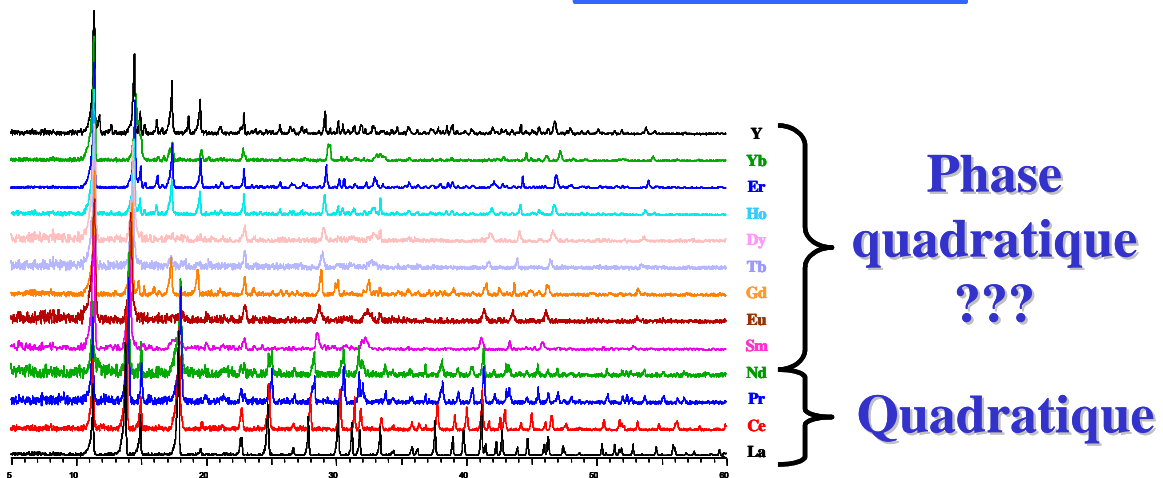
## Fiche résumé du chapitre VI



### Famille quadratique



### Structure 2D





## Chapitre VII : Nouveaux oxalates de terre rare et de diamine obtenus par voie hydrothermale

L'utilisation de molécules organiques comme agent template en synthèse hydrothermale a permis d'obtenir des oxalates à structures bidimensionnelles [FOU-02, MOH-09] et tridimensionnelles [BAT-00, MOH-06, TRO-01, TRO-04]. Les oxalates de terre rare et de diamine présentés dans ce chapitre ont également été obtenus par voie hydrothermale en variant différents paramètres (rapport Ln/Ox/Amine, pH, température). Ces oxalates peuvent être classés en trois groupes ou types distincts :

- Les composés de type **I** de structure bidimensionnelle et de formule générale  $(C_nH_{2n}(NH_3)_2)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2]_2 \cdot xH_2O$  identique à celle des composés du chapitre précédent.
- Les composés de type **II** également de même formule chimique mais possédant une charpente tridimensionnelle.
- Les composés de type **III**, de formule générale  $(C_nH_{2n}(NH_3)_2)_{0,5}[TR(C_2O_4)_2]_2 \cdot H_2O$  obtenus avec l'octane 1,6-diamine ( $n = 8$ ) et pour  $TR = Sm, Y$  de structure également tridimensionnelle mais dont l'arrangement structural diffère du précédent.

La synthèse et la description structurale de ces trois groupes de composés ainsi que les différentes analyses thermiques sont présentés dans ce chapitre.

### VII.1 Synthèse

Les oxalates de lanthanides ont été synthétisés à partir de diamines linéaires  $NH_2-(CH_2)_n-NH_2$ , le nombre de carbone de la chaîne alkyl variant de 2 à 8. Les différentes diamines utilisées répertoriées dans le tableau **VII.1**, ont été utilisées sous forme d'une solution (0,2M).

Le mélange des solutions de nitrate de lanthanide  $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (0,1M), d'acide oxalique  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (0,1M) et de diamine (0,2M) est réalisé directement dans le corps en téflon d'une bombe de digestion.

Chaque mélange est complété au besoin avec de l'eau distillée de façon à remplir le réacteur en téflon au 2/3 de son volume (soit 16 mL). Une prise de pH est effectuée avant de refermer les réacteurs et de les placer dans une étuve programmée en température. Une fois la synthèse

## Chapitre VII : Nouveaux oxalates de terre rare et de diamine obtenus par voie hydrothermale.

terminée, les produits, poudres et solutions, sont filtrés et rincés à l'eau distillée. Enfin la poudre est mise à sécher à l'air pendant une journée.

Remarque : le pH est celui de la solution dans les conditions ambiantes, le pH en conditions hydrothermales est certainement différent.

Tableau VII.1 : Principales propriétés des diamines utilisées (s : solide ; l : liquide)

	Formule	Caractéristiques	Masse Molaire	Point de fusion	pKa		Point d'ébullition	Nom
					1	2		
<i>Ethylénediamine</i>	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	Alfa Aesar (l) 99% d = 0,897	60,10	11	7,56	10,71	117-118	ED
<i>1,3 diaminopropane</i>	C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	Acros (l) 99% d = 0,88	74,13	-12	8,64	10,47	140	PRD
<i>1,4 diaminobutane</i>	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub>	Aldrich (l) 99% d = 0,877	88,15	27	9,35	10,80	158 – 160	BD
<i>1,5 diaminopentane</i>	C <sub>5</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub>	Acros (l) 99% d = 0,87	102,18	9	10,76	11,85	178 – 180	PED
<i>1,6 diaminohexane</i>	C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>16</sub>	Acros (s) 99,5%	116,21	38-41	10,76	11,85	204 – 205	HEXD
<i>1,7 diaminoheptane</i>	C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> H <sub>18</sub>	Acros (s) 98%	130,23	26-30			223 – 225	HEPD
<i>1,8 diaminooctane</i>	C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> H <sub>20</sub>	Acros (s) 98%	144,26	50-54			225 – 226	OD

Cinq séries de synthèse ont été effectuées, en utilisant le néodyme, en faisant varier les proportions entre les différents réactifs et le pH de synthèse. Plusieurs températures de chauffe ont également été étudiées. La vitesse de chauffage des bombes et de leur contenu est de 10°C/heure, le temps de maintien à la température de synthèse de 120 heures et la vitesse de refroidissement de 5°C/heure. Le tableau de l'annexe **VII.1** résume les synthèses effectuées.

Les séries 1, 2 et 3 sont réalisées à la même température de 150°C et se différencient par le rapport Ln/Ox/Amine (respectivement 1/4/1, 1/2/1 et 1/2/3,2). Les deux premiers rapports conduisent à un pH acide et à la formation, quelle que soit l'amine, de l'oxalate de lanthanide décahydraté [OLL-69]. Le 3<sup>ème</sup> rapport conduit à des pH basiques et à la formation de monocristaux de composés originaux (H<sub>2</sub>ED)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•1,5H<sub>2</sub>O (**1**), (H<sub>2</sub>PRD)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O (**3**) et (H<sub>2</sub>BD)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•0,5H<sub>2</sub>O (**5**) et (H<sub>2</sub>PED)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•0,5H<sub>2</sub>O (**6**). Avec la pentanediamine, les cristaux (**6**) sont accompagnés d'une poudre X1 non identifiée. Avec les diamines en C6, C7 et C8 l'hydroxy-

carbonate  $\text{NdOHCO}_3$  se forme, il est accompagné d'une poudre inconnue notée respectivement X2, X3 et X4 pour C6, C7 et C8.

Pour ce dernier rapport, conduisant à la formation de monocristaux, nous avons réalisés :

- 1) des synthèses en utilisant les autres lanthanides, avec le terbium et l'éthylènediamine, nous avons obtenu des cristaux de  $(\text{H}_2\text{DE})_{0,5}[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (**2**), avec le lanthane et la butane 1,4-diamine (BD) des cristaux de  $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Enfin, avec l'amine octane 1,8-diamine (OD), des cristaux de  $(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{TR}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (TR = Sm (**7**), Y (**8**)).
- 2) Des synthèses à deux autres températures, avec le néodyme. A température inférieure (série 4, 120°C), c'est l'oxalate décahydraté qui se forme, alors qu'à température supérieure, c'est l'oxalate  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  [**TRO-03**].

Huit nouveaux oxalates de lanthanides et de diamine ont donc pu être obtenus. Leur détermination structurale a permis de les classer en trois groupes (ou types), de la façon suivante :

Groupe I : composés bidimensionnels de formule générale  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  :  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La (**4**), Nd (**5**)),  $(\text{H}_2\text{PED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**6**).

Groupe II : composés tridimensionnels de formule générale  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  :  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (**2**) et  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**)

Groupe III : composés tridimensionnels de formule générale  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)_{0,5}[\text{TR}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  :  $(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{TR}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (TR = Sm (**7**), Y (**8**)).

Les monocristaux de type I se présentent sous forme de plaquettes (figure **VII.1.a**) tandis que ceux de type II et III ont une forme de bâtonnet (figure **VII.1.b**).

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et paramètres d'affinement sont données en annexe **VII.2**. Les positions atomiques, les paramètres de déplacement anisotrope ainsi que les principales distances inter atomiques des groupements lanthanides, oxalates et amines sont reportés en annexe **VII.3 - VII.8**.

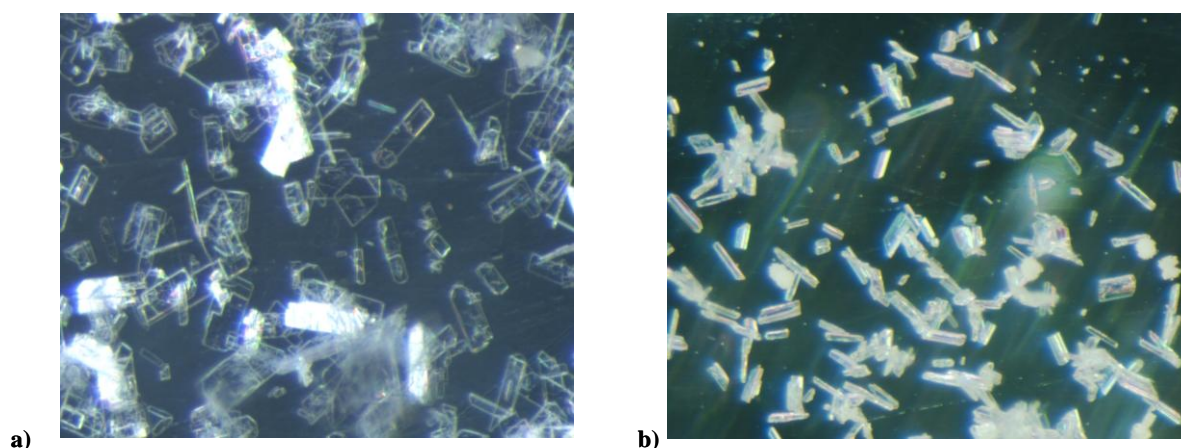


Figure VII.1 : Morphologie des monocristaux de type I (a) et de type II et III (b)

## VII.2 Les composés bidimensionnels (type I)

### VII.2.a Détermination structurale

Les données cristallographiques sont regroupés dans le tableau VII. Les quatre oxalates de type I (**1**, **4**, **5** et **6**) cristallisent dans une maille monoclinique.

Tableau VII.2 : Données cristallographiques des composés de type I

Composés	(1)	(4)	(5)	(6)
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$ (no.14)	$P2_1/c$ (no.14)	$P2_1/c$ (no.14)	$P2_1$ (no.4)
Paramètres de maille (Å)	a = 12.805 (3)	a = 11.9558 (2)	a = 11.7678 (8)	a = 11.7607 (2)
	b = 11.798 (3)	b = 13.0567 (2)	b = 12.8446 (7)	b = 15.0345 (2)
	c = 14.826 (4)	c = 15.4995 (2)	c = 15.4473 (10)	c = 12.8482 (2)
	$\beta = 96.16$ (1)°	$\beta = 108.68$ (1)°	$\beta = 108.34$ (3)	$\beta = 93.934$ (1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 2226.9 (9)	V = 2292.12 (6)	V = 2216.3 (2)	V = 2266.42 (6)
Z	4	4	4	4

Les structures de ces composés ont été résolues, par les méthodes directes, dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  pour (**1**),  $P2_1/c$  pour (**4**) et (**5**) et  $P2_1$  pour (**6**). Pour chacun des composés, la localisation des ions lanthanide et oxalate, qui forment la charpente structurale, a été facilement réalisée. Pour les composés (**1**), (**4**) et (**5**), les atomes de lanthanides occupent

deux sites cristallographiques indépendants alors que pour le composé (6), quatre sites cristallographiques sont distingués.

Pour le composé (1), l'atome d'azote N(2) présentait une valeur élevée de son facteur d'agitation thermique, sa position cristallographique a donc été partagée en deux positions N(2a) et N(2b) affectées d'un taux d'occupation à 0,5. Pour les trois autres composés, la localisation de l'amine et des molécules d'eau n'a pas posé de difficultés.

### VII.2.b Polyèdres de coordination des lanthanides

Dans les quatre oxalates, l'atome de lanthanide est entouré de neuf atomes d'oxygène issus de quatre groupements oxalates bis bidentates et d'une molécule d'eau. Le polyèdre LnO<sub>9</sub> formé peut être décrit comme un antiprisme à base carrée mono-cappé déformé (figure VII.2). Les longueurs de liaison Ln-O sont homogènes et comprises dans l'intervalle 2,494(2) - 2,644(2) Å et 2,432(4) - 2,644(2) Å pour Ln = La et Nd réciproquement. La diminution de la longueur moyenne de la liaison Ln-O de La, 2,547 Å au Nd, 2,496 Å est en accord avec la variation du rayon ionique de 1,216 Å pour La<sup>3+</sup> à 1,163 Å pour Nd<sup>3+</sup> dans la coordination neuf. [SHA-76].

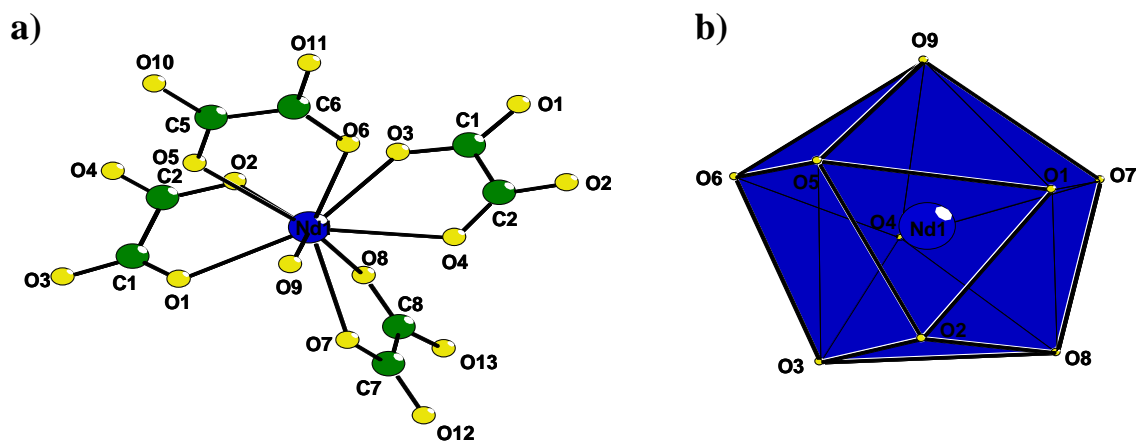


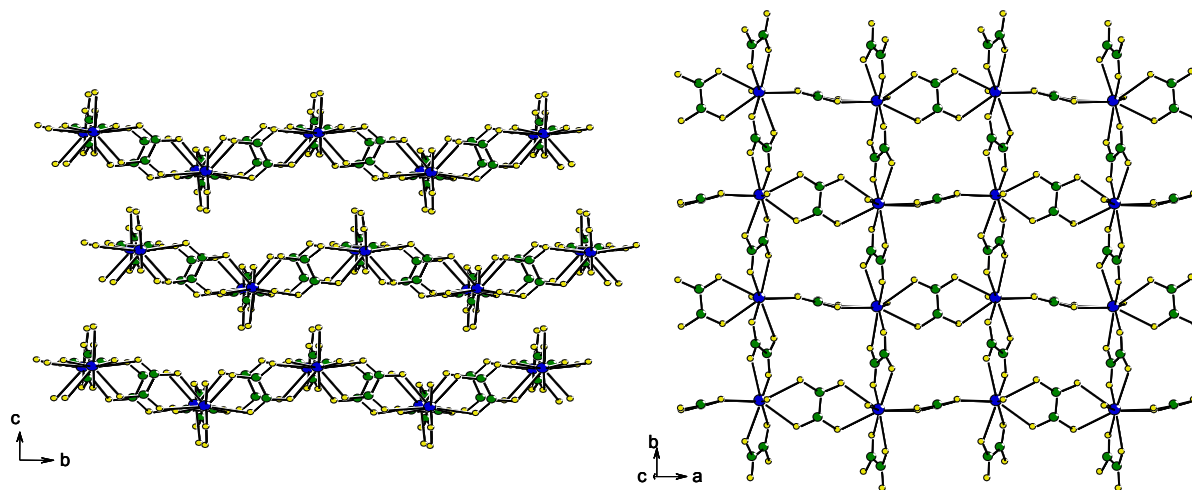
Figure VII.2 : (a) Environnement du néodyme et (b) polyèdre de coordination du Nd de type antiprisme à base carrée mono-cappé déformé dans la structure de  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

Pour ces quatre oxalates, les longueurs de liaisons C-O des ions oxalate varient de 1,239 à 1,288 Å, C-C de 1,435 à 1,574 Å, les angles de liaison O-C-O de 121,1 à 127,6° et O-C-C de 115,6 à 119,8°. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs moyennes déduites de la littérature (C-O = 1,24 Å, C-C = 1,55 Å, O-C-C = 117° et O-C-O = 125°) [HAH-57].

VII.2.c Réseau bidimensionnel

Les structures cristallines des oxalates de lanthanides de type **I** peuvent être décrites comme un arrangement bidimensionnel de polyèdres de lanthanides en coordination neuf et de ligands oxalates. Les polyèdres  $\text{LnO}_9$  sont connectés par les groupements oxalates bis bidentates pour former des cycles à quatre chaînons et ainsi obtenir des feuilletts  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  (figure **VII.3**). La molécule d'eau de coordination du polyèdre  $\text{LnO}_9$  pointe alternativement de part et d'autre du feuillet.

Ces feuilletts sont comparables à ceux observés pour les phases quadratiques décrites dans le chapitre **VI** mais les ponts oxalates qui relient les polyèdres entre eux ne sont plus symétriques ce qui entraîne une déformation du feuillet, d'où le nom de feuillet quadratique déformé.

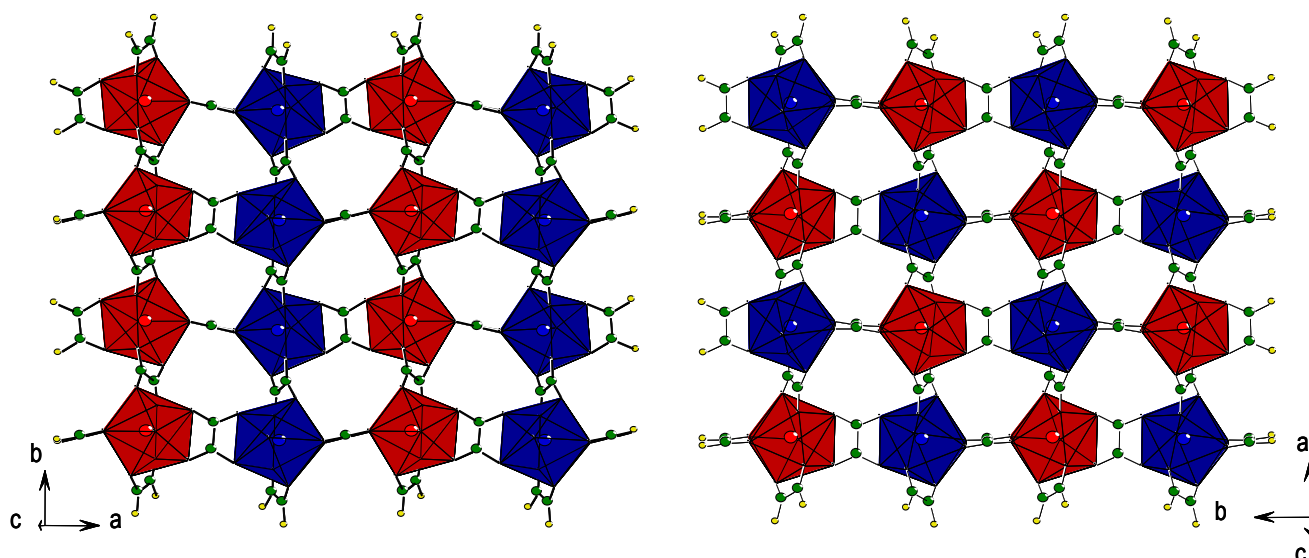


**Figure VII.3 : Projection de la structure  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  dans le plan (100) et représentation des cycles carrés en projection dans le plan (001).**

Pour les composés **(1)**, **(4)** et **(5)**, le feuillet  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  est construit à partir de deux atomes de néodyme indépendants. Deux modes de description de l'arrangement des polyèdres de lanthanide sont alors possibles en considérant que

(i) les polyèdres  $\text{Ln}(1)\text{O}_9$  d'une part, et les polyèdres  $\text{Ln}(2)\text{O}_9$  ( $\text{Ln}(1)$  en bleu et  $\text{Ln}(2)$  en rouge sur la figure **VII.4**), d'autre part sont reliés par le biais des ponts oxalates pour former des chaînes infinies  ${}^\infty[\text{Ln}(1)(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  et  ${}^\infty[\text{Ln}(2)(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  dans la direction  $[010]$ , l'association de ces chaînes via les autres oxalates forment ensuite le feuillet  ${}^\infty[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  (figure **VII.4.a**).





**Figure VII.4 :** Représentation des enchaînements des polyèdres de lanthanides dans les structures de (a)  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$  et (b)  $(H_2BD)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$  ( $Ln = La, Nd$ ).

(ii) que le polyèdre  $Ln(1)O_9$  est lié par quatre ponts oxalates aux polyèdres  $Ln(2)O_9$  et réciproquement, générant ainsi le feuillet  $\infty^2[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2]^-$  (figure **VII.4.b**).

#### VII.2.d Occupation de l'espace interfeuillelet

Les molécules d'eau ainsi que les amines diprotonnées localisées entre les feuillettes et en assurant la cohésion par le biais de liaisons hydrogène de type  $N-H \cdots O$  et  $O-H \cdots O$  comme le montre les distances  $N \cdots O$  et  $O \cdots O$  comprises entre 2,771(12) et 3,068(17) Å [**JEF-97**].

Dans le composé (**2**), l'atome d'azote N(1) de la molécule d'éthylènediamine est liée à deux atomes d'oxygène O(2) du polyèdre  $Ln(2)O_9$  et à Ow(3), une molécule d'eau libre située dans l'espace interfeuillelet (figure **VII.5**), l'azote N(2) de la seconde éthylènediamine est lié à une molécule d'eau Ow(2).

Les trois molécules d'eau Ow(1), Ow(2) et Ow(3) sont également liées aux feuillettes par le biais d'oxygènes du polyèdre  $LnO_9$ . La coordination des molécules d'eau Ow1 est tétraédrique alors que celles de Ow(2) et Ow(3) sont trigonales. Ces molécules d'eau participent donc à la cohésion des feuillettes.

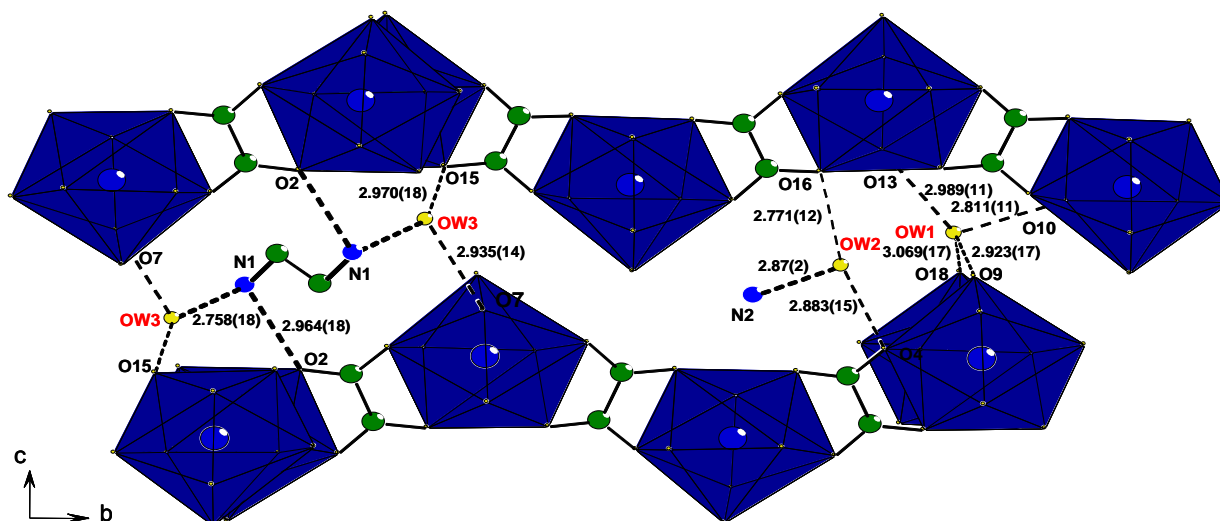


Figure VII.5 : Positionnement de l'amine et des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet et distances  $N-H\cdots O$ ,  $O-H\cdots O$  pour  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]\cdot 1,5H_2O$ .

Dans les composés (4), (5) et (6), les diamines sont également reliées aux atomes d'oxygène des polyèdres  $LnO_9$  via trois liaisons hydrogène  $N-H\cdots O$  (figure VII.6).

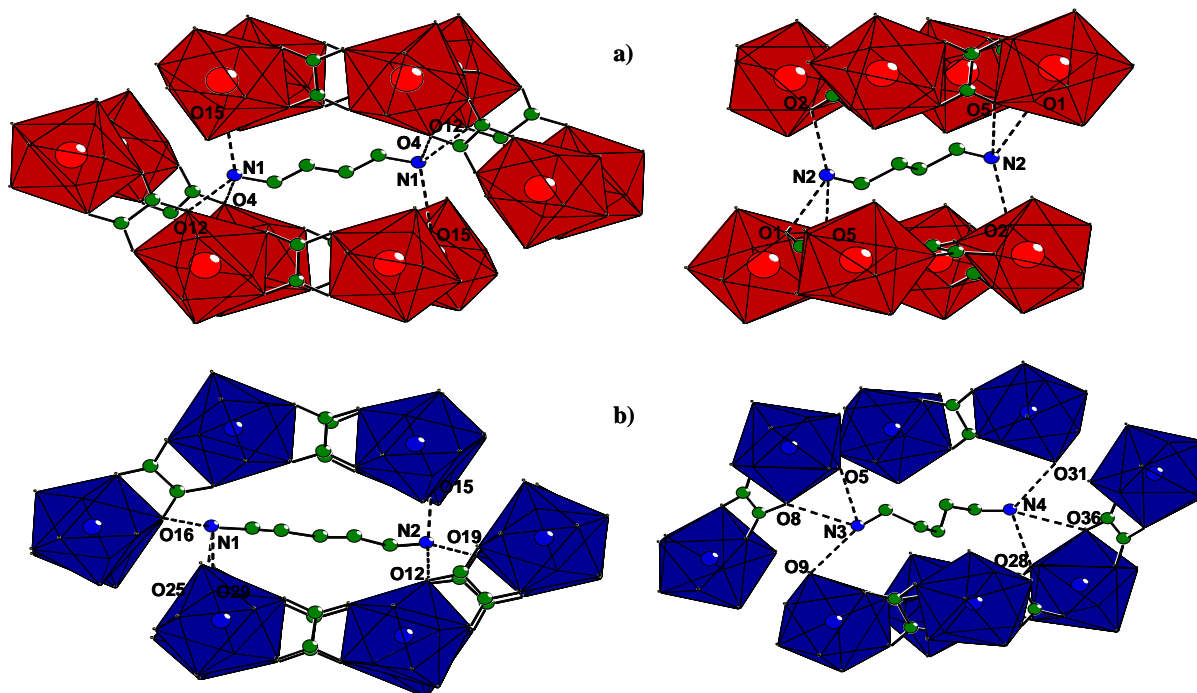


Figure VII.6 : Positionnement de l'amine dans l'espace interfeuillet pour (a)  $(H_2BD)_{0,5}[La(H_2O)(C_2O_4)_2]\cdot 0,5H_2O$  et (b)  $(H_2PED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2]\cdot 0,5H_2O$ .

Les liaisons N-O sont comprises entre 2,847(3) et 3,075(3) Å (**4**) et (**5**) et entre 2,901 et 3,084 Å pour (**6**), en accord avec les valeurs moyennes rencontrées dans la littérature [JEF-97].

Tableau VII.3 : Distance N-H $\cdots$ O dans les composés (H<sub>2</sub>BD)<sub>0,5</sub>[Ln(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5H<sub>2</sub>O (**4**) et (**5**) (Ln = La, Nd) et (H<sub>2</sub>PED)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5H<sub>2</sub>O (**6**).

	(H <sub>2</sub> BD) <sub>0,5</sub> [Ln(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 0,5H <sub>2</sub> O				(H <sub>2</sub> PED) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 0,5H <sub>2</sub> O			
	<i>La</i>		<i>Nd</i>					
<i>Amine 1</i>	N(1)-O(15)	2,877(3) Å	N(1)-O(11)	2,898(8) Å	N(1)-O(16)	2,993(6) Å	N(2)-O(15)	2,901(6) Å
	N(1)-O(12)	3,028(3) Å	N(1)-O(10)	2,932(8) Å	N(1)-O(25)	3,017(6) Å	N(2)-O(12)	2,914(6) Å
	N(1)-O(4)	3,075(3) Å	N(1)-O(18)	2,996(9) Å	N(1)-O(29)	3,028(6) Å	N(2)-O(19)	3,084(6) Å
<i>Amine 2</i>	N(2)-O(1)	2,847(3) Å	N(2)-O(8)	2,865(8) Å	N(3)-O(8)	2,918(8) Å	N(4)-O(28)	2,939 (9) Å
	N(2)-O(2)	2,923(3) Å	N(2)-O(4)	2,991(7) Å	N(3)-O(9)	2,940(9) Å	N(4)-O(36)	2,953(9) Å
	N(2)-O(5)	3,016(3) Å	N(2)-O(12)	3,046(7) Å	N(3)-O(5)	3,037(9) Å	N(4)-O(31)	2,969(9) Å

Dans ces composés (**4**), (**5**) et (**6**), les molécules de 1,4-diaminobutane ((**4**), (**5**)) et 1,5-diaminopentane (**6**) présentent chacune deux conformations différentes (figure VII.7).

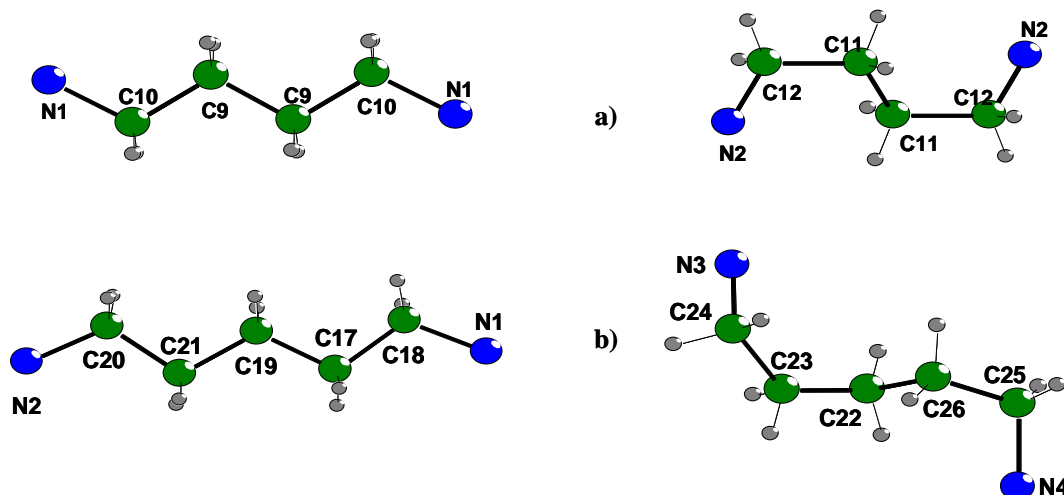


Figure VII.7 : Configurations de la 1,4-diaminobutane (a) et de la 1,5-diaminopentane (b).

Pour une des 1,4-diaminobutane, les composés (**4**) et (**5**), l'angle diédral formé par les atomes N(1)-C(10)-C(9)-C(9) est de 177,87°, ce qui montre que les atomes de carbone et d'azote de cette amine sont quasiment dans un même plan. Pour l'autre, l'angle diédral formé par les atomes N(2)-C(12)-C(11)-C(11) est de 68,8°, les deux fonctions amines sortent du plan formé par les atomes de carbone (Tableau VII.4).

Tableau VII.4 : Distance N-N et angles (C-C-C-C et N-C-C-C) des amines dans les composés  $(H_2BD)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$  (4) et (5) ( $Ln = La, Nd$ ) et  $(H_2PED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$  (6).

		Distance (Å) N-N	Angle (°) C-C-C-C	Angle (°) N-C-C-C
BD	Amine 1	$d_{N1-N1} = 6,320(4)$	180	177,87
	Amine 2	$d_{N2-N2} = 5,487(4)$	180	68,8
PED	Amine 1	$d_{N1-N2} = 7,566(7)$	174,88 / 174,93	172,84 / 173,48
	Amine 2	$d_{N3-N4} = 6,036(11)$	53,00 / 157,46	66,61 / 71,30

De même pour le composé (6), la moitié des 1,5 diaminopentane est presque planaire avec des valeurs d'angle diédral formé respectivement par les atomes N(1)-C(17)-C(18)-C(19) et N(2)-C(21)-C(20)-C(19) de 172,84 et 173,48°. La deuxième moitié est déformée, les atomes de carbone formant des angles C(22)-C(23)-C(24)-C(25) de 53,00° et C(23)-C(24)-C(25)-C(26) de 157,46°, les fonctions amines étant elles aussi décalées d'un angle d'environ 70°.

Une molécule d'eau est présente dans chacune des structures avec une coordination trigonale (figure VII.8), cette molécule participe ainsi à la cohésion des feuilletts.

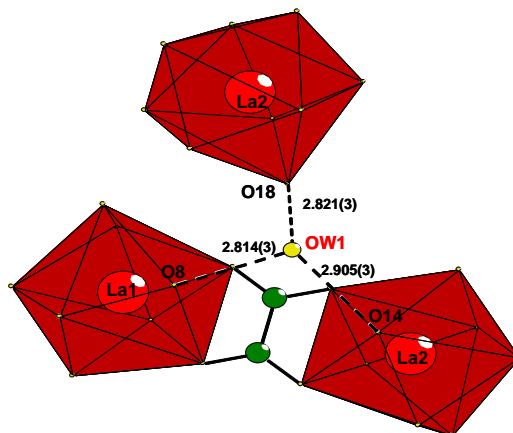


Figure VII.8 : Environnement trigonal des molécules d'eau dans les composés  $(H_2BD)_{0,5}[La(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$ .

## VII.3 Les composés tridimensionnels du type II

### VII.3.a Détermination structurale

Les composés de type II sont tridimensionnels et présentent une structure en nid d'abeille. Le composé  $(H_2ED)_{0,5}[Tb(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$  (2) cristallise dans une maille triclinique, sa structure a été résolue dans le groupe d'espace  $P-1$ . Le composé

(H<sub>2</sub>PRD)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O (**3**) cristallise dans une maille monoclinique et sa structure résolue dans le groupe d'espace C2/c (Tableau VII.5).

Après affinement du squelette du composé (**3**), la synthèse de Fourier révèle deux sites cristallographiques (8f) et un site (4e). En affectant un atome d'azote au site (8f) et deux atomes de carbone au second site (8f) et au site (4e) (leur taux d'occupation étant fixé à 1), les facteurs de reliabilité diminuent sensiblement. Néanmoins, les valeurs d'agitation thermique restent un peu élevées.

Tableau VII.5 : Données cristallographiques des composés de type II

Composés	(H <sub>2</sub> ED) <sub>0,5</sub> [Tb(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•1,5H <sub>2</sub> O (2)	(H <sub>2</sub> PRD) <sub>0,5</sub> [Nd(H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]•H <sub>2</sub> O (3)
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1 (no.2)	<i>C</i> 2/c (no.15)
Paramètres de maille (Å)	a = 7,5630 (4) b = 11,7883 (5) c = 12,7216 (6) $\alpha$ = 98,804 (3)° $\beta$ = 90,883 (3)° $\gamma$ = 107,919 (2)°	a = 22,934 (1) b = 7,7325 (5) c = 12,9532 (6) $\alpha$ = 90° $\beta$ = 96,916 (2)° $\gamma$ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1064,10 (9)	V = 2280,3 (2)
Z	2	4

### VII.3.b Polyèdres de coordination des lanthanides

Dans le composé (**2**), l'atome de terbium occupe deux sites cristallographiques indépendants alors que dans le composé (**3**), le néodyme n'occupe qu'un seul site cristallographique. Dans les deux cas, l'atome de lanthanide est entouré de neuf atomes d'oxygène provenant de quatre groupements oxalate bis-bidentates et sa sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau (figure VII.9.a). La géométrie de ces polyèdres est dans tous les cas un antiprisme à base carrée mono-cappé déformé (figure VII.9.b). Les longueurs de liaison Ln-O sont comprises dans l'intervalle 2,372(7) - 2,523(8) Å et 2,460(6) - 2,520(6) Å pour Ln = Tb et Nd réciproquement.

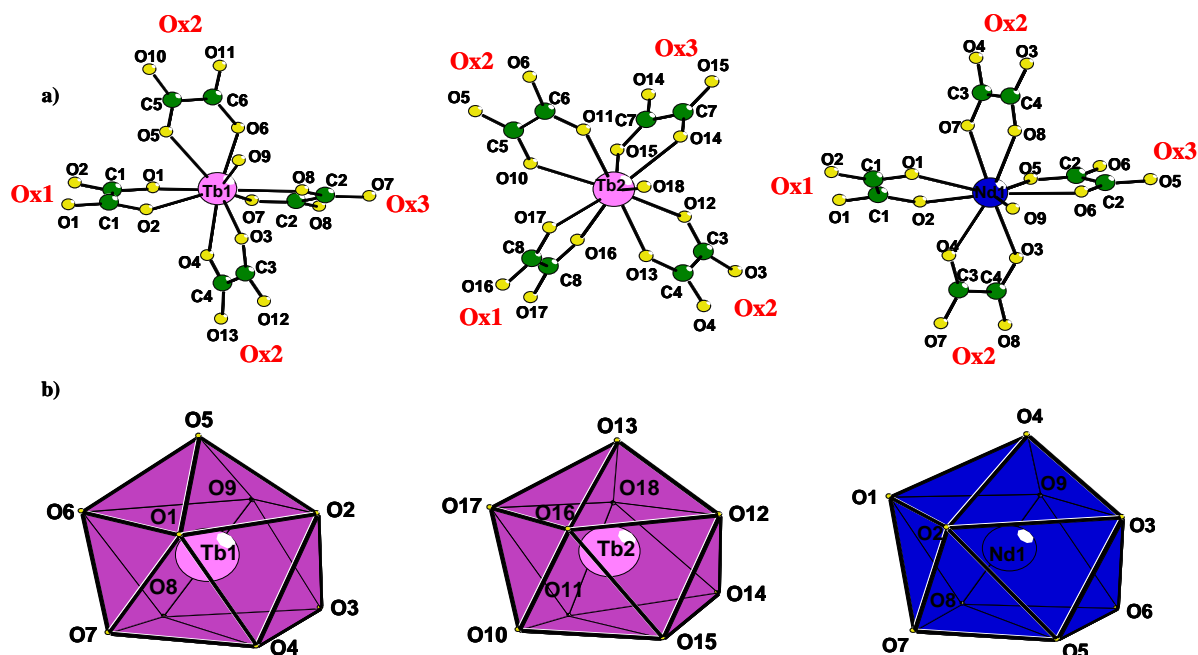


Figure VII.9 : (a) Environnement des atomes de terbium et de néodyme et (b) polyèdre de coordination du Tb et Nd de type antiprisme à base carrée mono-cappé déformé.

Dans ces deux composés, les longueurs de liaisons des ions oxalates C-O varient de 1,240(9) à 1,284(12) Å, C-C de 1,517(15) à 1,567(13) Å et les angles de liaison O-C-O de 124,0(8) à 128,1(8)° et O-C-C de 114,5(8) à 118,8(8)° et sont en accord avec les valeurs moyennes déduites de la littérature (C-O = 1,24 Å, C-C = 1,55 Å, O-C-C = 117° et O-C-O = 125°) [HAH-57].

### VII.3.c Réseau tridimensionnel

Les structures cristallines des oxalates de lanthanides de type **II** sont bâties sur un arrangement tridimensionnel des polyèdres de lanthanides et de ligands oxalate bis-bidentates. Cependant, pour comprendre la construction de l'arrangement tridimensionnel, il nous semble utile de le décomposer en plusieurs étapes. Pour simplifier prenons le cas du composé (3) plus symétrique. Deux polyèdres NdO<sub>9</sub> vont se lier via le groupement oxalate Ox1 (C1-C1) pour former un « dimère ». Les ponts oxalates Ox2 (C3-C4) relient les dimères pour former des rubans contenus dans le plan (010) et se développent selon la direction [001] (figure VII.10). Le plan formé par les atomes de lanthanides dans ce ruban sera appelé plan **P**.

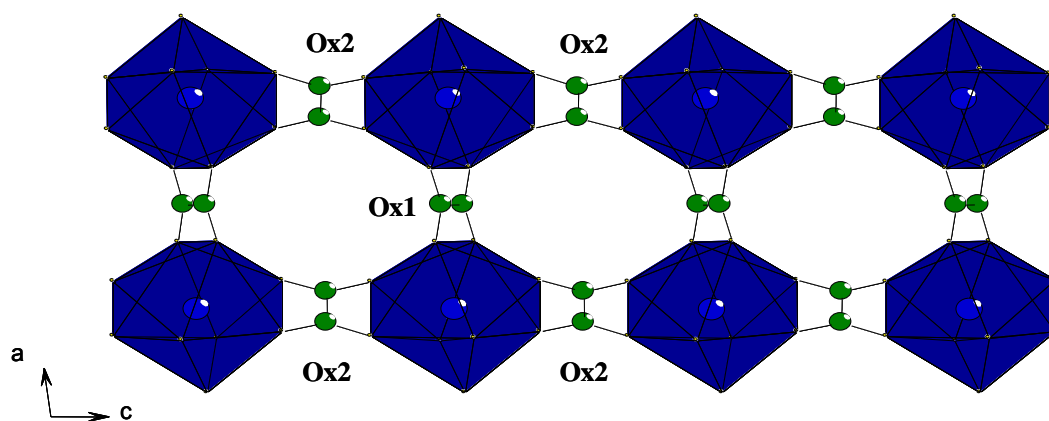


Figure VII.10 : Vue d'un ruban formé par l'association de polyèdres  $LnO_9$  et des ponts oxalates Ox1 et Ox2 dans le plan 010.

Les rubans sont connectés entre eux par le biais des groupements oxalates, Ox3 (C2-C2) pontant alternativement au dessus et en dessous du plan (figure VII.11) en formant un angle de  $39,48^\circ$  pour Tb et  $37,32^\circ$  pour Nd.

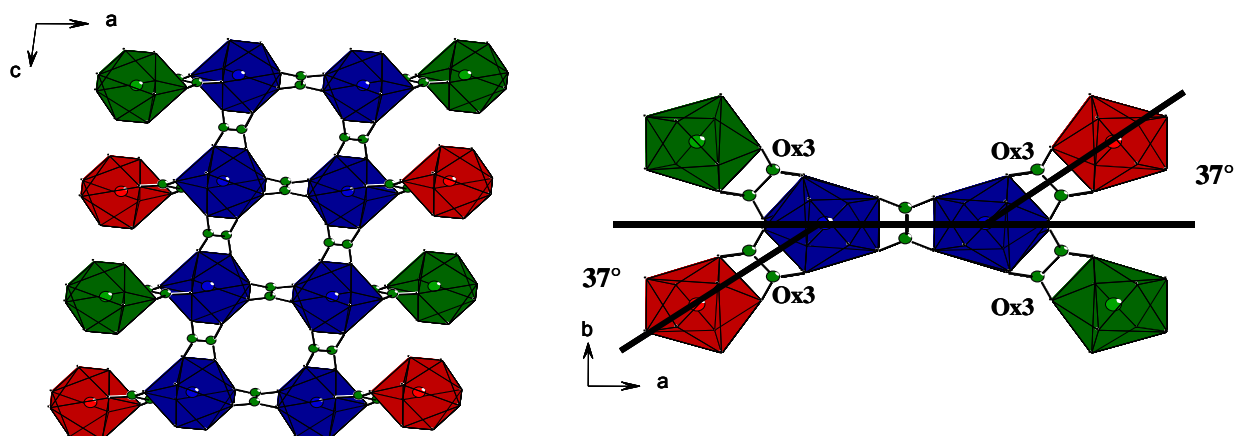


Figure VII.11 : Représentation des polyèdres hors du plan P

La connexion des rubans par les groupements oxalates Ox3 génère une structure tridimensionnelle en nid d'abeille déformé dans laquelle se développent des tunnels dans la direction [001] (figure VII.12).

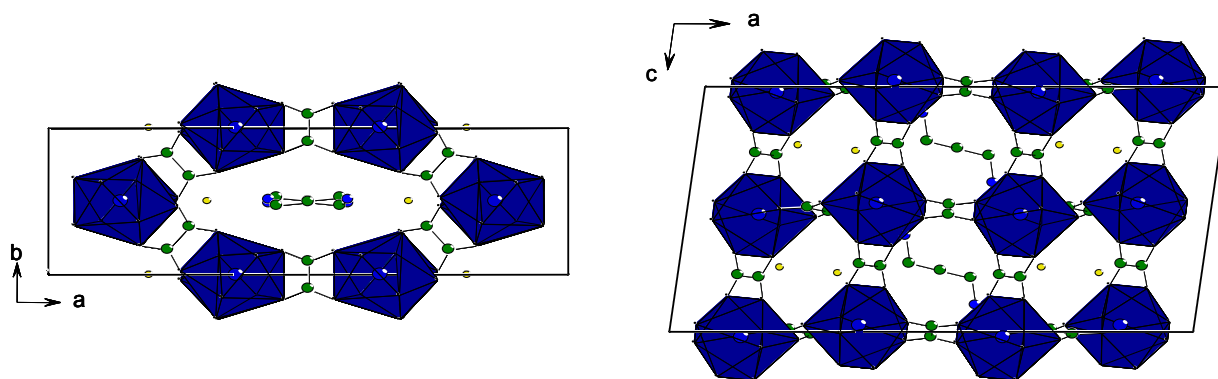


Figure VII.12 : Vue dans la direction [001] (a) et dans le plan (010) (b) du composé  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

### VII.3.d Localisation de l'amine et des molécules d'eau

Les tunnels de forme elliptique sont constitués de l'assemblage de douze polyèdres  $\text{LnO}_9$ , six appartenant au plan **P** (en bleu sur la figure VII.13.b) et six appartenant au plan **d** (image de P par rotation suivant l'axe d'ordre 2 situé au milieu des cavités (en rouge sur la figure VII.13.b) (dans le cas du néodyme). Perpendiculairement aux tunnels, le long de l'axe [010] se développent des tunnels hélicoïdaux engendrés par la connexion de polyèdres de lanthanide avec les oxalates Ox2 et Ox3 (figure VII.13.a).

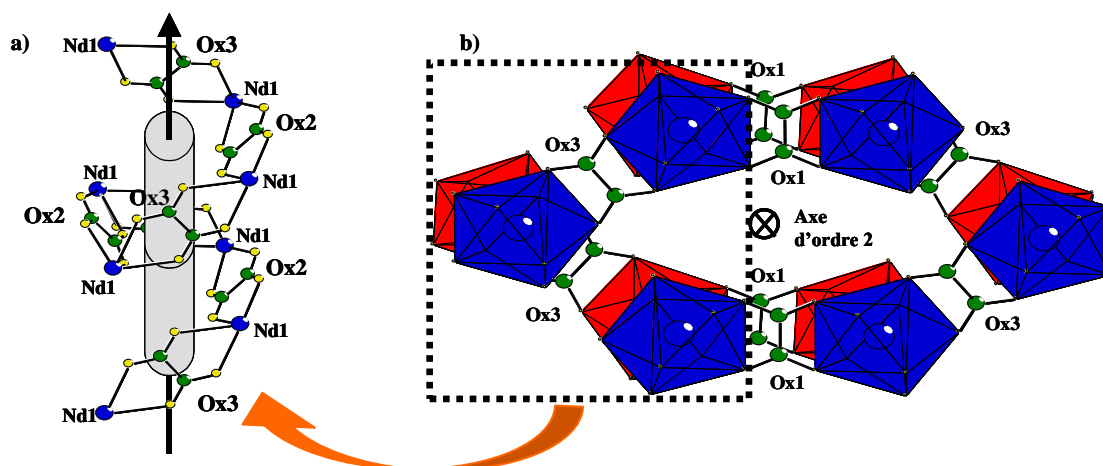


Figure VII.13 : Représentations (a) de l'hélice orientée dans la direction [010] et (b) d'un tunnel apparaissant dans la direction [001].

Cet arrangement structural a déjà été rencontré dans le composé  $(\text{H}_2\text{PR1,2D})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtenu à partir d'une diamine différente, la 1,2 diaminopropane [MOH-06]. Ce composé cristallise dans une maille triclinique de paramètres



de maille proches de ceux du composé (2) :  $a = 7.8130 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.8800 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9940 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.092^\circ$ ,  $\beta = 93.930^\circ$ ,  $\gamma = 108.359^\circ$ .

La différence de symétrie entre les composés (2) et (3) s'explique par la différence de positionnement de l'amine entraînant une diminution de la symétrie dans le cas du composé (2) ainsi qu'une déformation différente des canaux. Cette déformation des canaux est surtout remarquable entre le composé  $(\text{H}_2\text{PR1,2D})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et le composé (3). Le tunnel elliptique du composé  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (dimension :  $11.4 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$ ) est plus « circulaire » que dans le cas du composé (3). En effet, l'amine utilisée n'est pas linéaire, la deuxième fonction amine est positionnée sur le second carbone et encombre donc plus le tunnel dans lequel elle se trouve.

Les amines et les molécules d'eau viennent se loger dans les différents tunnels. Toutes se lient au squelette par le biais de liaisons hydrogènes à des distances comprises entre  $2.751(8) \text{ \AA}$  et  $2.940(9) \text{ \AA}$  pour le composé (2) et entre  $2.750(6) \text{ \AA}$  et  $3.184(9) \text{ \AA}$  pour le composé (3).

Dans le composé (2), l'amine est reliée à deux atomes d'oxygène provenant de polyèdres  $\text{TbO}_9$  et à une molécule d'eau Ow(3). Dans le composé (3), les trois atomes d'oxygène qui relient l'amine proviennent des polyèdres  $\text{NdO}_9$  (figure VII.14).

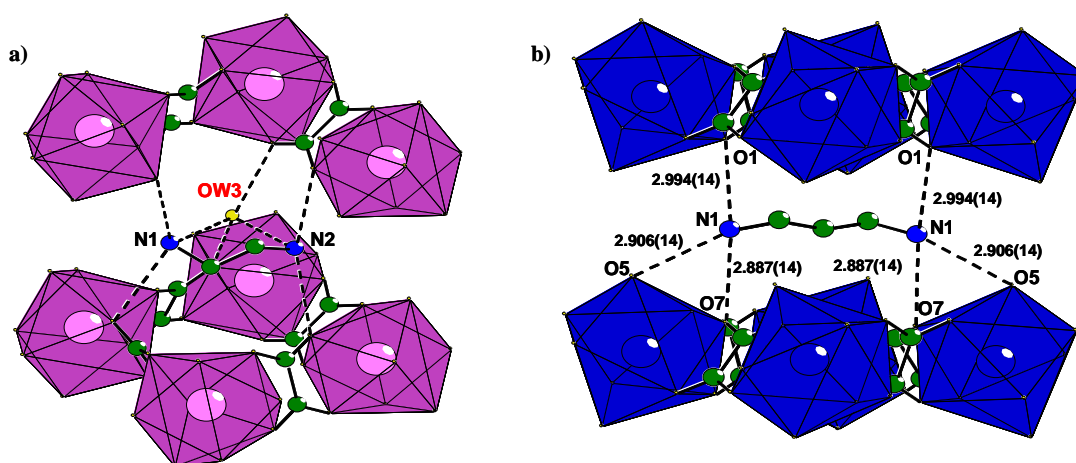


Figure VII.14 : Positionnement de l'amine dans l'espace interfeuillet pour  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (a) et  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (b)

Dans le composé (2), les molécules d'eau sont observées soit en coordination trigonale Ow(1) et Ow(2) soit en coordination tétraédrique Ow(3) (figure VII.15). La molécule d'eau du composé (3) est observée dans un environnement trigonal.

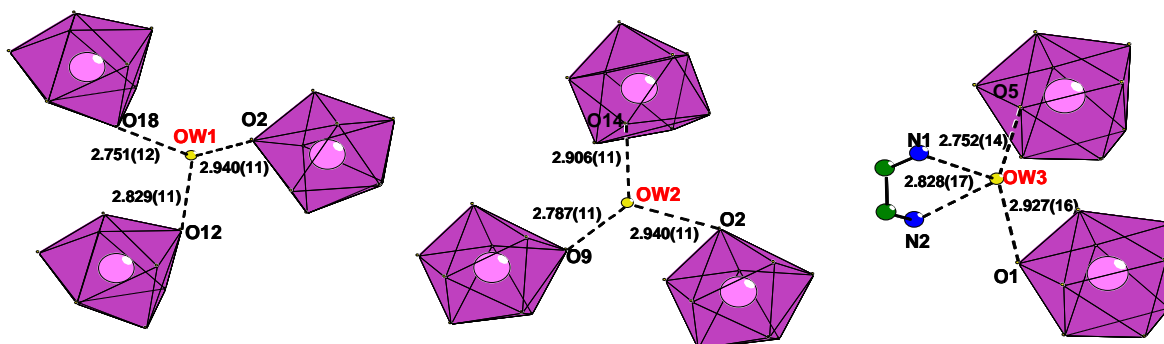


Figure VII.15 : Environnement trigonal des molécules d'eau Ow(1) et Ow(2), tétraédrique pour Ow3 dans le composé (2) .

## VII.4 Composés de type III

### VII.4.a Détermination structurale

Les composés  $(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{TR}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (TR = Sm (7), Y (8)) cristallisent dans une maille monoclinique et leur structure a été résolue dans  $P2_1/c$  (Tableau VII.6).

Tableau VII.6 : Données cristallographiques des composés de type III

Composés	$(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (no.14)	$P2_1/c$ (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 8.3623 (8)	a = 8.3210 (6)
	b = 17.664 (2)	b = 17.101 (1)
	c = 9.312 (1)	c = 9.251 (1)
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 103.426 (4)^\circ$	$\beta = 103.076 (4)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1337.9 (2)	V = 1282.2 (2)
Z	4	4

### VII.4.b Polyèdres de coordination

Dans les composés (7) et (8), l'atome de lanthanide occupe un seul site cristallographique. Il est entouré de huit atomes d'oxygène provenant de quatre groupements

oxalate bis-bidentates (figure VII.16.a). D'après l'analyse des angles O-Ln-O [les 16<sup>ème</sup>, 17<sup>ème</sup> et 18<sup>ème</sup> angles O-Ln-O les plus faibles sont respectivement de 86.50°, 114.39°, 115.48° pour Sm 84.40°, 105.43°, 114.26° pour Y], selon les critères de Haigh [HAI-95], la géométrie des polyèdres SmO<sub>8</sub> et YO<sub>8</sub> peut être décrite comme un antiprisme à base carrée déformée (figure VII.16.b) Pour compléter la description de ces polyèdres, le formalisme de Hoard et Silverton [HOA-63] a été utilisé. La valeur de l'angle entre les plans moyens donne une valeur proches de 10° (SmO<sub>8</sub> : 12.52°, YO<sub>8</sub> : 11.02°) ce qui entraîne que les bases des antiprismes ne soient pas parallèles comme dans l'antiprisme idéal. Les longueurs de liaison Ln-O sont comprises dans l'intervalle 2,392(4) - 2,445(2) Å pour Sm et 2,21(2) - 2,53(2) Å pour Y.

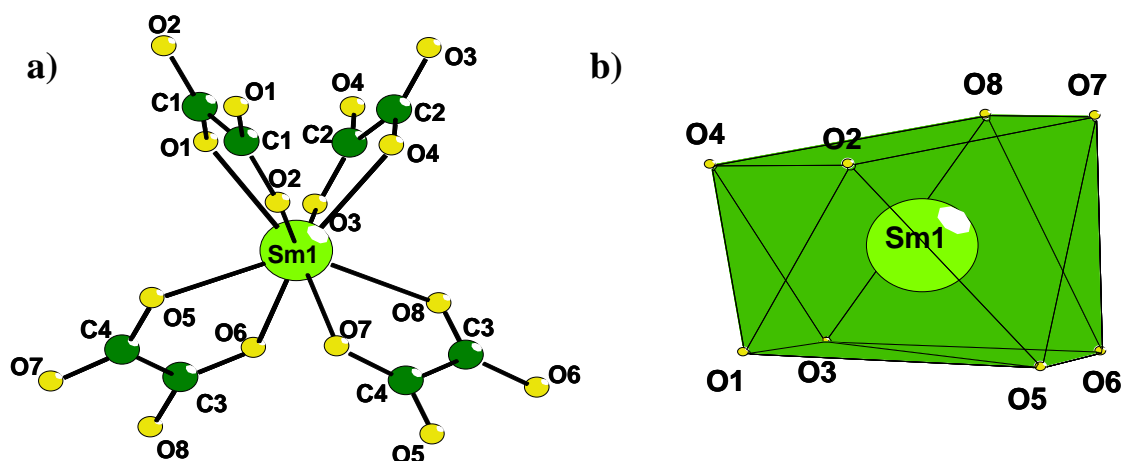


Figure VII.16 : Environnement a) et polyèdre de coordination de type antiprisme à base carrée déformée b) du samarium dans  $(H_2OD)_{0,5}[Sm(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ .

Pour l'oxalate de samarium, les longueurs de liaisons des ions oxalate C-O (1,242 à 1,260 Å), C-C (1,549 à 1,553 Å) et les angles de liaison O-C-O (126,2 à 127,1°) et O-C-C (115,9 à 117,6°) sont en bon accord avec la littérature [HAH-57]. En revanche pour l'oxalate d'yttrium, les longueurs de liaisons des ions oxalates sont plus disparates, C-O varie de 1,166 à 1,340 Å, C-C de 1,340 à 1,700 Å et les angles de liaison O-C-O de 116,3 à 136,3° et O-C-C de 110,5 à 122,5°.

#### VII.4.c Squelette tridimensionnel

La structure cristalline des oxalates de lanthanides de type III peut être décrite à partir de polyèdres LnO<sub>8</sub> connectés par des groupements oxalates bis-bidentates Ox2 et Ox3

formant des cycles à six chaînons (figure VII.17.a). L'assemblage des chaînons via l'oxalate Ox1 aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel (figure VII.17.b).

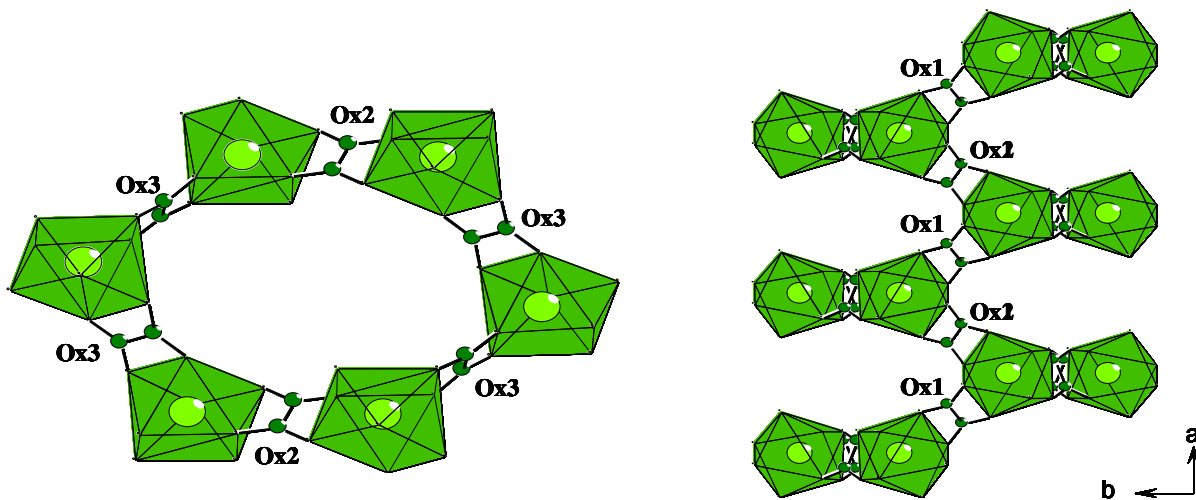


Figure VII.17 : (a) Vue des cycles à six chaînons et (b) vue suivant [001] de l'enchaînement des polyèdres  $SmO_8$  via les ions oxalate dans la structure des composés (7) et (8).

#### VII.4.d Emplacement des amines

La molécule de 1,8 diamino-octane est liée par des liaisons hydrogène de type  $N-H \cdots O$  à trois atomes d'oxygène O(2) et O(8) du polyèdre  $LnO_8$  et à Ow(1), une molécule d'eau libre située dans l'espace interfeuillet (figure VII.17).

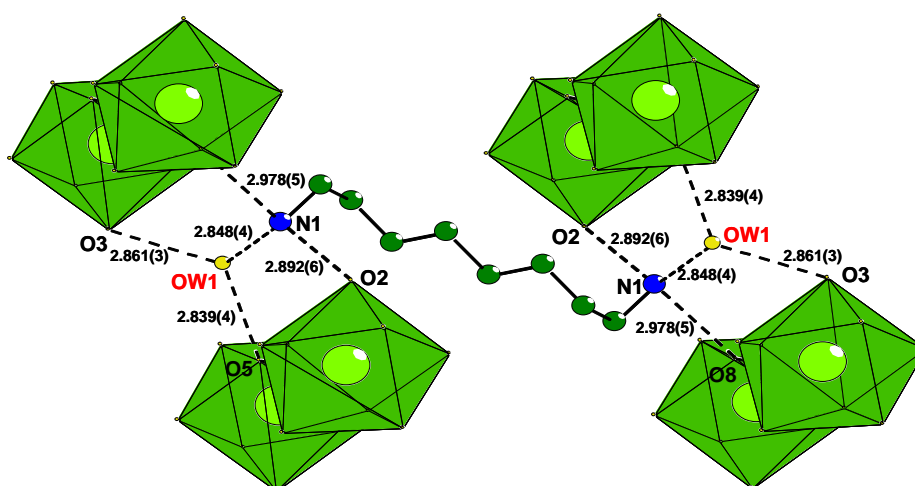


Figure VII.18 : Positionnement de l'amine et de la molécule d'eau dans l'espace interfeuillet et distances  $N \cdots O$ ,  $O \cdots O$  dans les composés (7) et (8).

La coordinence de la molécule d'eau Ow(1) est trigonale. Les différentes liaisons N...O et O...O sont de l'ordre de 2,9 Å soit des valeurs typiques de ce type de liaison.

## VII.5 Synthèse des poudres

Différents essais de synthèse ont été menés afin d'obtenir les oxalates décrits précédemment exempts d'impuretés. La synthèse s'est faite par voie hydrothermale selon le même protocole que celles des monocristaux. Les produits purs ont pu être synthétisés pour les composés  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) et  $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , Ln = La (**4**) et Nd (**5**). En revanche, les composés  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{H}_2\text{PED})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**6**) et  $(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**) et (**8**) n'ont pu être obtenus sous forme pure.

### VII.5.a Synthèse de $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH.

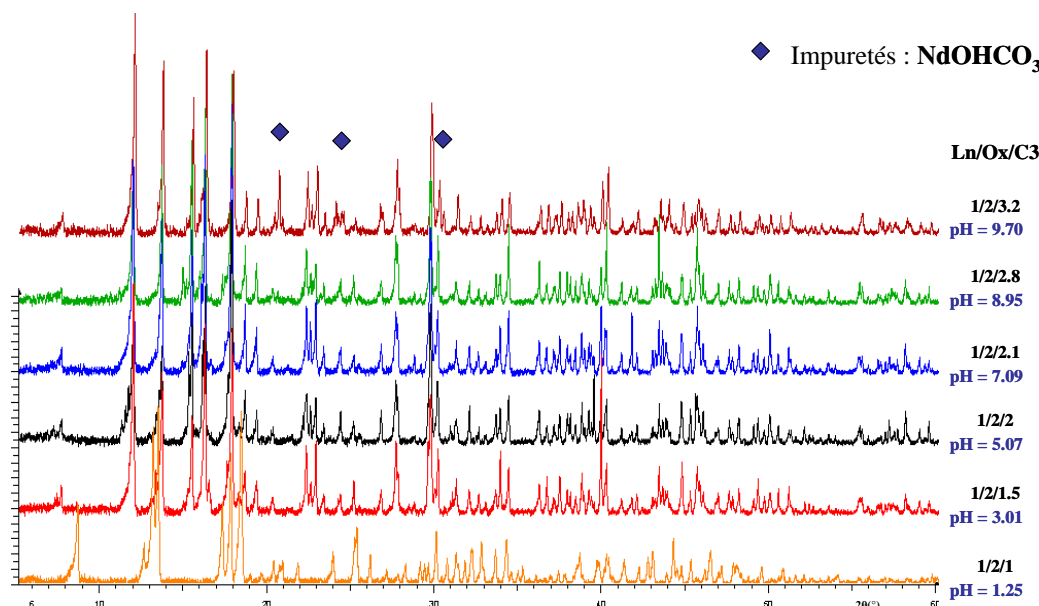
Les essais ont été menés de telle sorte à maintenir constants les volumes de nitrate de néodyme (0,1M) et d'acide oxalique (0,1M) ajoutés. Les différentes valeurs de pH ont été obtenues en faisant varier les rapports amine/H<sub>2</sub>O à volume total constant de 16 mL. Les résultats présentés ont été réalisés avec la 1,3 diaminopropane (tableau VII.7)

**Tableau VII.7 : Synthèse de  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en faisant varier le volume (mL) d'amine.**

<b>Nd<sup>3+</sup> (0,1M)</b>	<b>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,1M)</b>	<b>N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub> (0,2M)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>pH</b>	<b>Phase obtenue</b>
2,5	5	1,3	7,2	1,25	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2,5	5	1,9	6,6	3,01	$(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
2,5	3	2,5	6	5,07	$(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
2,5	5	2,6	5,9	7,09	$(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
2,5	5	3,5	5	8,95	$(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
2,5	5	4	4,5	9,70	$(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NdOHCO}_3$

La température de synthèse choisie correspond à celle ayant permis d'obtenir les monocristaux (150°C). Le temps de synthèse ainsi que la vitesse de refroidissement ont été optimisés afin d'améliorer la cristallinité de la poudre sans en modifier la composition. Ainsi,

les synthèses ont été réalisées en étuve programmable à 150°C pendant sept jours suivi d'un refroidissement à 10°C/h.



**Figure VII.19 : Diagrammes de poudres de la synthèse de  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  en fonction du pH.**

En milieu très acide, la phase  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [OLL-69] se forme. Dans une gamme de pH comprise entre 3 et 9, la phase  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  est obtenue pure. Vers pH = 9, une impureté correspondant à la phase  $\text{NdOHCO}_3$  se forme (figure VII.19). La phase  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  est donc obtenue pure dans une large gamme de pH.

Des études similaires sur les phases  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) et  $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**5**) ont montrées qu'elles étaient également obtenues pures dans cette même zone de pH. De ce fait, les synthèses qui seront décrites par la suite seront effectuées dans le rapport molaire  $\text{Ln}/\text{Ox}/\text{Cn} = 1/2/2,5$  ; nous avons vérifié que le pH n'était pas fortement modifié par la nature de l'amine (et donc son pKb)

#### VII.5.b Extension aux autres terres rares.

La synthèse des poudres  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2-4$ ) a été étendue à toute la série des terres rares pour les composés avec l'éthylènediamine (figure VII.20), la 1,3 diaminopropane (figure VII.21) et la 1,4 diaminobutane (figure VII.22).

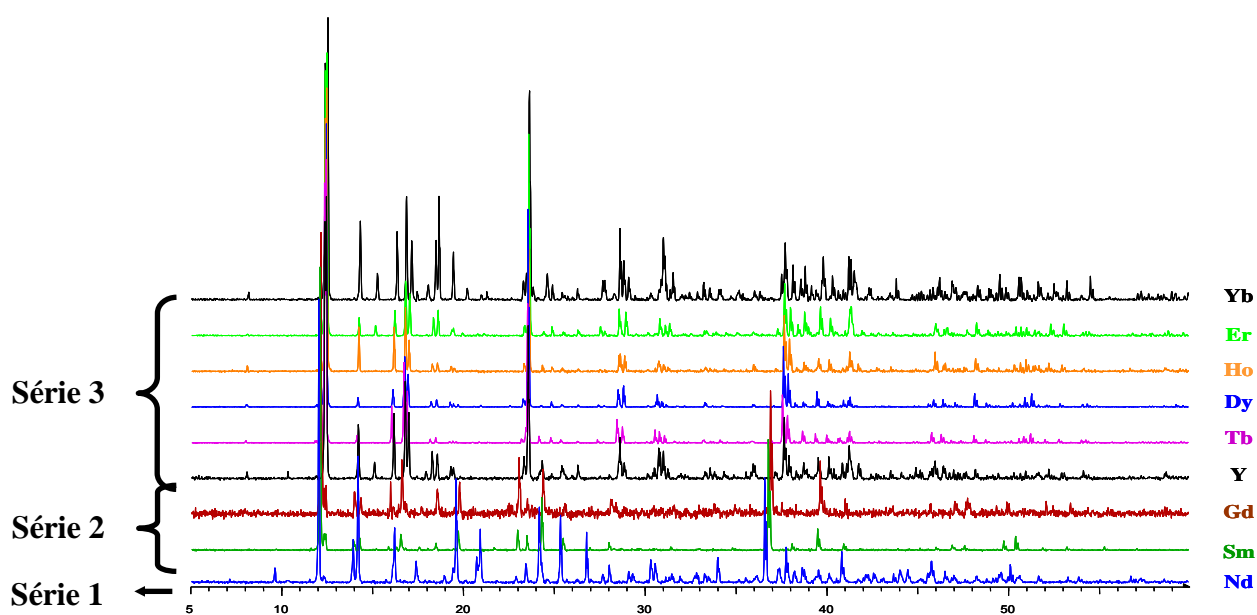


Figure VII.20 : Diagrammes de poudres obtenus avec l'éthylènediamine et différentes terres rares (TR = Y, Nd, Sm-Yb)

Avec l'éthylènediamine (figure VII.20), trois séries de composés sont observés, pour le néodyme (série 1), du samarium au gadolinium (série 2) et du gadolinium à l'ytterbium (série 3). La série 1 est caractéristique du composé  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (2D) cristallisant dans la maille monoclinique de type I. La poudre est obtenue pure, les paramètres de maille ont été affinés dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  et reportés dans le tableau VII.8, les résultats d'affinement sont reportés en annexe VII.10. La série 3, obtenue pour les terres rares (Y, Tb-Yb), correspond aux composés de type II (3D), les poudres n'ont cependant pas été obtenues pures. Enfin, la série 2, obtenue avec le samarium et le gadolinium, se différencie des deux premières. Des tentatives d'affinement de ces deux poudres ont été réalisées dans les groupes d'espace des composés de type I ( $P2_1/c$ ) et II ( $P-1$ ) mais toutes les raies ne peuvent être indexer ce qui semble indiquer une symétrie différente.

Comme le montre la figure VII.21, la phase  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{TR}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3D, type II) se forme du praséodyme jusqu'à l'ytterbium. A partir du samarium, une modification du profil est observée sur le diffractogramme avec l'apparition de nouvelles raies qui s'intensifient avec la diminution du rayon du lanthanide. Cette apparition de nouvelles raies pourrait suggérer une diminution de la symétrie. L'affinement des paramètres de maille pour le praséodyme et le néodyme a été effectué dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$  (tableau VII.8). Les paramètres a et c diminue avec la taille du rayon ionique alors que b

évolue très peu. Lorsque le rayon du lanthanide diminue, les polyèdres ont tendance à se rapprocher ce qui rétrécit la dimension des tunnels hélicoïdaux formés parallèlement à la direction [010] d'où une diminution des paramètres a et c. En revanche, l'amine située dans les cavités formées selon la direction [001] empêche le rétrécissement de cette cavité ce qui explique la faible variation du paramètre b.

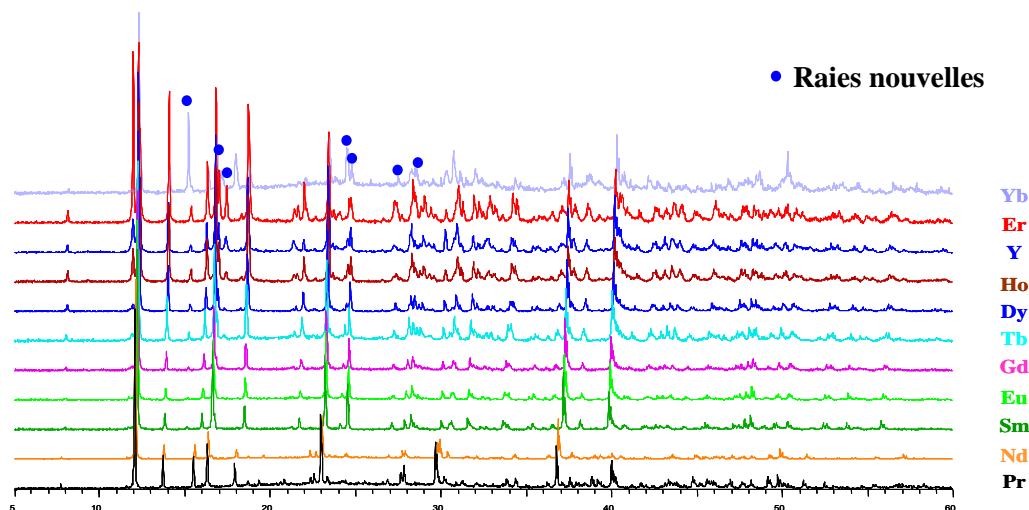


Figure VII.21 : Diagrammes de poudres obtenus avec la 1,3 diaminopropane et différentes terres rares (TR = Y, Pr-Nd, Sm-Yb)

Les phases synthétisées avec la 1,4 diaminobutane (figure VII.22) ont été obtenues pures en présence de lanthanides allant du cérium au samarium. Elles cristallisent dans la maille monoclinique de type I dont les paramètres de maille ont été affinés dans le groupe  $P2_1/c$  (tableau VII.8) et les résultats d'affinement reportés en annexe VII.10.

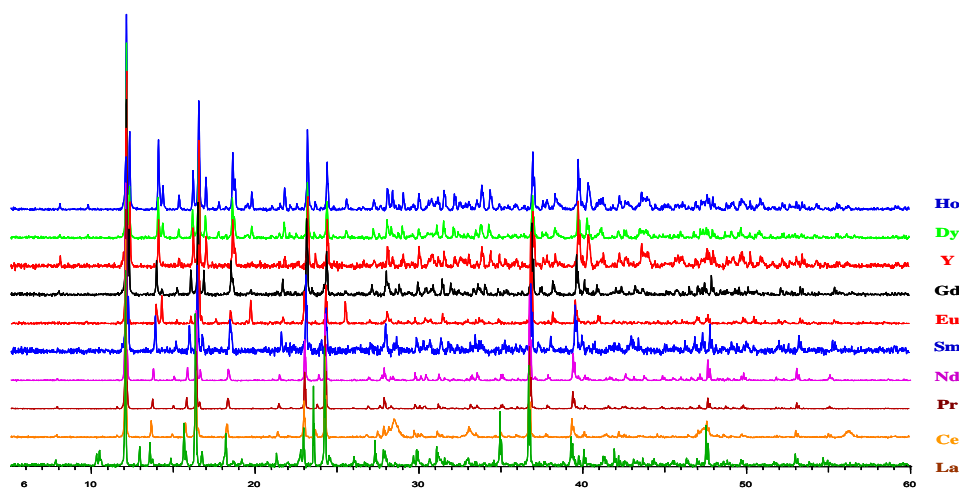


Figure VII.22 : Diagrammes de poudres obtenus avec 1,4 diaminobutane et différentes terres rares (TR = Y, La-Nd, Sm-Gd, Dy-Ho)



D'après ces résultats, les paramètres de maille a et b diminuent fortement avec la taille du rayon du lanthanide ( $a : 11,87 \text{ \AA} \rightarrow 11,68 \text{ \AA}$ ,  $b : 12,96 \text{ \AA} \rightarrow 12,76 \text{ \AA}$ ) alors que le paramètre c diminue sensiblement.

Tableau VII.8 : Paramètres de maille affinés pour  $(C_nH_{2n}(NH_3)_2)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  ( $n=2-4$ )

Composé	Amine Cn	Rayon ionique (Å)	Type	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
Nd	C2	1,163	I	P2 <sub>1</sub> /c	12,7992(5)	11,7928(5)	14,8127(6)	96,295(4)
Pr	C3	1,179	II	C2/c	23,0272(6)	7,7269(1)	12,9955(4)	97,563(3)
Nd		1,163	II	C2/c	22,8838(4)	7,7126(1)	12,9317(2)	96,673(2)
Ce	C4	1,196	I	P2 <sub>1</sub> /c	11,8702(4)	12,9647(5)	15,4592(3)	108,493(2)
Pr		1,179	I	P2 <sub>1</sub> /c	11,8112(4)	12,8959(4)	15,4368(3)	108,403(2)
Nd		1,163	I	P2 <sub>1</sub> /c	11,7590(1)	12,8436(2)	15,4289(1)	108,334(8)
Sm		1,132	I	P2 <sub>1</sub> /c	11,6855(8)	12,7641(9)	15,4165(9)	108,156(5)

Pour ces composés de type I (2D), la diminution du rayon ionique s'accompagne de la diminution des paramètres a et b correspondant au plan du feuillet. Le feuillet se contracte ce qui entraîne une diminution de la taille des cycles lanthanide - oxalate. L'empilement des couches selon la direction [001] n'est pas modifié puisque l'amine reste dans la même position et crée des liaisons hydrogène de même longueur. En conséquence, le paramètre c n'est que très peu modifié.

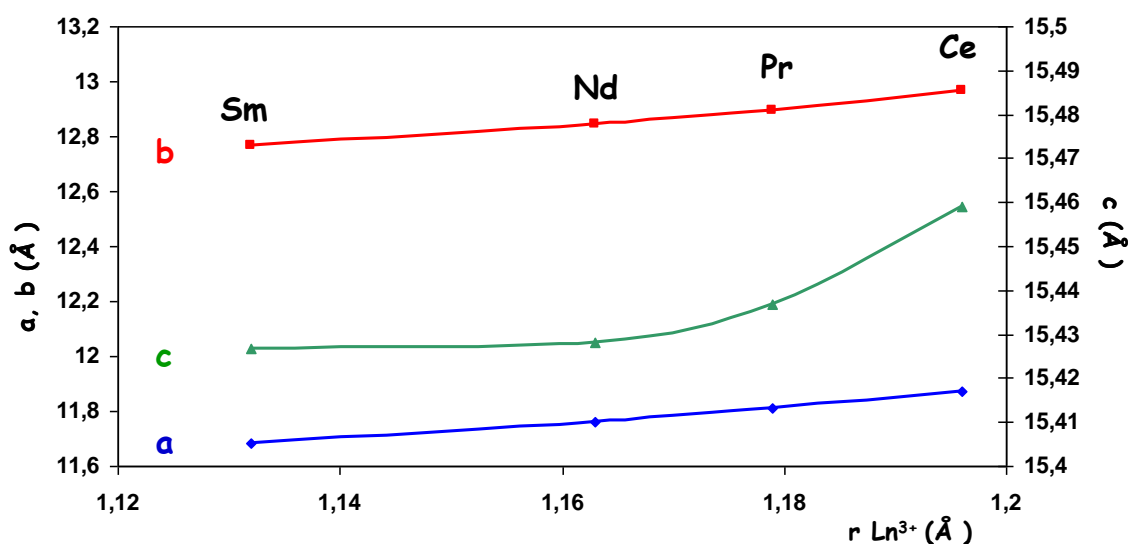


Figure VII.22 : Evolution des paramètres de maille en fonction du rayon ionique pour les composés  $(H_2BD)_{0,5}[Ln(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$  ( $Ln = Ce - Sm$ )

## VII.6 Etude thermique

Les décompositions thermiques des composés au néodyme  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  **(1)**,  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  **(3)** et  $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  **(4)** ont été étudiés par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction.

Les analyses thermogravimétriques ont été enregistrées sous air à la vitesse de  $1^\circ/\text{minute}$  et sont représentés sur la figure **VII.24**. Les thermodiffractogrammes ont été enregistrés sous air statique tous les  $15^\circ\text{C}$  de l'ambiante jusque  $745^\circ\text{C}$  (figure **VII.25-27**). Les pertes de masse calculées sont en bon accord avec la formule proposée, le composé final obtenu est l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (théo. = 57,55 %, exp. = 55,22 % pour **(1)**, théo. = 57,32 %, exp. = 54,35 % pour **(3)**, théo. = 57,10 %, exp. = 55,08 % pour **(4)**).

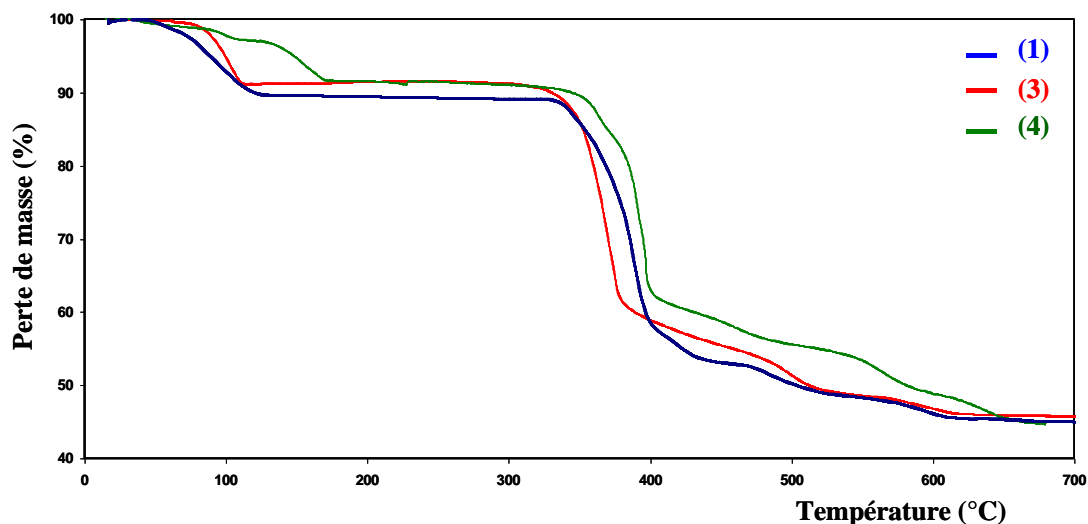


Figure VII.24 : Regroupement des ATG des composés (1), (3) et (4).

Pour les composés  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la déshydratation endothermique se déroule en une seule étape comprise entre  $60^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$  correspondant, à la fois, à la perte des molécules d'eau libres et de la molécule d'eau de coordination du néodyme. Pour le composé  $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , la déshydratation s'effectue en deux étapes. Le premier pic, à  $103^\circ\text{C}$ , correspond à la perte de la molécule d'eau libre et le pic situé à  $156^\circ\text{C}$  peut être attribué au départ de l'eau de coordination. La perte des molécules d'eau se traduit, pour tous les composés par un changement de phase (figure **VII.25-27**), la phase anhydre étant stable jusque  $310^\circ\text{C}$ .

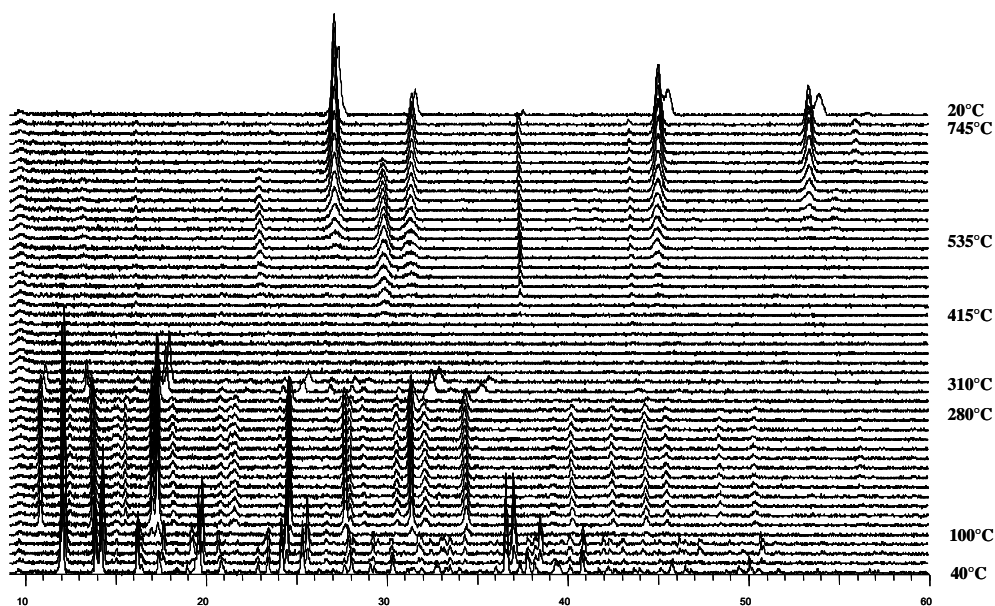


Figure VII.25 : Thermodiffractogramme de  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$

Il est à noter que contrairement au chapitre précédent et à ce qui a été montré par Trombe [MOH-06], le départ de la molécule d'eau située dans l'environnement du néodyme ne se traduit pas ici par l'amorphisation du composé. En revanche, le départ de l'amine et la décomposition de l'oxalate conduisent à plus haute température à une phase amorphe dans un domaine de température compris entre 310 et 415°C pour (1), 310 et 520°C pour (3) et 310 et 475°C pour (4).

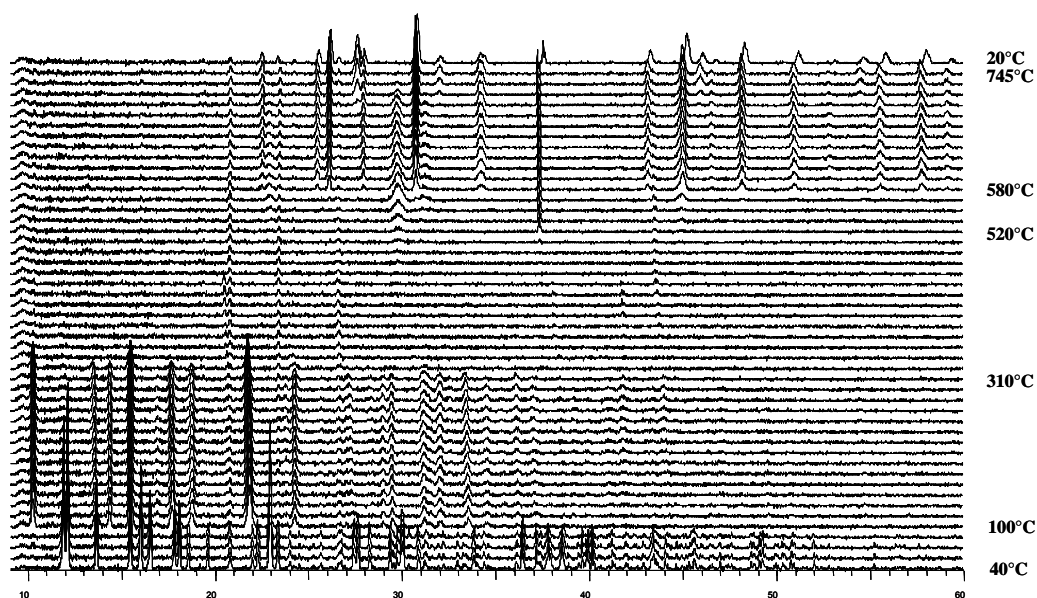


Figure VII.26 : Thermodiffractogramme de  $(H_2PRD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$

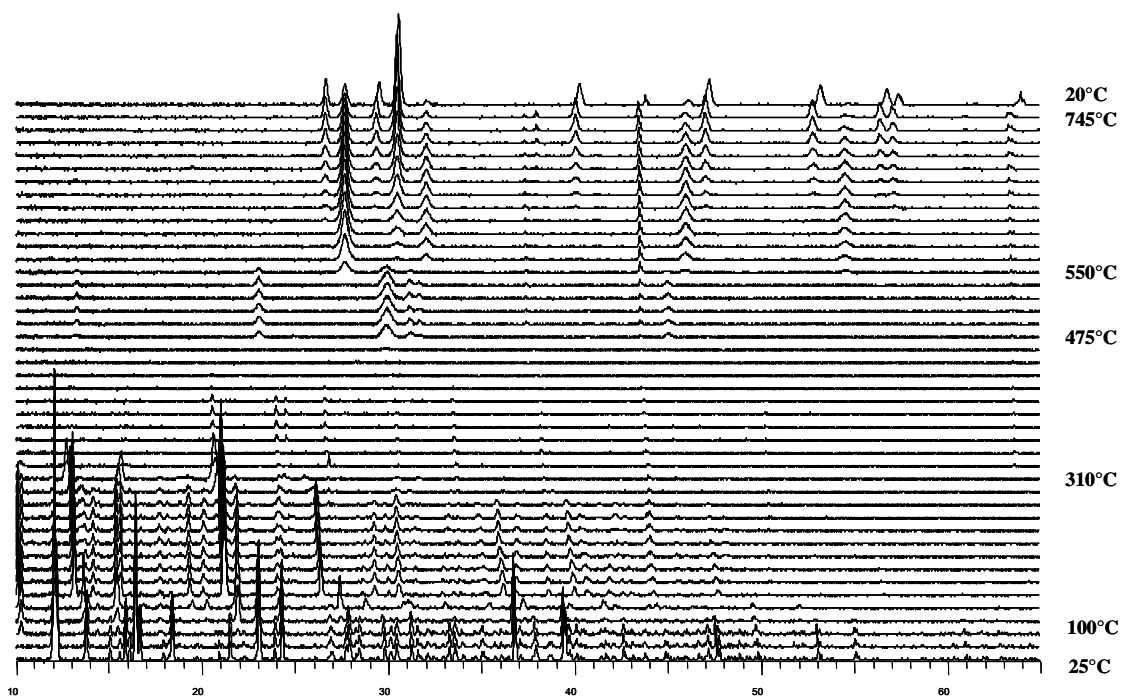
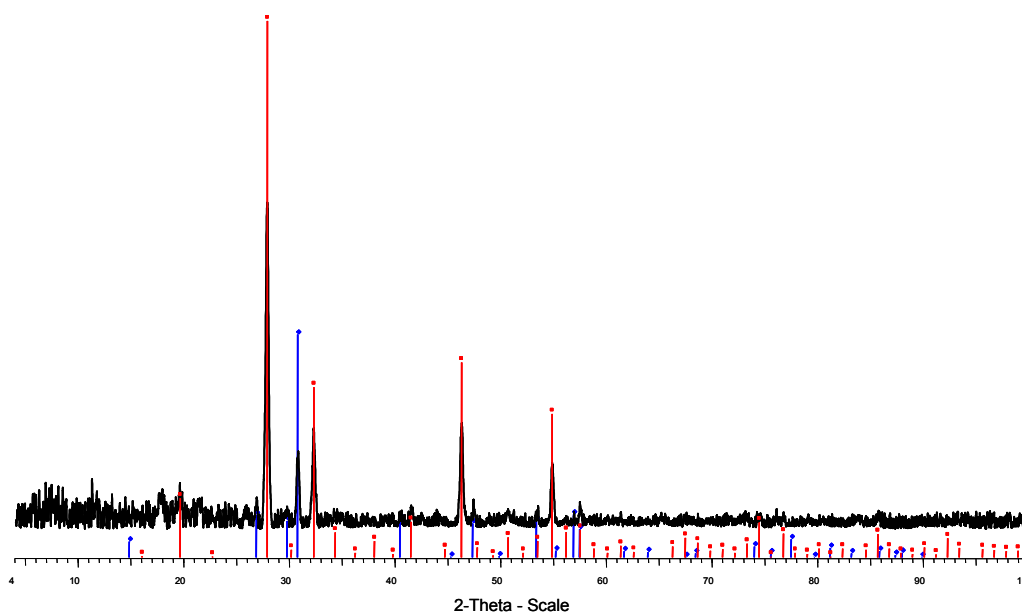


Figure VII.27 : Thermodiffractogramme de  $(H_2BD)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 0,5H_2O$

La décomposition complète de l'oxalate entre 470 et 700°C entraîne une recristallisation de l'échantillon jusqu'à obtenir le dioxy carbonate de néodyme  $Nd_2(CO_3)O_2$  (fiche pdf 070-2152) qui va ensuite se transformer progressivement en  $Nd_2O_3$ . Le composé (4) présente toutefois un palier supplémentaire entre 475 et 550°C qui pourrait correspondre à la formation d'un oxycarbonate  $Nd_2(C_2O_4)(CO_3)O$  et qui n'apparaît pas sur les diagrammes des composés (1) et (3).

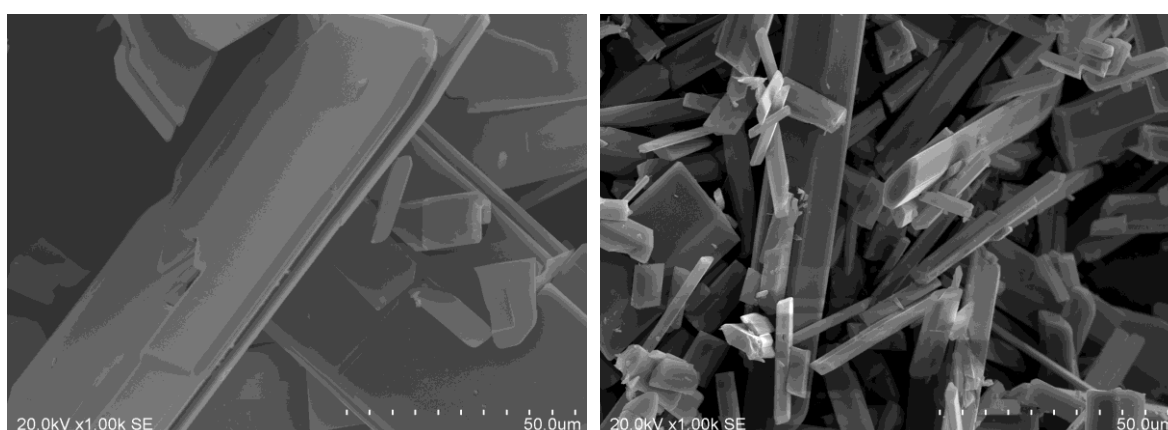
Le résidu final est analysé par diffraction X sur poudre (figure VII.28) et révèle l'oxyde de néodyme  $Nd_2O_3$  sous deux formes cristallographiques différentes, la forme cubique  $Ia-3$  (206) (fiche pdf 065-3184,  $a = 11,072 \text{ \AA}$ ) et la forme hexagonale  $P6_3/mmc$  (194) (fiche pdf 072-0685,  $a = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,01 \text{ \AA}$ ), la forme cubique étant majoritaire. Ce mélange de deux phases a déjà été rencontré en calcinant des oxalates de lanthanides mixtes  $(Gd_{1-x}Nd_x)_2[C_2O_4]_3 \cdot nH_2O$  [COS-08].



*Figure VII.28 : Résidu de poudre obtenu après ATG du composé  $(H_2ED)_{0,5}[Nd(H_2O)(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$  (en rouge,  $Nd_2O_3$  cubique, en bleu,  $Nd_2O_3$  hexagonal)*

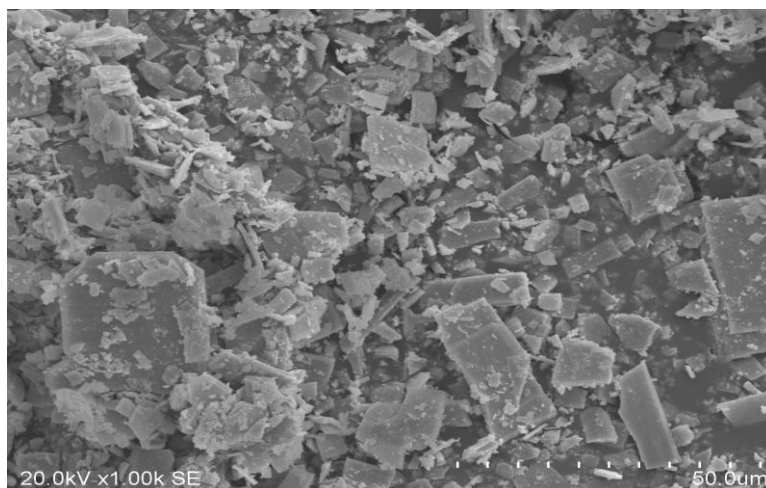
## VII.6 Etude de la morphologie.

Les poudres des composés synthétisés ont été analysées par microscopie électronique à balayage afin d'établir une corrélation entre la structure cristalline et la microstructure des composés. Pour les composés de type **I**, les grains précipités se présentent sous forme de plaquettes fines (figure **VII.29.a**), alors que les composés de type **II** forment des bâtonnets à section hexagonale (figure **VII.29.b**).



*Figure VII.29 : Images M.E.B. de la poudre du composé (1) de type I (a) et du composé (2) de type II (b).*

L'observation de la microstructure par MEB apporte donc des informations intéressantes sur la structure cristallographique des grains précipités et permet de confirmer le changement de morphologie entre le composé (1) à structure bidimensionnel et le composé (2) à structure tridimensionnelle.



*Figure VII.30 : Images M.E.B. de la poudre du composé (1) après dégradation thermique.*

L'évolution de la morphologie des grains lors du processus de dégradation thermique est également intéressante puisque la poudre se présente toujours sous forme de plaquettes : la microstructure est donc conservée (figure VII.30).

### **VII.7 Paramètres influençant la dimensionnalité**

Les oxalates de métaux décrits dans les chapitres VI et VII révèlent une cristallographie très importante et originale avec différents facteurs qui influencent la dimensionnalité de la structure.

En comparant les différentes structures obtenues dans les chapitres VI et VII ainsi que les composés décrits par Trombe [MOH-04], il apparaît que le mode de synthèse, l'arrangement des ligands oxalate, la nature du métal (ici les lanthanides) et de l'amine permettent de modifier la dimensionnalité des structures.

L'utilisation de l'éthylènediamine par deux méthodes de synthèses différentes (gel / hydrothermale) aboutit à deux structures bidimensionnelles très semblables. Bien que le motif de base  $\text{LnO}_9$  soit le même, l'organisation des atomes d'oxygène dans la sphère de coordination change légèrement entraînant une modification de l'orientation des oxalates.

Dans ce cas, seule la symétrie est modifiée passant d'une structure quadratique à une structure monoclinique.

L'utilisation d'une même amine par voie hydrothermale mais en modifiant la nature du lanthanide modifie de façon plus importante la position des atomes d'oxygène dans la sphère de coordination du lanthanide, ce qui se traduit alors par une connexion des oxalates dans les trois directions de l'espace générant alors une structure tridimensionnelle, c'est ce qui est observé lorsque l'on remplace le néodyme par le terbium dans les composés  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . La dimensionnalité de la structure peut toutefois être conservée mais l'arrangement structural tridimensionnel être différent, ce que l'on constate entre les composés  $(\text{H}_2\text{PRD})_2[(\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [MOH-04] et  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[(\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La nature de l'amine joue également un rôle important dans l'arrangement structural. Cette amine joue un rôle de template et impose donc des distances entre les chaînes de polyèdres  $\text{LnO}_9$  ainsi qu'un jeu de liaisons hydrogène qui va modifier la position des atomes d'oxygène de la sphère de coordination du métal.

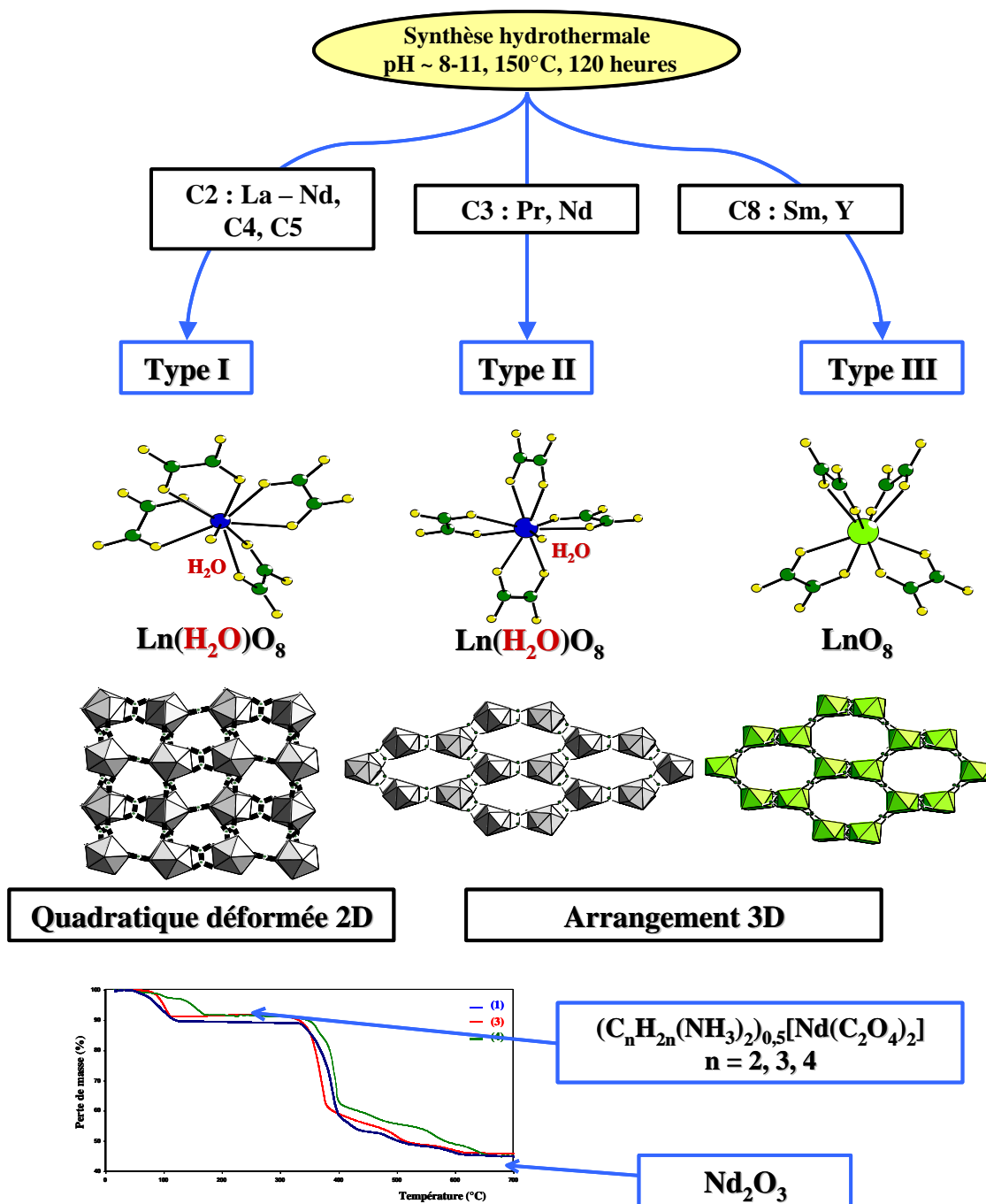
De nombreux facteurs influencent la dimensionnalité ainsi que l'arrangement structural des familles d'oxalates, ce qui rend difficile la prévision de l'agencement d'un édifice cristallin. Nul doute que ces études devront être complétées si on veut essayer de dégager les conditions de synthèse d'un édifice souhaité pour un lanthanide et une amine donnée.





## Fiche résumé du chapitre VII

### Systèmes Diamine - Lanthanide - Oxalate





## Chapitre VIII : Nouveaux oxalates et hydroxy-oxalates de lanthanide

Les structures bidimensionnelles et tridimensionnelles décrites dans le chapitre précédent ont été obtenues par voie hydrothermale avec l'utilisation de diamines linéaires. Ainsi, l'emploi de monoamines a été envisagé. Elles ont été choisies de sorte à faire varier l'encombrement stérique ainsi que le degré de substitution de l'atome d'azote.

Deux nouvelles structures ont été obtenues : l'oxalate de néodyme  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) et l'hydroxy-oxalate de néodyme  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2). Les monoamines utilisées ne sont donc pas entrées dans la structure néanmoins, on peut supposer qu'elles participent à leur formation et conduisent à des composés qui ne sont pas obtenus en leur absence. La synthèse et la description structurale de ces deux nouveaux oxalates sont présentées dans ce chapitre.

### VIII.1 Synthèse.

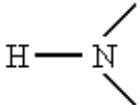
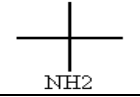
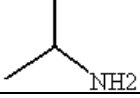
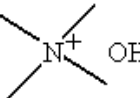


Comme décrit dans le chapitre précédent, les oxalates de lanthanides ont été préparés par voie hydrothermale à partir de nitrate de néodyme (0,1M), d'acide oxalique (0,1M) et de monoamines, préalablement préparées sous forme d'une solution 0,2M. Les monoamines utilisées sont présentées dans le tableau **VIII.1**.

Les mélanges sont réalisés dans le corps en téflon d'une bombe de digestion et complétés au besoin avec de l'eau distillée de façon à remplir le corps de la bombe au 2/3 de son volume (soit 16 mL). Une prise de pH est effectuée avant de refermer les bombes qui sont ensuite placées dans une étuve programmée en température. Une fois la synthèse terminée, les poudres sont récupérées sur filtres, rincées à l'eau distillée et mises à sécher à l'air pendant une journée.

Différents mélanges ont été réalisés afin de varier les proportions entre les réactifs et le pH du milieu de départ. L'influence de la température de chauffe et du temps de synthèse a également été étudiée mais ces paramètres ne modifient pas les résultats obtenus.

A pH acide et pH neutre, la phase  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [OLL-69] se forme préférentiellement quel que soit l'essai réalisé. Ce résultat confirme ce qui a été observé avec l'utilisation de diamines.

Tableau VIII.1 : Principales propriétés des monoamines utilisées (s : solide ; l : liquide)

Nom	Formule	Caractéristiques	Masse Molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	pKa
<i>Diméthylamine</i>		(l) 99% d = 0,670	45,083	-37°C	51°C	10,73
<i>Tertiobutylamine</i>		(l) 99% d = 0,693	73,14	-67°C	45°C	10,68
<i>Isopropylamine</i>		(l) 99% d = 0,689	59,11	-101°C	33°C	10,63
<i>Tétraméthylammonium hydroxide</i>		(s) 99%	91,15			9,82
<i>Cyclohexylamine</i>		(l) 99% d = 0,864	99,17	-18°C	135°C	10,66
<i>Pyridine</i>		(l) 98% d = 0,980	79,09	-41°C	115°C	5,25

Les différents résultats obtenus en milieu basique pour un rapport Nd/Ox/Amine = 1/2/2,8 sont présentés dans le tableau VIII.2. Les monocristaux de  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2) ont été obtenus en présence de diméthylamine, tétraméthylamine, isopropylamine et cyclohexylamine. Ils sont accompagnés d'une poudre non identifiée dans le cas de l'utilisation de diméthylamine et de tétraméthylamine et de la présence de quelques monocristaux de  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) dans le cas de l'utilisation d'isopropylamine et de cyclohexylamine.

Tableau VIII.2: Mode opératoire des synthèses menées à 150°C pendant deux semaines dans le rapport Nd/Ox/Amine = 1/2/2,8

Amine utilisée	Ln <sup>3+</sup> (0,1M)	Ac Ox (0,1M)	Monoamine (0,2M)	Eau distillée	pH	Composés obtenus
Diméthylamine	2,5 mL	5 mL	3,5 mL	5,5 mL	10,30	Poudre X1 + Cristaux (2)
Tertiobutylamine	2,5 mL	5 mL	3,5 mL	5,5 mL	10,11	Poudre X2
Isopropylamine	2,5 mL	5 mL	3,5 mL	5,5 mL	10,23	Cristaux de (1) + (2)
Tétraméthylamine	2,5 mL	5 mL	3,5 mL	5,5 mL	9,80	Poudre X3 + Cristaux (2)
Cyclohexylamine	2,5 mL	5 mL	3,5 mL	5,5 mL	10,07	Cristaux de (1) + (2)
Pyridine	2,5 mL	5 mL	3,5 mL	5,5 mL	10,83	Poudre X4

Les cristaux de l'oxalate de néodyme  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) se présentent sous la forme de petits parallélépipédiques alors que ceux de l'hydroxy-oxalate de néodyme  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**2**) sont en forme de fins bâtonnets.

## VIII.2 Détermination structurale

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et paramètres d'affinement de ces deux composés sont présentées en annexe **VIII.1**. La structure cristalline de ces deux composés a été résolue dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  (tableau **VIII.3**).

Tableau VIII.3 : Données cristallographiques des composés  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Composés	$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (no.14)	$P2_1/c$ (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 9,8249 (2)	a = 17,4384 (11)
	b = 8,2487 (2)	b = 8,1717 (5)
	c = 10,1911 (3)	c = 12,9929 (7)
	$\beta = 99,09$ (1)°	$\beta = 94,66$ (1)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 815,53 (4)	V = 1845,38 (19)
Z	2	4

Les positions atomiques, les paramètres de déplacement atomique anisotrope ainsi que les principales distances interatomiques sont reportés en annexe **VIII.2** et **VIII.3**.

## VIII.3 Description structurale

Les deux structures sont construites à l'aide de polyèdres  $\text{NdO}_9$  partageant des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyle pour former des unités inorganiques dimériques. Ces unités sont connectées par les ions oxalate pour former un réseau tridimensionnel hybride inorganique-organique.

VIII.3.a L'oxalate de néodyme  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

L'unité structurale de  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se compose d'un seul atome de néodyme, de deux groupements oxalates indépendants (Ox1 et Ox2) et d'une molécule d'eau. Le polyèdre de coordination du néodyme peut être décrit comme un antiprisme à base carrée mono-capé déformé (figure **VIII.1.a**). Parmi les neuf atomes d'oxygène qui forment l'environnement du néodyme, sept proviennent de groupement oxalates et deux appartiennent à des molécules d'eau (Ow(7) et Ow(8)). Les distances Nd-O de ce polyèdre varient entre 2,421(2) et 2,566(2) Å.

Les entités dimériques  $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$  sont formées par la mise en commun de l'arête O(1)-O(1) de deux polyèdres  $\text{NdO}_9$  (figure **VIII.1.b**). De ce fait, l'atome d'oxygène O(1) est  $\mu_2$ . La distance Nd – Nd au sein de ce dimère est de 4.346(1)Å. Ce dimère se retrouve dans un autre oxalate de néodyme,  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  [**TRO-03**] avec une distance Nd – Nd proche de 4.305(1) Å.

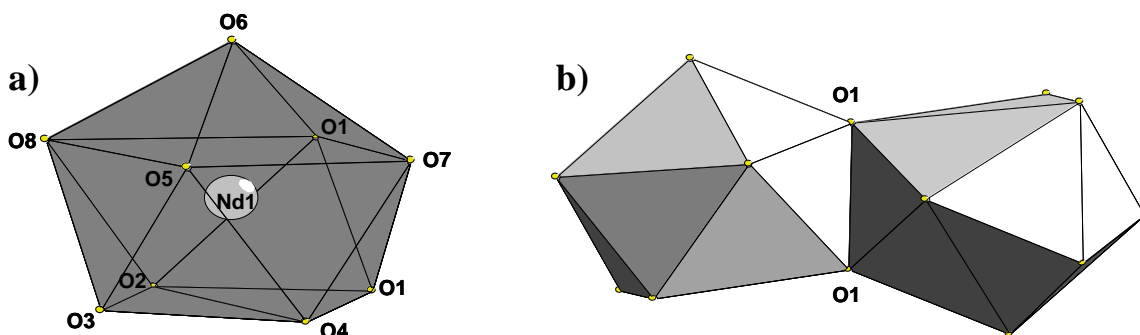


Figure VIII.1 : (a) Polyèdre de coordination de Nd de type antiprisme à base carrée mono-capée déformée et (b) entité formée par l'association de deux polyèdres  $\text{NdO}_9$ .

Deux groupements se distinguent dans cette structure, Ox1 et Ox2 (figure **VIII.2**). Le groupement oxalate Ox1 est à la fois bis-bidentates via les atomes d'oxygène O(1), O(2), O(3) et O(4) et monodentate via l'oxygène O(1). Le groupement Ox2 est uniquement bis-bidentate via les oxygènes O(5) et O(6). Les longueurs ainsi que les angles de liaison des ions oxalate sont en accord avec la littérature, la liaison C-O variant de 1,237 à 1,265 Å, C-C de 1,546 à 1,549 Å et les angles de liaison O-C-O de 125,4 à 127,2° et O-C-C de 115,6 à 117,6° [**HAH-57**].

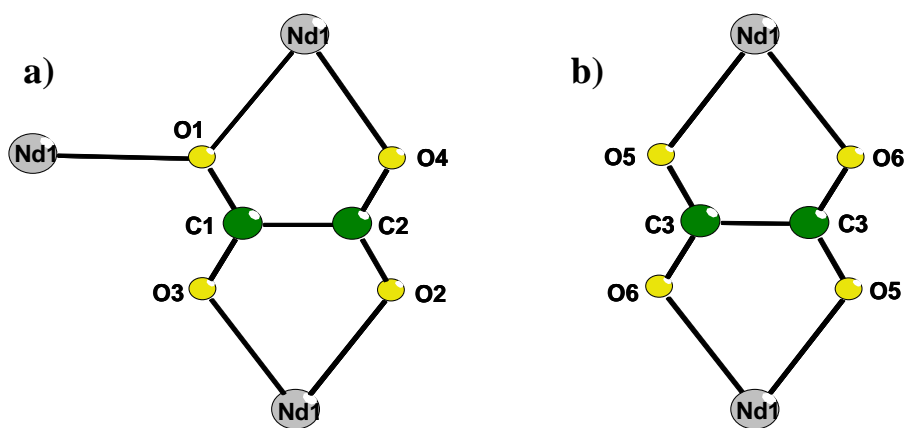


Figure VIII.2 : Modes de connexion des groupements oxalates Ox1 (a) et Ox2 (b).

La structure cristalline de  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  peut être décrite à partir de l'arrangement tridimensionnel des dimères  $[\text{Nd}_2\text{O}_{16}]$  reliés entre eux par les ponts oxalates Ox1 et Ox2. Les dimères se connectent via les deux ponts oxalate Ox2 pour former des chaînes infinies dans la direction  $[100]$  (figure VIII.3.a). Ces chaînes sont ensuite reliées par les ponts oxalates Ox1 dans le plan  $(100)$  (figure VIII.3.b).

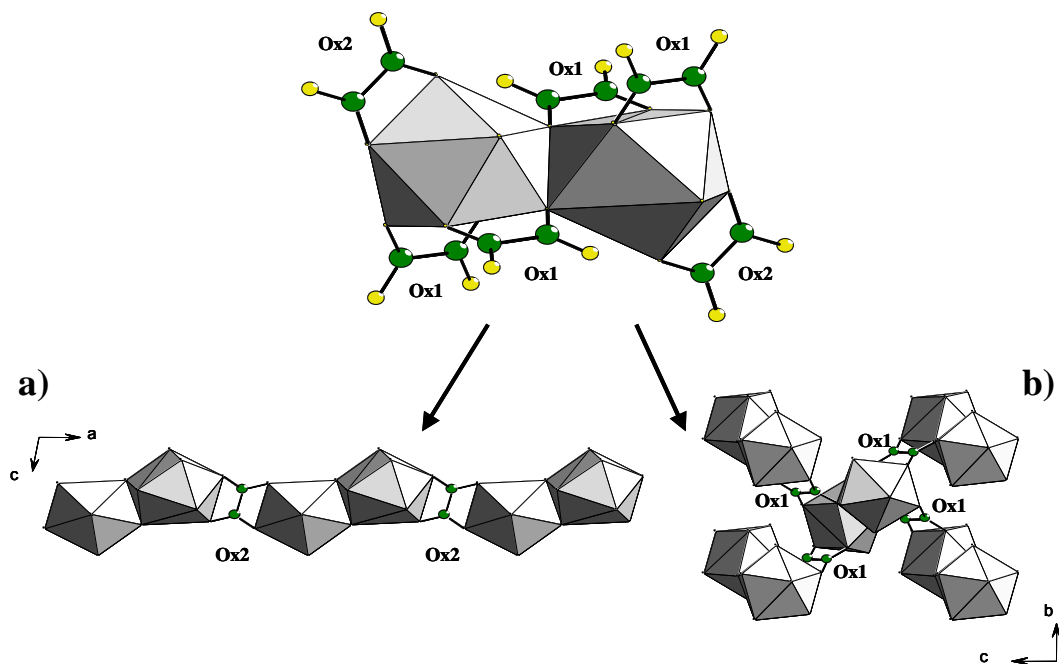


Figure VIII.3 : Représentation de la chaîne orientée dans la direction  $[100]$  (a) et connexion des oxalates Ox1 (b)

La connexion des dimères via ponts oxalates dans les trois directions de l'espace génère ainsi une charpente tridimensionnelle inédite (figure VIII.4).

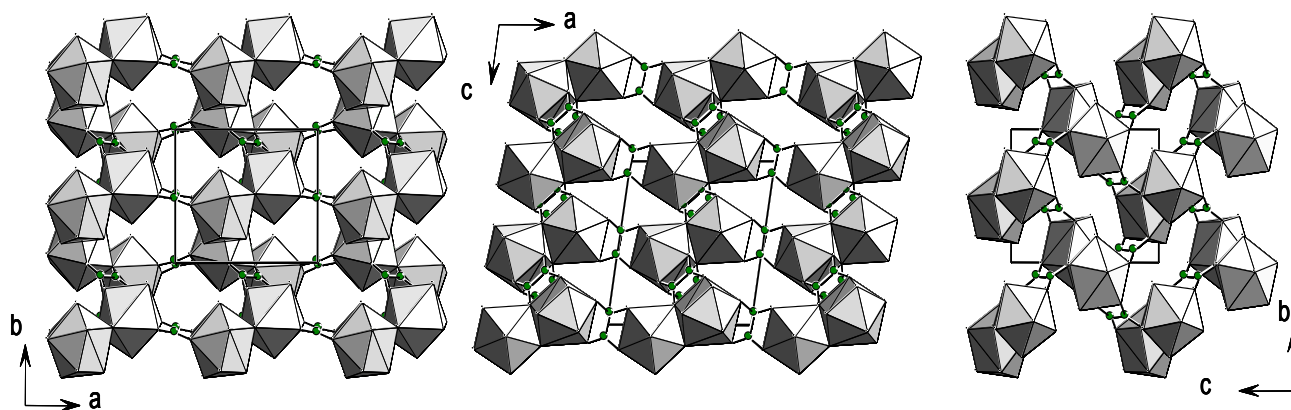


Figure VIII.4 : Vue du composé  $[Nd_2(H_2O)_4(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  dans les directions  $[001]$ ,  $[010]$  et  $[100]$

Une molécule d'eau zéolithique Ow(1) est présente dans les cavités formées par la charpente tridimensionnelle. Cette molécule d'eau a une coordinence trigonale (figure VIII.5) et crée des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O(8) de deux molécules d'eau et un atome d'oxygène O(6) de l'oxalate Ox2.

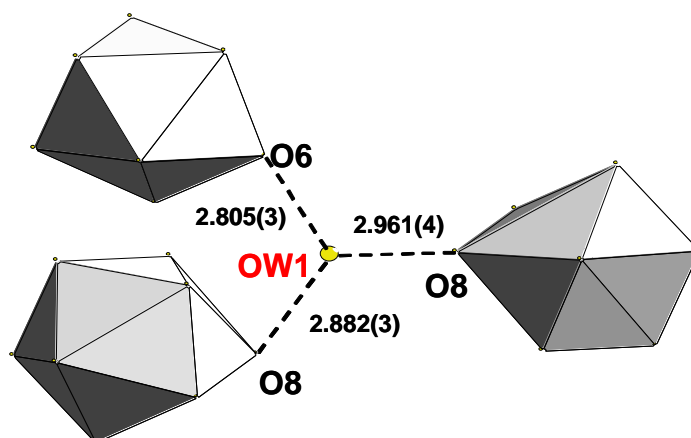


Figure VIII.5 : Environnement trigonal de la molécule d'eau Ow(1)

Le composé  $[Nd_2(H_2O)_4(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  peut être comparé avec l'oxalate de même formule mais anhydre  $[Nd(H_2O)_2]_2(C_2O_4)_3$  [TRO-03] présentant la même entité dimérique  $[Nd_2O_{16}]$ . L'environnement de l'atome de néodyme est identique dans les deux cas avec sept atomes d'oxygène provenant d'oxalates bis-bidentates et monodentate et deux molécules d'eau notée H<sub>2</sub>O(1) et H<sub>2</sub>O(2). De plus, les ponts oxalates Ox1 sont construits à partir des mêmes atomes d'oxygène de la sphère de coordination du néodyme. La différence entre les deux composés réside dans l'agencement des oxalates Ox2 (figure VIII.6).



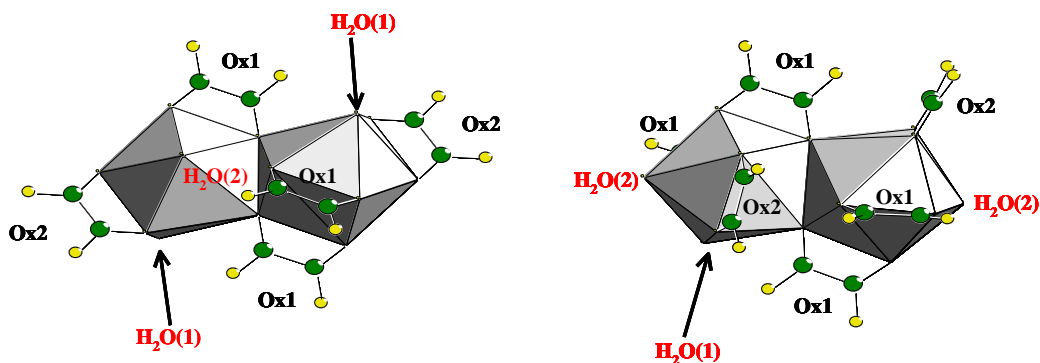


Figure VIII.6 : Comparaison entre le composé  $[Nd_2(H_2O)_4(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  (a) et le composé  $[Nd(H_2O)_2(C_2O_4)_3]$  (b) de la position des groupements oxalates.

En effet, les ponts oxalate Ox2 se construisent à partir d'un atome d'oxygène commun dans les deux structures mais le second atome d'oxygène qui permute avec l'atome d'oxygène des molécules d'eau H<sub>2</sub>O(2).

Cette différence de positionnement des ponts oxalates Ox2 et des molécules d'eau génère ainsi une dimensionnalité différente. L'arrangement des dimères dans le composé  $[Nd(H_2O)_2(C_2O_4)_3]$  conduit à une structure bidimensionnelle avec un empilement de feuillets doubles dans la direction [001] à la différence du composé  $[Nd(H_2O)_3(C_2O_4)_{1.5}] \cdot 2H_2O$  qui a une architecture tridimensionnelle.

### VIII.3.b L'hydroxy-oxalate de néodyme $[Nd_6(H_2O)_6(C_2O_4)_7(OH)_4] \cdot 4H_2O$

La structure de l'hydroxy-oxalate de néodyme  $[Nd_6(H_2O)_6(C_2O_4)_7(OH)_4] \cdot 4H_2O$  se compose de trois atomes de néodyme cristallographiquement indépendants, Nd1, Nd2 et Nd3, de quatre groupements oxalates indépendants (Ox1, Ox2, Ox3 et Ox4) et de deux molécules d'eau.

L'environnement des atomes de néodyme est constitué de neuf atomes d'oxygène et peut être décrit comme un antiprisme à base carrée mono-capé déformé (figure VIII.7). Toutefois, les atomes d'oxygène qui composent la sphère de coordination de l'atome de néodyme ne sont pas les mêmes. L'environnement de :

- Nd1 se compose de sept atomes d'oxygène appartenant à deux groupements oxalate bidentate et trois oxalates monodentates, d'un oxygène provenant d'un ion hydroxyle OH(7) et d'une molécule d'eau Ow(9).

- Nd2 est formé de cinq atomes d'oxygène d'oxalates monodentates, de deux oxygènes d'ion hydroxyle OH(11) et OH(7) et de deux molécules d'eau Ow(15) et Ow(16).
- Nd3 est formé par sept atomes d'oxygène appartenant à deux groupements oxalate bidentate et trois oxalates monodentates et par deux oxygènes de groupements hydroxyle OH(11).

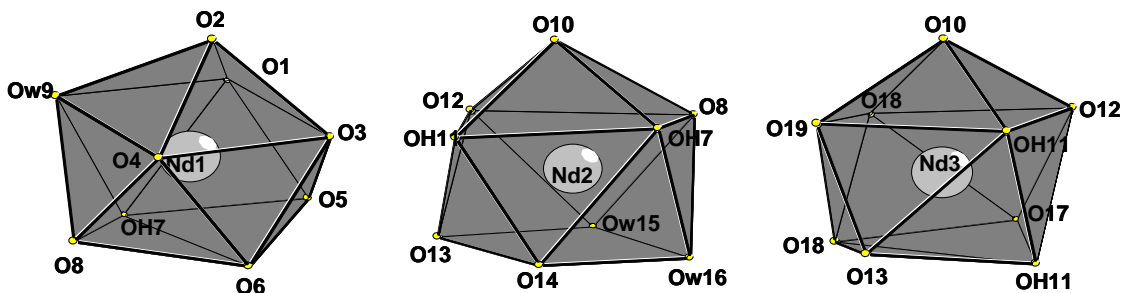
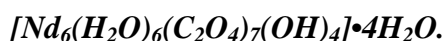


Figure VIII.7 : Environnement des atomes de néodyme dans le composé



Dans ce composé, les distances Nd-O des polyèdres NdO<sub>9</sub> varient de 2,427(3) à 2,610(4) Å pour Nd(1), de 2,302(4) à 2,713(4) Å pour Nd(2) et de 2,401(3) à 2,587(4) Å pour Nd(3). La distance la plus courte de ces polyèdres NdO<sub>9</sub> est la liaison Nd-O(7) pour Nd(1) et Nd(2), Nd-O(11) pour Nd(3), les atomes d'oxygène O(7) et O(11) étant des oxygènes appartenant à des hydroxyles comme le montre leur valence de liaison de 1,040 u.v. et de 1,224 u.v. respectivement pour OH(7) et OH(11). Les distances Nd-OH sont plus courtes que les distances Nd-O(oxalate) et Nd-O(H<sub>2</sub>O) qui sont du même ordre de grandeur.

Cette structure est construite à partir d'entités hexamériques [Nd<sub>6</sub>O<sub>38</sub>] originales (figure VIII.8) formée de six polyèdres NdO<sub>9</sub> reliés par la mise en commun d'atomes d'oxygène d'oxalate et de groupements hydroxyle.

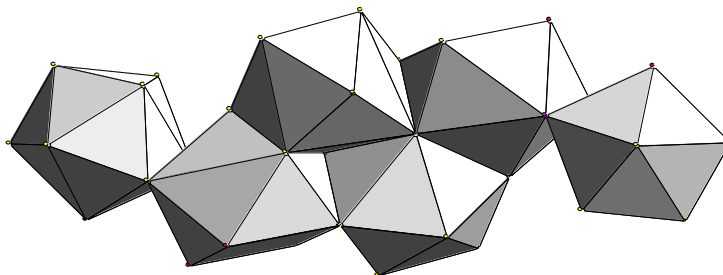


Figure VIII.8 : Entité formée par la mise en commun des atomes d'oxygène d'oxalates et de groupements hydroxyle

Comme le montre la figure VIII.9, les polyèdres Nd(1)O<sub>9</sub> et Nd(2)O<sub>9</sub> sont reliés par l'arête OH(7)-O(8) formant un dimère [Nd(1)Nd(2)O<sub>16</sub>]. Deux de ces dimères sont reliés entre

eux par un troisième dimère  $[\text{Nd}(3)_2\text{O}_{16}]$ , formé de la réunion de deux polyèdres  $\text{Nd}(3)\text{O}_9$  via l'arête  $\text{OH}(11)\text{-OH}(11)$ . La mise en commun des atomes d'oxygène  $\text{O}(10)$ ,  $\text{O}(11)$ ,  $\text{O}(12)$  et  $\text{O}(13)$  entre les dimères  $[\text{Nd}(1)\text{Nd}(2)\text{O}_{16}]$  et  $[\text{Nd}(3)_2\text{O}_{16}]$  conduit à la formation des hexamères  $[\text{Nd}_6\text{O}_{38}]$  (figure VIII.9). De plus, il est intéressant de noter que les atomes d'oxygène  $\text{OH}(7)$  et  $\text{O}(8)$  liés aux néodymes  $\text{Nd}(1)$  et  $\text{Nd}(2)$  ainsi que  $\text{O}(10)$ ,  $\text{O}(12)$  et  $\text{O}(13)$  liés à  $\text{Nd}(2)$  et  $\text{Nd}(3)$  sont  $\mu_2$  alors que l'oxygène  $\text{OH}(11)$  est  $\mu_3$  avec deux liaisons avec  $\text{Nd}(3)$  et une avec  $\text{Nd}(2)$ . Les distances  $\text{Nd-Nd}$  sont à des distances moyennes plus courtes ( $3,997(2)$  Å) que dans le composé  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  décrit dans le paragraphe précédent et que dans le composé  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . Cette plus courte distance est associée à l'ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  qui entre en jeu dans la liaison de deux polyèdres de cette entité.

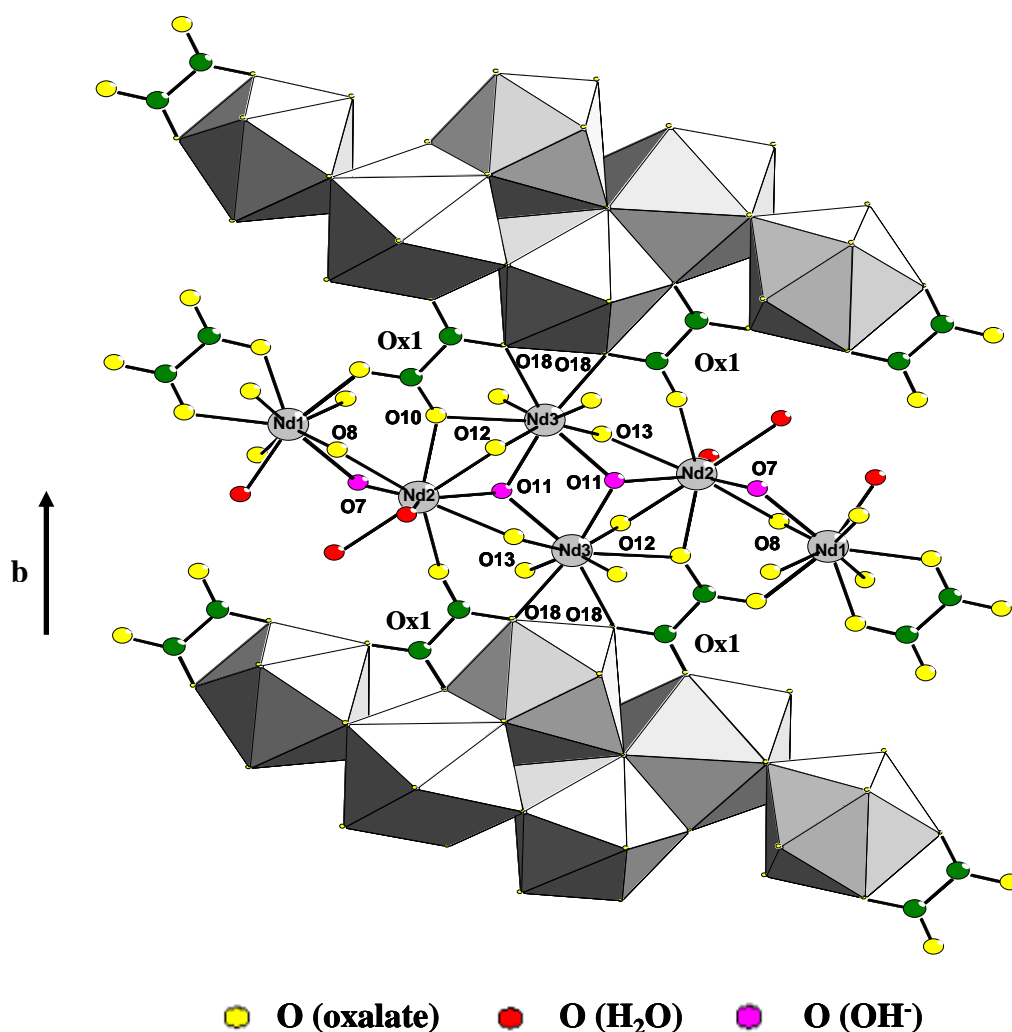
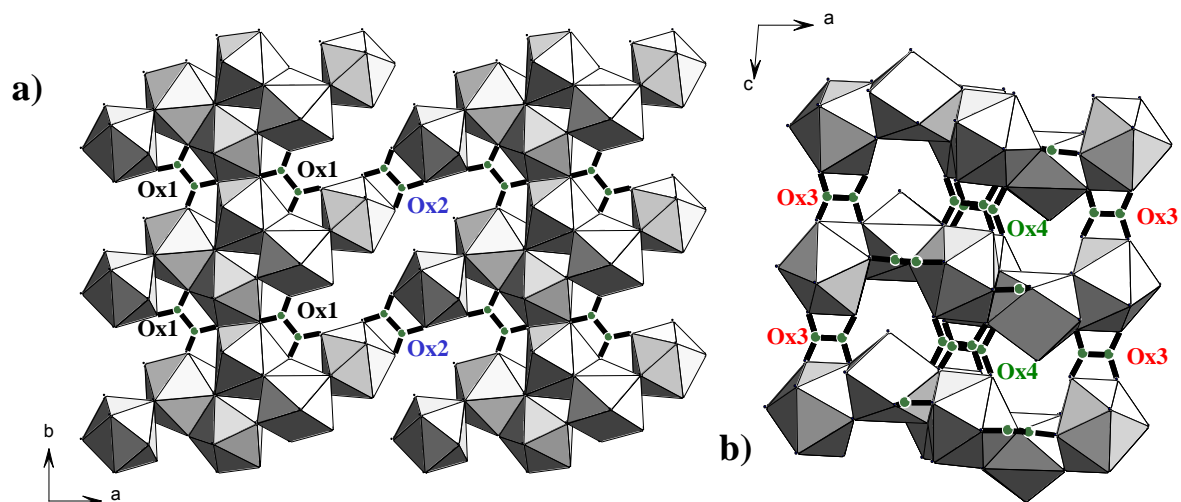


Figure VIII.9 : Chaîne formée par la connexion des hexamères dans la direction  $[010]$

Les entités hexamériques  $[\text{Nd}_6\text{O}_{38}]$  sont liées par les oxalates Ox1 ainsi que par l'arête  $\text{O}(18)\text{-O}(18)$  formant des chaînes dans la direction  $[010]$  (figure VIII.9). L'oxalate Ox2 connecte ces

chaînes dans la direction  $[100]$  ce qui aboutit à des feuillets parallèles au plan  $(110)$  (figure **VIII.10.a**).



**Figure VIII.10 :** *Vue du feuillet dans le plan  $(110)$  (a) et connexion des feuillets par les ions oxalates Ox3 et Ox4 dans la direction  $[001]$  (b)*

Enfin, les feuillets sont empilés dans la direction  $[001]$  et connectés par les oxalates Ox3 et Ox4 bis-bidentates perpendiculaires au plan des feuillets, ce qui engendre une charpente tridimensionnelle inédite (figure **VIII.10.b**).

Le groupement Ox1 est à la fois bidentate pour Nd(3) via les atomes d'oxygène O(18) et O(10) et monodentate via les atomes d'oxygène O(6) pour Nd(1), O(10) et O(14) pour Nd(2) et O(18) pour Nd(3) (figure **VIII.11.a**). Ce mode de connexion n'a, à notre connaissance, jamais été reporté dans la littérature pour les oxalates de lanthanides. Le groupement oxalate Ox2 est uniquement bis-bidentates pour Nd(1) par le biais des atomes d'oxygène O(2) et O(3) (figure **VIII.11.b**). Ce mode de coordination de l'oxalate correspond à celui le plus souvent rencontré pour les oxalates de lanthanide.

Le groupement Ox(3) est à la fois bis-bidentates pour Nd(1) via les atomes d'oxygène O(1), O(4), O(4) et O(8) et monodentate pour Nd(2) via l'atome d'oxygène O(8) (figure **VIII.11.c**). Ce mode de coordination a déjà été décrit dans la littérature pour les oxalates de lanthanides. D'autres oxalates présentent ce mode de coordination comme  $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [**BOU-00**] et  $\text{Cd}_3\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [**JEA-03**].

Enfin, le groupement Ox4 est bis-bidentates vis à vis de Nd(3) via les atomes d'oxygène O(12), O(13), O(17) et O(19) et monodentate pour Nd(2) via les atomes d'oxygène O(12) et

O(13) (figure VIII.11.d). Ce mode de coordination est connu et a déjà été reporté pour le composé  $\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HCO}_2)$  [ROM-96].

Les longueurs de liaisons C-O de ces ions oxalate varient de 1,231(7) à 1,280(6) Å, C-C de 1,531(6) à 1,562(7) Å et les angles de liaison O-C-O de 124,4(4) à 127,4(5)° et O-C-C de 115,5(4) à 117,6(4)°.

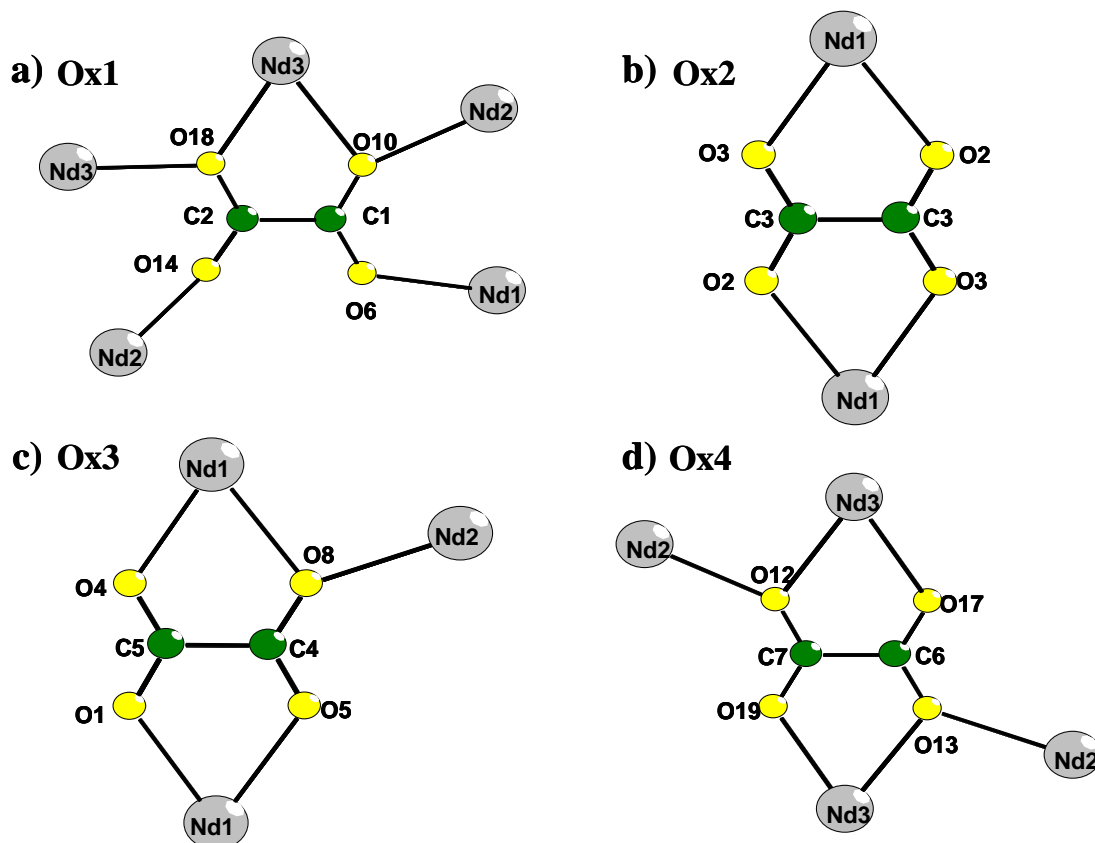


Figure VIII.11 : Modes de coordination des groupements oxalates Ox1 (a), Ox2 (b), Ox3 (c) et Ox4 (d) dans le composé  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### VIII.4 Synthèse de la poudre

La synthèse des poudres des composés  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été envisagée par voie hydrothermale. Pour cela, les mélanges de nitrate de néodyme et d'acide oxalique ont été réalisés dans les rapports Nd / Ox = 1 / 1,5 pour  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et Nd / Ox = 3 / 3,5 pour  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Les synthèses ont été menées avec différentes monoamines en faisant également varier le pH. Dans tous les cas, les mélanges ont été portés à 150°C durant une semaine.

Les différents essais réalisés pour obtenir la phase  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  n'ont pas permis d'aboutir à une phase pure. La trop faible quantité de monocristaux dans les préparations n'a pas permis de réaliser un diagramme de poudre des cristaux broyés.

Les essais de synthèse du composé  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  conduisent à des résultats différents en fonction de l'amine utilisée (figure VIII.12). L'utilisation d'isopropylamine entraîne la formation d'une phase non cristallisée, la tétraméthylamine et la pyridine entraînent la formation de l'oxalate de néodyme  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [OLL-69], de même qu'avec la cyclohexylamine et la diméthylamine mais accompagnée d'une phase supplémentaire non identifiée.

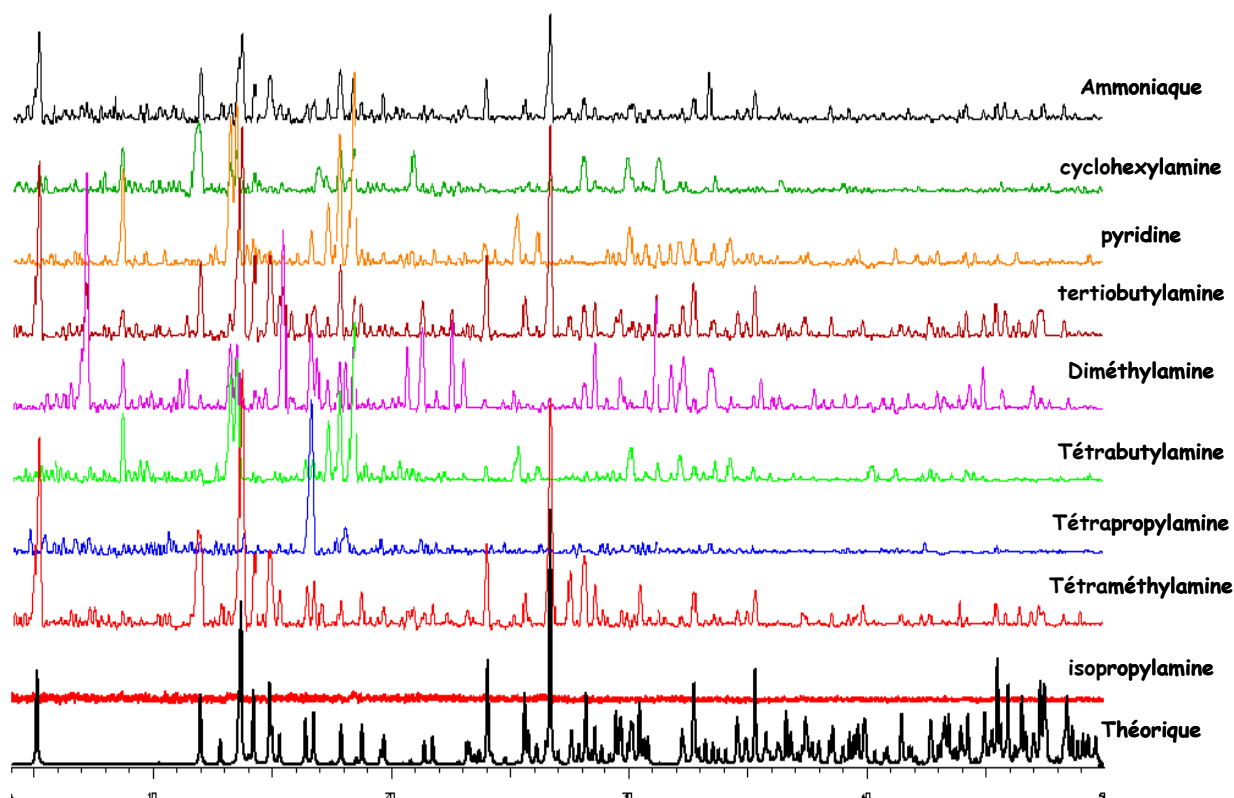
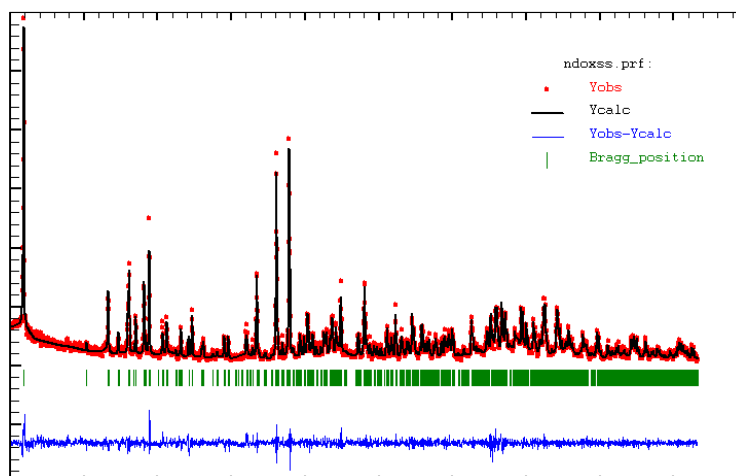


Figure VIII.12 : Comparaison des diagrammes obtenus avec différentes monoamines avec le diagramme théorique de  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

On notera cependant que la poudre de  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  semble être obtenue pure avec la tétraméthylamine tandis qu'il se forme un mélange avec l'oxalate  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en présence d'ammoniaque et de tertiobutylamine.

L'affinement des paramètres de maille conduit aux valeurs  $a = 17,4032(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,1673(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,9867(5) \text{ \AA}$  et  $\beta = 94,687(2)^\circ$ . Cependant, le diagramme Rietveld présenté figure VIII.13 montre que la poudre n'est pas pure, la forme de la ligne de base semblant indiquer la présence d'impuretés non cristallisées. Une analyse thermogravimétrique réalisée

sur cette poudre confirme ce résultat, la perte de masse totale observée n'étant pas en accord avec la perte théorique.



$$R_p = 9,88, R_{wp} = 13,7, R_{exp} = 9,87, R_{Bragg} = 2,24, R_F = 2,01, \chi^2 = 2,12$$

*Figure VIII.13 : Diagramme Rietveld issu de l'affinement des paramètres de maille de  $[Nd_6(H_2O)_6(C_2O_4)_7(OH)_4] \cdot 4H_2O$ .*

## Conclusion

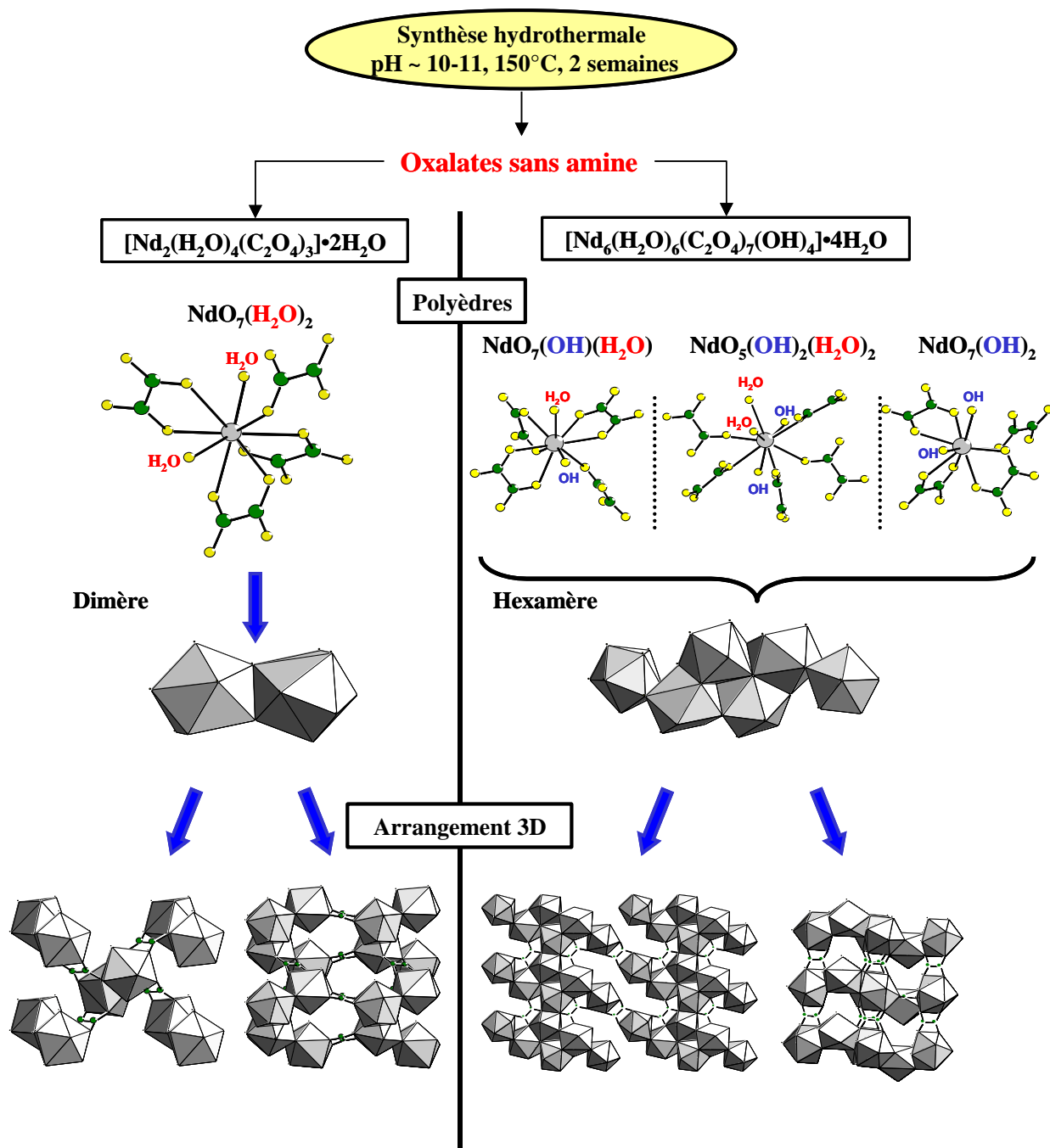
La synthèse par voie hydrothermale en présence de monoamines a donc permis d'obtenir deux nouveaux composés : un oxalate de néodyme simple  $[Nd_2(H_2O)_4(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  et un hydroxy-oxalate de néodyme  $[Nd_6(H_2O)_6(C_2O_4)_7(OH)_4] \cdot 4H_2O$  caractérisés par des structures originales comportant des associations de polyèdres  $NdO_9$ .





## Fiche résumé du chapitre VIII

### Systèmes Monoamine - Néodyme - Oxalate





## Conclusion et perspectives

Ce travail nous a permis de compléter les connaissances sur deux familles de composés qui ont chacune, à des titres différents, leur importance dans le domaine des matériaux du nucléaire.

Dans le cas des vanadates d'uranyle et de terres rares, il s'est révélé que la formation de composés par réaction solide-solide était assez difficile, un seul composé a pu être obtenu, avec le lanthane, en utilisant un précurseur mixte de l'uranium et du vanadium  $U_2V_2O_{11}$ . Il s'agit du premier uranyl-vanadate synthétisé contenant un cation trivalent : le vanadate divanadate d'uranyle et de lanthane  $La(UO_2)_2(V_2O_7)(VO_4)$ . Sa structure est bâtie sur des feuillets simples uranophane  $\infty^2[(UO_2)(VO_4)]^-$  et des feuillets, particulièrement originaux, se déduisant des feuillets uranophane par le remplacement d'un atome d'uranium sur deux par le lanthane ; deux de ces feuillets sont liés par l'oxygène pontant deux tétraèdres de vanadium pour former un double feuillet  $\infty^2[La(UO_2)(V_2O_7)_2]^+$ . La structure résulte de l'empilement alterné de ces couches anioniques et cationiques.

Par synthèse en conditions hydrothermales des phases  $TR(VUO_6)_3 \cdot xH_2O$  appartenant à la famille des carnotites ont été obtenues pour les terres rares ( $TR = Y, La, Ce-Yb$ ). La structure de ces composés est basée sur l'empilement de couches de type carnotite  $\infty^2[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$  liées entre elles par la terre rare. Des corrélations entre nombre de molécules d'eau ( $x = 9-11$ ), nombre de coordination de la terre rare, distance inter-couche et rayon ionique de  $TR(III)$  ont été établies. La détermination de la structure des phases  $TR = La, Y, Nd$  par diffraction X sur monocristal a permis d'expliquer la multiplication des paramètres de la couche par rapport aux composés des cations monovalents au divalents par une occupation ordonnée des sites cationiques par les terres rares ( $Ln = La$ ) ou par l'existence d'un isomère géométrique inédit de la couche carnotite ( $Ln \neq La$ ). Ce rôle particulier du lanthane se traduit également par un comportement thermique différent et la stabilisation, sur monocristal, de la phase tri-hydratée  $La(VUO_6)_3 \cdot 3H_2O$  dont la structure a été déterminée à  $50^\circ C$ . Le comportement zéolithique des molécules d'eau a également été mis en évidence.

L'étude du système uranyle - vanadate avec des alcalino-terreux par synthèse solide à haute température a permis d'obtenir un nouveau composé :  $A_4[(UO_2)_7(UO_6)(VO_2)_2O_9]$  ( $A =$

Ba, Sr). La structure de ce composé est décrite à partir de couches de polyèdres d'atomes d'uranium inédites et particulièrement originales. En effet, celles-ci sont constituées, à la fois (i) de polyèdres  $(\text{UO}_2)\text{O}_4$  et  $(\text{UO}_2)\text{O}_5$  qui se comportent de façon classique, les ions uranyle sont perpendiculaires à la couche, mais aussi (ii) de polyèdres  $(\text{UO}_2)\text{O}_4$  avec l'ion uranyle parallèle à la couche et liés par deux interactions cation – cation à des polyèdres  $(\text{UO}_2)\text{O}_5$  et, enfin, (iii) de polyèdres  $\text{UO}_6$  où l'uranium (VI) n'est pas engagé dans un ion uranyle, au contraire puisque le polyèdre est un octaèdre déformé avec quatre liaisons équatoriales courtes et deux liaisons axiales plutôt longues. Ces deux derniers polyèdres libèrent vers les espaces intercouches des atomes d'oxygène disponibles pour créer des liaisons fortes avec des atomes de vanadium. La structure tri-dimensionnelle résulte de l'association des couches  $\infty^2[(\text{UO}_2)_8\text{O}_{13}]^{10-}$  par des piliers formés des tétraèdres  $\text{VO}_4$ , cet arrangement libère des tunnels occupés par les ions alcalino-terreux.

Dans le cas des oxalates de lanthanides et de cations organiques, l'énorme richesse de ces systèmes a permis d'obtenir plusieurs composés de formule générale  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  où  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)^{2+}$  est une diamine linéaire diprotonnée avec  $2 \leq n \leq 7$ . L'utilisation de la méthode de croissance cristalline par diffusion dans un gel a permis d'obtenir des monocristaux de symétrie tétragonale pour l'éthylène diamine ( $n = 2$ ) avec  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$  et le propane 1,3-diamine ( $n = 3$ ) pour  $\text{Ln} = \text{Nd}$ . Ces composés appartiennent à la série d'oxalates appelée "quadratique" mise en évidence précédemment au laboratoire, leur structure est basée sur un enchaînement bi-dimensionnel de polyèdres  $\text{LnO}_8(\text{H}_2\text{O})$  reliés par des ions oxalate et formant des cycles "carrés"  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]_4$ . Dans le cas de l'éthylènediamine, les conditions d'obtention des composés purs avec  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$  par précipitation ont été déterminées. Par synthèse hydrothermale, des monocristaux de composés de même formule générale mais de structures différentes ont été obtenus avec différentes diamines. Pour simplifier, prenons le cas du néodyme, des cristaux d'oxalates doubles ont été obtenus en utilisant l'éthylènediamine ( $n = 2$ ), le propane 1,3-diamine ( $n = 3$ ), le butane 1,4-diamine ( $n = 4$ ) et le pentane 1,5-diamine ( $n = 5$ ). Pour  $n = 2, 4$  et  $5$ , la structure des composés est également basée sur un enchaînement bi-dimensionnel de polyèdres  $\text{LnO}_8(\text{H}_2\text{O})$  reliés par des ions oxalate et formant des cycles "carrés", mais cette fois l'enchaînement est fortement déformé conduisant à une symétrie monoclinique. De façon étonnante, pour  $n = 3$ , l'association des polyèdres  $\text{LnO}_8(\text{H}_2\text{O})$  par les ions oxalate conduit à un arrangement beaucoup plus complexe, tri-dimensionnel, avec une association formant des hélices parallèles à l'axe b de la maille monoclinique. Une phase analogue a été obtenue avec

l'éthylènediamine ( $n = 2$ ) et le terbium, la structure est moins symétrique (triclinique) et isotype de l'oxalate de néodyme et de propane 1,2-diamine décrit antérieurement à ce travail. Si avec l'hexane 1,6-diamine ( $n = 6$ ) et l'heptane 1,7-diamine ( $n = 7$ ) aucun oxalate n'a été obtenu, des cristaux se sont formés avec l'octane 1,8-diamine ( $n = 8$ ) et de petits cations terre rare, le samarium et l'yttrium, ils correspondent à la formule  $(C_8H_{16}(NH_3)_2)_{0,5}[TR(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ . Contrairement aux cas précédents, le nombre de coordination de la terre rare n'est plus neuf mais huit, la sphère de coordination ne comprenant plus de molécule d'eau. L'arrangement est également tridimensionnel et peut être décrit à partir d'hexamères résultants de la condensation de six polyèdres  $TRO_8$ . Pour certains de ces composés, les paramètres de synthèse conduisant à des phases pures ont pu être déterminés, permettant des études notamment de décomposition thermique.

Vu les difficultés de réactivité dans le cas des vanadates d'uranyle et de terres rares, c'est cette seconde partie, consacrée aux oxalates doubles de terres rares, qui permet de dégager les perspectives les plus intéressantes. En effet, il semble que la liste des oxalates mixtes de lanthanide et de cations, qu'ils soient monovalents ou divalents, inorganiques ou organiques, est loin d'être complète. La multiplication des expériences devraient permettre de déterminer les facteurs influençant la préparation de tel ou tel oxalate, rapport Ln/Ox/Cation, pH, pression, température, densité de charge électronique sur le cation... Ce travail a mis en évidence l'existence d'un certain nombre de structures nouvelles qui n'ont pas été déterminée, faute de monocristaux, des études à partir des échantillons sous forme de poudre devront être réalisées. La détermination des structures de certaines en cours de déshydratation pourra également être réalisée soit sur monocristal, soit sur poudre, par exemple pour les phases oxalates anhydres mises en évidence dans le chapitre VII et qui sont stables sur un large domaine de température. Ces études devront être étendues aux actinides, notamment à l'uranium aux degrés d'oxydation (VI) mais aussi (IV) qui devrait conduire, dans les cas favorables, à l'étude d'oxalates doubles Ln(III)/U(IV) comme cela a été réalisée dans le cas d'oxalates avec des cations monovalents ( $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $N_2H_5^+$ ).

---

**Bibliographie**

- [ABR-93] F. Abraham, C. Dion, M. Saadi, *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3(5), 459-463.
- [ABR-94] F. Abraham, C. Dion, N. Tancret, M. Saadi, *Adv. Mater. Res.*, **1994**, 1, 511-520.
- [ABR-06] F. Abraham, S. Obbade, "Structural Chemistry of uranium vanadates : from 2D to 3D networks" in "Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds" Ed. S.V. Krivovitchev, P.C. Burns, I.G. Tananaev, Elsevier, **2006**.
- [ALE-74] M.A. Alekseeva, A. Achernikov, D. Pshachkin, E.A. Kon'kova, I.N. Gavrilova, *Zap. Vses. Obshch.*, **1974**, 103(5), 576-580.
- [ALE-04] E.V. Alekseev, E.V. Suleimanov, E.V. Chuprunov, G.K. Fukin, *J. Struct. Chem.*, **2004**, 45, 518-522.
- [ALE-06] E.V. Alekseev, S.V. Krivovichev, W. Depmeier, O.I. Siidra, K. Knorr, E.V. Suleimanov, E.V. Chuprunov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7233-7235.
- [ALE-07] E.V. Alekseev, S.V. Krivovichev, T. Malcherek, W. Depmeier, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8442-8444.
- [ALE-09] E.V. Alekseev, S.V. Krivovichev, W. Depmeier, *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, 2977-2984.
- [APP-57] D.E. Appleman, H.T. Evans, *Acta Cryst.*, **1957**, 10, 765.
- [APP-65] D.E. Appleman, H.T. Evans Jr., *Am. Mineral.*, **1965**, 50, 825-842.
- [ATK-83] D. Atkins, I. Basham, J.F.W. Bowles, *Mineral Mag.*, **1983**, 47, 393-396.
- [BAG-74] K.W. Bagnall, M.W. Wakerley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, 37, 329-330.
- [BAR-58] P.B. Barton Jr., *Am. Mineral.*, **1958**, 43, 799-816.
- [BAT-99] T. Bataille, D. Louër, *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 1760-1762.
- [BAT-00a] T. Bataille, J.P. Auffredic, D. Louër, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1707-1711.
- [BAT-00b] T. Bataille, M. Louër, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 150, 81-85.
- [BEL-84] L.N. Belova, A.I. Gorshkov, O.A. Ivanova, A.V. Sivtsov, L.I. Lizorkina, V.A. Boronikhin, *Am. Mineral.*, **1985**, 70, 878.
- [BER-30] J. Berzelius, *J. Pogg. Ann.*, **1830**, 22, 10.
- [BLA-13] A.A. Blair, *Proc. Am. Phil. Soc.*, **1913**, 52, 201.
- [BOR-70] J. Borène, F. Cesbron, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **1970**, 93, 426-432.
- [BOR-71] J. Borène, F. Cesbron, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **1971**, 94, 8-14.
- [BOT-76] V.I.L. Botto, E.J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 426, 321-332.
- [BOU-00] C. Boudaren, J.P. Auffredic, M. Louër, C. Louër, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2324.

- [BRA-63] G. Branche, P. Bariand, F. Chantret, R. Pouget, A. Rimsky, *C. R. Acad. Sci.*, **1963**, 256, 5374-5376.
- [BRA-78] N.P. Brandenburg, B.O. Loopstra, *Acta Crystallogr.*, **1978**, 34, 3734-3736.
- [BRE-63] R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 464.
- [BRU-71] H. Brusset, F. Madaule-Aubry, B. Blanck, J.P. Glaziou, J.P. Laude, *Can. J. Chem.*, **1971**, 49, 3700-3707.
- [BRU-04] J. Brugger, S.V. Krivovichev, P. Berlepsch, N. Meisser, S. Ansermet, T. Armbruster, *Am. Mineral.*, 2004, 89, 339-347.
- [BUR-96] P.C. Burns, M.L. Miller, R.C. Ewing, *Can. Mineral.*, **1996**, 34, 845-880.
- [BUR-97] P.C. Burns, R.J. Finch, F.C. Hawthorne, M.L. Miller, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, **1997**, 249, 199-206.
- [BUR-97b] P.C. Burns, *Am. Mineral.*, 1997, 82, 1176-1186.
- [BUR-98] P.C. Burns, *Can. Mineral.*, 1998, 36, 187-199.
- [BUR-98b] P.C. Burns, *Can. Mineral.*, 1998, 36, -1061.1067.
- [BUR-99] P.C. Burns, R.J. Finch, *Am. Mineral.*, **1999**, 84, 1456-1460.
- [BUR-05] P.C. Burns, *Can. Mineral.*, **2005**, 43, 1839-1894.
- [CAN-24] G. Canneri, V. Pestelli, *Gazz. Chim. Italiana*, **1924**, 54, 641.
- [CAR-87] M.A. Carnot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1887**, 104, 1850.
- [CES-68] F. Cesbron, N. Morin, *Bull. Mineral.*, **1968**, 91, 453-459.
- [CES-70a] F. Cesbron, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **1970**, 93, 242-248.
- [CES-70b] F. Cesbron, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **1970**, 93, 320-327.
- [CEJ-99] J. Cejka, *Rev. Mineral.*, **1999**, 38, 521-622.
- [CHAP-05a] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3046-3054.
- [CHAP-05b] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3055-3065.
- [CHA-05c] B. Chapelet-Arab, Thèse de Doctorat, Lille, (**2005**).
- [CHA-06] B. Chapelet, L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 4029-4036.
- [CHE-99] N.G. Chernorukov, E.V. Suleimanov, A.V. Knyazev, E.Y. Klimov, *Radiochemistry*, **1999**, 41(6), 515-519.
- [CHI-93] A.M. Chippindale, S.J. Crennell, P.G. Dickens, *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3(1), 33-37.
- [CHI-95] A.M. Chippindale, P.G. Dickens, G.J. Flynn, G.P. Stuttard, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 141-146.

- [CHO-94] G.R. Choppin, E.N. Rizkalla, In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol 18 - Lanthanides/Actinides Chemistry ; K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring, G.R. Choppin and G.H. Lander, Elsevier Science, chap 127, **1994**.
- [CLA-60] J.R. Clark, *Am. Mineral.*, **1960**, *45*, 200-208.
- [COS-09] S. Costenoble, *Thèse de Doctorat Lille* (**2009**).
- [COT-88] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; fifth ed. ; John Wiley and Sons : New York, **1988**.
- [DIC-92] P.G. Dickens, G.P. Stuttard, R.G.J. Ball, A.V. Powell, S. Hull, S. Patat, *J. Mater. Chem.*, 1992, *2*(2), 161-166.
- [DIO-73] C. Dion, *Thèse de Doctorat d'Etat Lille* (**1973**).
- [DIO-00] C. Dion, S. Obbade, E. Raekelboom, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *155*, 342-353.
- [DON-55] G. Donnay, J.D.H. Donnay, *U.S. Geol. Survey*, **1955**, *42*, 507-509.
- [DOR-07] M. Dorogova, A. Navrotsky, L.A. Boatner, *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*, 847-851.
- [DUR-99] I. Duribreux, C. Dion, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **1999**, *146*, 258-265.
- [DUR-03] I. Duribreux, M. Saadi, S. Obbade, C. Dion, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2003**, *172*, 351-363.
- [DUV-07] L. Duvieubourg-Garelas *Thèse Université de Lille*, **2007**
- [DUV-08] L. Duvieubourg, N. Vigier, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2008**, *181*, 1899-1908.
- [ELI-04] A. Elizabeth, V. Thomas, G. Jose, N.V. Unnikrishnan, C. Joseph, M.A. Ittyachen, *Cryst. Res. Technol.*, **2004**, *39*, 105-110.
- [ENJ-86] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst.*, **1986**, *C42*, 1467-1469.
- [FIN-92] R.J. Finch, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, **1992**, *190*, 133-156.
- [FIN-99] R. Finch, T. Murakami, *Rev. Mineral.*, **1999**, *38*, 91-179.
- [FOU-02] F. Fourcade, J.C. Trombe, *Solid State Science*, **2002**, *4*, 1199-1208.
- [FRO-58] C. Frondel, *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **1958**, *1064*, 23-38.
- [FRO-05] R.L. Frost, J. Cejka, M.L. Weier, W. Martens, D.A. Henry, *Vib. Spectroscopy* **2005**, *39*, 131-138.
- [GAI-97] R.V. Gaines, H.C. Skinner, E.E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, V.T. King, E. owty, *Dana's New Mineralogy (8<sup>th</sup> ed.)*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [GAR-59] R.M. Garrels, C.L. Christ, *US Geol. Surv. Prof. Paper*, **1959**, *320*, 81
- [GIN-88] D. Ginderow, *Acta Cryst.*, **1988**, *C44*, 18.



- [GRA-04] S. Grandjean, A. Bérès, J. Rousselle, C. Maillard, Brevet FR/04 51058, 2004 et WO 2005/119699.
- [GSC-94] K.A. Gschneindner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander, In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol 18 - Lanthanides/Actinides Chemistry, Elsevier Science, **1994**.
- [GUE-02] A. Guesdon, J. Chardon, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 165, 89.
- [HAH-57] T. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1957**, 109, 438.
- [HAI-95] C.W. Haigh, *Polyhedron*, **1995**, 14, 2871.
- [HAN-99] S.L. Hanson, W.B. Simmons, A.U. Falster, E.E. Foord, F.E. Lichte, *Mineral Mag.*, **1983**, 63, 27-36.
- [HAU-73] J.Z. Hauck, *Anorg. Chem. Org. Chem.*, **1973**, 28, 215.
- [HEN-70] Heinz K. Henisch « Crystal growth in gels », The Pennsylvania State University Press, **1970**.
- [HIL-24] W.F. Hillebrand, *Am. Jour. Sci. 5<sup>th</sup> Ser.*, **1924**, 8, 201-216.
- [HOA-63] J.L. Hoard, J.V. Silverton, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 235.
- [HUS-94] G.A.M. Hussein, *J. Anal. & Appl. Pyrolysis*, **1994**, 29, 89-102.
- [HUS-96] G.A.M. Hussein, *J. Anal. & Appl. Pyrolysis*, **1996**, 37, 111.
- [HUS-97] G.A.M. Hussein, W.J. Kroenke, B. Goda, K. Miyaji, *J. Anal. & Appl. Pyrolysis*, **1997**, 39, 35-51.
- [HUS-99] G.A.M. Hussein, B.A.A. Balboul, *Powder Technology*, **1999**, 103, 156-164.
- [HUS-02] G.A.M. Hussein, M.H. Khedr, A.A. Farghali, *Colloids and Surfaces*, **2002**, 203, 137-142.
- [HUS-03] G.A.M. Hussein, D.J. Buttrey, P. DeSanto Jr, A.A. Abd-Elgaber, H. Roshdy, A.Y.Z. Myhoub, *Thermochimica Acta*, **2003**, 402, 27-36.
- [JEA-03] E. Jeanneau, N. Audebrand, D. Louër, *J. Solid state Chem.*, **2003**, 173, 387.
- [JEF-97] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**, 191.
- [JOH-98] M.V. John, M.A. Ittyachen, *Bull. Mater. Sci.*, **1998**, 21, 387-391.
- [JOH-99] M.V. John, M.A. Ittyachen, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **1999**, 37, 115-118.
- [JOH-01] M.V. John, M.A. Ittyachen, *Cryst. Res. Technol.*, **2001**, 36, 141-146.
- [JOS-95] C. Joseph, G. Varghese, M.A. Ittyachen, *Cryst. Res. Technol.*, **1995**, 30, 159-164.
- [JOS-97] C. Joseph, M.A. Ittyachen, K.S. Kaju, *Bull. Mater. Sci.*, **1997**, 20, 37-48.
- [JOU-09] L. Jouffret, Thèse de Doctorat, Lille (**2009**).

- [JOU-10] L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham, *Mat. Sci. Eng.*, **2010**, 9, 1-8.
- [KAH-84] I.A. Kahwa, F.R. Fronczek, J. Seblin, *Inorganica Chimica Acta*, **1984**, 82, 161-166.
- [KAL-03] I.V. Kalinina, A.L. Guschin, D.G.Samsonenko, A.V. Gerasimenko, M.N. Sokolov, V.P. Fredin, *Acta Cryst.*, **2003**, E59, 784.
- [KAU-89] A. Kaufman, T.L. Ku, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1989**, 53, 2675-2681.
- [KOL-01] U. Kolitsch, A. Giester, *Mineral. Mag.*, **2001**, 65, 717-724.
- [KOV-71] L.M. Kovba, *Radiokhimiya*, **1971**, 13, 909-910.
- [KRA-95] W. Krause, H. Effenberger, F. Brandstatter, *Eur. J. Mineral.*, **1995**, 7, 1313.
- [KRI-08] S.V. Krivovichev, *Radiochemistry*, **2008**, 50, 450-454.
- [KRO-04] N.N. Krot, M.S. Grigoriev, *Russ. Chem. Rev.*, **2004**, 73, 89-100.
- [KUB-06] K.A. Kubatko, P.C. Burns, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10277-10281.
- [KUM-01] G.A. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**, 62, 1327-1330.
- [KUS-10] D. Kustaryono, N. Kerbellec, G. Calvez, S. Freslon, C. Daiduebonne, O. Guillou, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 775-781.
- [LAN-78] D. Langmuir, *Geochem. Cosmochem. Acta*, **1978**, 42, 547.
- [LEW-40] D.T. Lewis, *The Analyst*, **1940**, 65, 560-561.
- [LI-01] Y. Li, C.L. Cahill, P.C. Burns, *Chem. Mat.*, **2001**, 13, 4026-4021.
- [LUM-92a] G.R. Lumpkin, R.C. Ewing, *Am. Mineral.*, **1992**, 77, 179-188.
- [LUM-92b] G.R. Lumpkin, R.C. Ewing, *Am. Mineral.*, **1992**, 77, 1405-1419.
- [LUM-95] G.R. Lumpkin, R.C. Ewing, *Am. Mineral.*, **1995**, 80, 732-743.
- [LUM-96] G.R. Lumpkin, R.C. Ewing, *Am. Mineral.*, **1996**, 81, 1237-1248.
- [MAN-99] J.A. Mandarino, *The mineralogical record*, **1999**.
- [MCD-67] T.R.R. McDonald, J.M. Spink, *Acta Crystallogr.*, **1967**, 23, 944-949.
- [MER-86] K.Mereiter, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Monatshefte*, **1986**, 12, 552-560.
- [MES-00] C.Mesmin, *Thèse de doctorat Paris XI ORSAY*, **2000**.
- [MIC-88] A.Michaelides, S. Skoulika, A.Aubry, *Mat. Res. Bull.*, **1988**, 23, 579-585.
- [MIL-96] M.L. Miller, R.J. Finch, P.C. Burns, R.C. Ewing, *J. Mater. Res.*, **1996**, 11, 3048-3056.
- [MOH-06] A. Mohanu, C. Brouca-Cabarrecq, J.C. Trombe, *J. Solid state Chem.*, **2006**, 179, 3-17.
- [MOH-09] S. Mohapatra, S. Vayasmudri, G. Mostafa, T.K. Maji, *J. Mol. Struct.*, **2009**, 932, 123-128.

- [OBB-03] S. Obbade, C. Dion, L. Duvieubourg, M. Saadi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2003**, *173*, 1-12.
- [OBB-04a] S. Obbade, C. Dion, M. Saadi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 1567-1574.
- [OBB-04b] S. Obbade, C. Dion, M. Rivenet, M. Saadi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 2058-2067.
- [OBB-04c] S. Obbade, C. Dion, M. Saadi, S. Yagoubi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 3909-3917.
- [OBB-04d] S. Obbade, S. Yagoubi, C. Dion, M. Saadi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 1681-1694.
- [OBB-07] S. Obbade, L. Duvieubourg, C. Dion, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*, 866-872.
- [OBB-09] S. Obbade, C. Renard, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2009**, *182*, 413-420.
- [OLL-69] W. Ollendorf, F. Weigel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1969**, *5*, 263.
- [OND-97] P. Ondrus, F. Veselovsky, J. Hlousek, R. Skale, J. Cejka, A. Gabasova, *Radiochemistry*, **1997**.
- [ORI-02] P. Orioli, B. Bruni, M. Di Vaira, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4312.
- [PAG-87] M.K. Pagoaga, D.E. Appleman, J.M. Stewart, *Am. Mineral.*, **1987**, *72*, 1123-1238.
- [PAL-01] K.K. Palkina, N.E. Kuz'mina, O.V. Koval'chukova, S.B. Strashnova, B.E. Zaitsev, *Russian Journal of Inorg. Chem.*, **2001**, *46(9)*, 1348.
- [PIL-86] C.G.S. Pillai, M.D. Mathews, A.C. Momin, A.M. George, *J. Nucl. Mater.*, **1986**, *140*, 285-287.
- [PIR-80] P. Piret, J.P. Declercq, D ; Wauters-Stoop, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **1980**, *103*, 176-178.
- [PIR-82] P. Piret, M. Deliens, *Can. Mineral.*, **1982**, *20*, 231.
- [PIR-85] P. Piret, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **1985**, *108*, 659-665.
- [PIR-88] P. Piret, M. Deliens, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **1988**, *111*, 443.
- [PIT-79] K.S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 271.
- [PLA-69] C.J. Planck, *Colloid Science*, **1969**, *2*, 399-412.
- [PLA-99] J.A. Plant, P.R. Simpson, B. Smith, B.F. Windley, *Rev. Mineral.*, **1999**, *38*, 255-319.
- [PRO-89] A.E. Prozorovsky, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1989**, *34*.
- [QUA-02] Quadrelli, E.A., *Inorg Chem.*, **2002**, *41*, 167.
- [RAJ-98] K.S. Kaju, V. John, M.A. Ittyachen, *Bull. Mater. Sci.*, **1998**, *21*, 375-380.

- [RIE-66] H.M. Rietveld, *Acta. Cryst.*, **1966**, 20, 508.
- [RIV-07] M. Rivenet, N. Vigier, P. Roussel, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 722-733.
- [RIV-09] M. Rivenet, N. Vigier, P. Roussel, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, 2009, 182, 905-912.
- [ROM-95] S. Roméro, A. Mosset, J.C. Trombe, *Eur. J. Solid state Inorg.*, **1995**, 32, 1053.
- [ROM-96] S. Roméro, A. Mosset, J.C. Trombe, *J. Solid state Chem.*, **1996**, 127, 256.
- [SAA-94] M. Saadi, Thèse de Doctorat, Lille (**1994**).
- [SAA-00] M. Saadi, C. Dion, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 150, 72-80.
- [SAA-01] M. Saadi, Thèse d'Etat, El Jadida (**2001**).
- [SEA-93] G.T. Seaborg, *Radiochimica Acta* **1993**, 61, 115-122.
- [SEM-77] D. Semmingsen, F.J. Hollander, T.F. Koetzle, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 4405.
- [SER-80] V.N. Serezhkin, N.V. Boiko, L.G. Makarevich, *Kristallografiya*, **1980**, 25, 858-860.
- [SHA-76] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751-767.
- [SHE-01] G.M. Sheldrick, SHELXTL PC, Version 6.12, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, 2001.
- [SHE-07] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112-122.
- [SMI-84] D.K. Smith, *Uranium Mineralogy*, **1984**.
- [SPE-82] A. Speer, *Rev. Mineral.*, **1982**, 5, 113-135.
- [STE-56] T.W. Stern, L.R. Stieff, M.N. Girhard, R. Meyrowitz, *Am. Mineral.*, **1956**, 41, 187-201.
- [SUL-03] E.V. Suleimanov, N.G. Chernorukov, N.V. Karyakin, A.V. Knyazev, *Radiochemistry*, **2003**, 73, 1163-1166.
- [SUL-04] T. Sullens, R.A. Jensen, T.Y. Shvareva, T.E. Albrecht-Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2676-2677.
- [SUN-49] I. Sundberg, I.G. Sillen, *Arkiv for Kemi.*, **1949**, 1, 337-351.
- [TAN-95] N. Tancret, S. Obbade, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 32, 195-207.
- [TRO-97] D. Trollet, S. Roméro, A. Mosset, J.C. Trombe, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1997**, 235, 663.
- [TRO-01] J-C. Trombe, P. Thomas, C. Brouca-Cabarrecq, *Solid State Science*, **2001**, 3, 309-319.

- 
- [TRO-03] J-C. Trombe, P. Thomas, C. Brouca-Cabarrecq, *Solid State Science*, **2001**, 3, 309-319.
- [TRO-04] J.C. Trombe, A. Mohanu, *Solid State Sci.*, **2004**, 6, 1403-1419.
- [TSC-94] A.A.Tschernikov, N.I. Organova, *Doklady Akad*, **1994**, 338, 443.
- [UNA-97] Ünaleroğlu et al, *Polyhedron*, **1997**, 16(23), 2155-2161.
- [VAE-24] J.F. Vaes, P.F. Kerr, *Am. Mineral.*, **1924**, 34, 109-120.
- [VAI-01] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 185-191.
- [VAN-00] G. Vanhoyland, R. Nouwen, M.K. Van Bael, J. Yperman, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Thermochimica Acta*, **2000**, 354, 145-151.
- [VBE-04] S. Van der Berghe, A. Leener, C. Ritter, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 2231.
- [VEA-75] B.W. Veal, D.J. Lam, W.T. Carnall, H.R. Hoekstra, *phys. rev.*, **1975**, B12, 5651-5663.
- [VIG-07a] N. Vigier, Thèse Lille, Octobre **2007**.
- [VIG-07b] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, F. Abraham, *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**, 594, 444-445.
- [WEL-88] M.T. Weller P.G. Dicknes, D. J. Penny, *Polyhedron*, **1988**, 7, 244.
- [WEN-82] K.J. Wenrich, P.J. Modreski, R.A. Zielinski, J.L. seeley, *Am. Mineral.*, **1982**, 67, 1273-1289.
- [ZWA-90] P.C. Zwaan, *Mineral. Mag.*, **1990**, 53, 473.

## ANNEXES

## ANNEXE II.1 : Différentes synthèses réalisées par voie solide-solide.

Mélanges de réactifs	Rapport Ln / U / V	T <sub>f</sub> (°C)	Résultats
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O / LnCl <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O (Ln = La, Ce et Nd)	0,3 / 1 / 1		LnVO <sub>4</sub> + U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + X1
	1 / 1 / 1		
	2 / 1 / 1		
	3 / 1 / 1		
	1 / 1 / 2		
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> + LnCl <sub>3</sub> •xH <sub>2</sub> O (Ln = La, Ce et Nd )	10 / 1 / 1		U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> + LnVO <sub>4</sub> + U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + X2
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> + LnCl <sub>3</sub> •xH <sub>2</sub> O (Ln = La)	1 / 3 / 3	870	LaU <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>15</sub> + U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> + LnVO <sub>4</sub>
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> + LnCl <sub>3</sub> •xH <sub>2</sub> O (Ln = Ce et Nd)	1 / 3 / 3	827 (Ce) 768 (Nd)	LnVO <sub>4</sub> + U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub>

X1 et X2 : phases non identifiées

**ANNEXE II.2.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$** 

Atome	Site	Occ.	x	y	z	<i>Uiso</i> <sub>éq</sub> ou <i>Uiso</i>
U(1)	4a	1	0,16619(2)	0,86861(2)	0,99860(1)	0,00639(3)
U(2)	4a	1	0,59762(2)	0,13113(2)	1,17437(1)	0,00759(3)
La(1)	4a	1	0,34948(3)	0,63273(4)	1,14491(1)	0,00813(4)
V(1)	4a	1	0,81511(9)	0,62811(11)	0,17749(3)	0,00790(12)
V(2)	4a	1	0,13757(9)	0,13198(11)	1,19441(3)	0,00814(12)
V(3)	4a	1	0,18428(10)	0,41508(9)	1,01787(3)	0,00717(14)
O(1)	4a	1	0,1015(4)	0,8575(5)	0,9307(1)	0,01208(6)
O(2)	4a	1	0,6602(5)	0,8145(4)	1,1727(1)	0,01341(6)
O(3)	4a	1	0,2281(4)	0,8573(5)	1,0668(1)	0,01084(5)
O(4)	4a	1	0,5629(4)	0,1182(5)	1,1068(1)	0,01666(6)
O(5)	4a	1	0,6252(4)	0,1374(5)	1,2437(1)	0,01584(6)
O(6)	4a	1	0,6562(5)	0,4466(4)	1,1669(1)	0,01405(9)
O(7)	4a	1	-0,0676(4)	0,1376(5)	1,1616(1)	0,01365(6)
O(8)	4a	1	0,2894(4)	0,3163(4)	1,1853(1)	0,01175(6)
O(9)	4a	1	0,2916(4)	-0,0486(4)	1,1798(1)	0,01317(6)
O(10)	4a	1	0,0748(4)	0,1129(5)	1,2608(1)	0,02037(7)
O(11)	4a	1	0,1573(4)	0,1907(4)	0,9956(1)	0,01202(6)
O(12)	4a	1	0,9959(4)	0,6361(5)	1,1370(1)	0,01564(6)
O(13)	4a	1	0,3448(4)	0,5745(4)	0,9868(1)	0,00930(5)
O(14)	4a	1	-0,0134(4)	0,5713(4)	1,0152(1)	0,01081(6)
O(15)	4a	1	0,2572(4)	0,4064(4)	1,0787(1)	0,01184(6)

**ANNEXE II.2.b : Paramètres de déplacement atomique anisotrope des atomes de  $\text{La}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$** 

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
U(1)	0.00510(6)	0.00600(6)	0.00808(6)	0.00012(6)	-0.00033(6)	0.00014(7)
U(2)	0.00650(6)	0.00579(6)	0.01049(7)	-0.00008(6)	-0.00052(6)	0.00012(7)
La(1)	0.00663(10)	0.00707(9)	0.01069(10)	0.00005(11)	-0.00074(9)	-0.00042(10)
V(1)	0.0055(3)	0.0073(3)	0.0108(3)	0.0008(3)	0.0005(2)	0.0001(3)
V(2)	0.0053(3)	0.0086(3)	0.0104(3)	-0.0002(3)	-0.0005(2)	-0.0005(3)
V(3)	0.0063(3)	0.0048(3)	0.0103(3)	0.0001(2)	-0.0003(3)	0.0001(2)
O(1)	0.0101(13)	0.0149(14)	0.0111(13)	0.0008(14)	-0.0013(12)	0.0030(13)
O(2)	0.0108(14)	0.0100(13)	0.0193(17)	0.0029(11)	0.0006(16)	-0.0004(12)
O(3)	0.0122(13)	0.0111(13)	0.0091(13)	0.0002(14)	-0.0021(11)	0.0017(13)
O(4)	0.0156(14)	0.0214(16)	0.0128(14)	-0.0004(16)	-0.0029(12)	0.0011(14)
O(5)	0.0141(15)	0.0158(14)	0.0175(15)	-0.0002(16)	-0.0026(12)	-0.0029(14)
O(6)	0.0096(14)	0.0100(14)	0.0224(18)	-0.0006(12)	0.0021(16)	0.0033(12)
O(7)	0.0065(12)	0.0195(15)	0.0148(15)	-0.0015(14)	-0.0019(11)	0.0025(14)
O(8)	0.0095(15)	0.0109(14)	0.0147(16)	-0.0018(11)	-0.0024(13)	0.0025(12)
O(9)	0.0089(15)	0.0088(14)	0.0218(18)	0.0019(11)	0.0003(14)	-0.0031(13)
O(10)	0.0131(15)	0.034(2)	0.0133(14)	-0.0013(18)	-0.0016(13)	0.0011(16)
O(11)	0.0145(14)	0.0074(12)	0.0140(15)	-0.0021(11)	-0.0020(14)	0.0002(11)
O(12)	0.0109(14)	0.0240(16)	0.0118(14)	0.0019(16)	0.0034(12)	-0.0006(15)
O(13)	0.0097(13)	0.0066(12)	0.0114(14)	0.0016(10)	0.0023(13)	-0.0009(10)
O(14)	0.0117(14)	0.0070(13)	0.0136(15)	-0.0009(10)	-0.0014(13)	0.0017(11)
O(15)	0.0150(14)	0.0115(16)	0.0089(14)	-0.0008(12)	-0.0022(13)	0.0004(12)



**ANNEXE II.2.c : Distances inter atomiques (Å), angles de liaison (°) et valences de liaison du composé La(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)**

**Environnement de U**

Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>		
U1-O3	1.809(3)	1,594	U2-O4	1.760(3)	1,752	<i>Angle de l'ion uranyle</i>	
U1-O1	1.808(3)	1,597	U2-O5	1.796(3)	1,634	O(1)–U(1)–O(3)	174.9(1)
U1-O11 <sup>i</sup>	2.287(3)	0,635	U2-O6	2.282(3)	0,641	O(4)–U(2)–O(5)	177.6(1)
U1-O14 <sup>ii</sup>	2.294(3)	0,626	U2-O2 <sup>iv</sup>	2.288(3)	0,633	<i>Angle du divanadate</i>	
U1-O13 <sup>iii</sup>	2.300(3)	0,619	U2-O7 <sup>v</sup>	2.349(3)	0,563	V(1)–O(10)–V(2)	139.2(2)
U1-O13	2.446(3)	0,467	U2-O9	2.483(3)	0,435		
U1-O14	2.487(3)	0,432	U2-O8	2.528(3)	0,399		
<b>∑S<sub>ij</sub></b>		<b>5,97</b>	<b>∑S<sub>ij</sub></b>		<b>6,057</b>		

**Environnement de V**

Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>
V1-O12	1.633(3)	1,583	V2-O7	1.658(3)	1,48	V3-O15	1.647(3)	1,524
V1-O2	1.710(3)	1,286	V2-O8	1.696(3)	1,335	V3-O11	1.702(3)	1,314
V1-O6	1.718(3)	1,258	V2-O9	1.711(3)	1,282	V3-O14	1.766(3)	1,105
V1-O10 <sup>vii</sup>	1.768(3)	1,099	V2-O10	1.768(3)	1,099	V3-O13	1.778(3)	1,070
<b>∑S<sub>ij</sub></b>		<b>5,226</b>	<b>∑S<sub>ij</sub></b>		<b>5,196</b>	<b>∑S<sub>ij</sub></b>		<b>5,013</b>

**Environnement de La**

Atome	d <sub>La-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>La-O</sub>	S <sub>ij</sub>
La1-O15	2.428(3)	0,501	La1-O2	2.614(3)	0,303
La1-O9 <sup>i</sup>	2.465(3)	0,453	La1-O1 <sup>ii</sup>	2.618(3)	0,300
La1-O12 <sup>vi</sup>	2.465(3)	0,453	La1-O3	2.701(3)	0,239
La1-O8	2.509(3)	0,402	La1-O5 <sup>viii</sup>	2.874(3)	0,150
La1-O6	2.570(3)	0,341			
			<b>∑S<sub>ij</sub></b>		<b>3,142</b>

**Somme des valences de liaison des atomes d'oxygène**

Atome	∑S <sub>ij</sub>	Atome	∑S <sub>ij</sub>
O1	1,897	O9	2,170
O2	2,222	O10	2,198
O3	1,833	O11	1,949
O4	1,752	O12	2,036
O5	1,784	O13	2,156
O6	2,240	O14	2,163
O7	2,043	O15	2,025
O8	2,136		

Codes de symétrie : (i) x, 1+y, z; (ii) 0.5+x, 1.5-y, 2-z; (iii) -0.5+x, 1.5-y, 2-z; (iv) x, -1+y, z;  
(v) 1+x, y,z; (vi) -1+x, y, z; (vii) 1-x,0.5+y, 2.5-z; (viii) 1-x, -0.5+y, 2.5-z;

**ANNEXE III.1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de TR(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O.**

<i>Formule empirique</i>	<b>La(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	<b>Nd(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•11H<sub>2</sub>O</b>	<b>Y(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>
<i>Données cristallographiques</i>			
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 9,8269(3)	a = 9,6530(6)	a = 9,3464(3)
	b = 24,8017(6)	b = 10,5242(6)	b = 10,5212(3)
	c = 10,5986(3)	c = 25,3024(15)	c = 25,2094(7)
	β = 105,88 (2)°	β = 103,30 (3)°	β = 102,90 (10)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 2484,61(12)	V = 2501,54(3)	V = 2416,44(12)
Z	4	4	4
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	3,892	3,874	3,914
F(000)	2544	2516	2512
Couleur	Jaune	jaune	jaune
<i>Collectes d'intensités</i>			
Température (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Equipement	Bruker APEX	Bruker APEX	Bruker APEX
Radiation Mo(Kα) (Å)	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Scan mode	ω scans	ω scans	ω scans
Domaine angulaire	1,64/33,51	2,10/33,83	1,66/34,46
Espace réciproque exploré	-15 ≤ h ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14
	-38 ≤ k ≤ 38	-16 ≤ k ≤ 11	-16 ≤ k ≤ 16
	-16 ≤ l ≤ 16	-34 ≤ l ≤ 39	-40 ≤ l ≤ 39
No. de réflexions mesurées	78161	39975	43948
No. de réflexions indépendantes	9713	9523	9816
Absorption μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> )	22,344	22,564	23,625
$R(F^2)_{\text{int}}$	0,0598	0,071	0,0694
<i>Affinement</i>			
No. de paramètres	312	301	317
No. de contraintes	0	0	0
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1,046	1,043	1,063
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0330	0,0429	0,0397
wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0,0722	0,0906	0,0821
Max, Min Δρ (e.Å <sup>3</sup> )	3,31/-1,78	4,85/-2,21	4,97/-2,69

Note:  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ;  $wR_2 = [\Sigma_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma_w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  where  $a$  and  $b$  are refinable parameters and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ .

**ANNEXE III.2.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $\text{La}(\text{UVO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$** 

Atome	Site	Occ.	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
U1	4e	1	0.02661(3)	0.33943(1)	0.32219(2)	0.01212(5)
U2	4e	1	-0.00390(3)	0.50521(1)	0.18298(2)	0.01292(5)
U3	4e	1	0.02438(2)	0.32632(1)	0.68602(2)	0.01181(5)
V1	4e	1	0.11342(12)	0.28543(4)	0.06342(10)	0.0130(1)
V2	4e	1	-0.07308(13)	0.44892(4)	0.44638(10)	0.0160(2)
V3	4e	1	-0.06321(12)	0.38024(4)	0.94509(10)	0.0124(1)
La	4e	1	0.50050(4)	0.35687(2)	0.81724(4)	0.01953(8)
O1	4e	1	0.8473(6)	0.31688(19)	0.2695(5)	0.0227(10)
O2	4e	1	0.2081(5)	0.3615(2)	0.3757(5)	0.0222(10)
O3	4e	1	0.0750(6)	0.28168(17)	0.5054(4)	0.0192(10)
O4	4e	1	0.0347(5)	0.35159(17)	0.1090(4)	0.0172(9)
O5	4e	1	0.1014(5)	0.26282(16)	0.2272(4)	0.0152(9)
O6	4e	1	-0.0531(5)	0.42804(16)	0.2855(4)	0.0172(9)
O7	4e	1	-0.0137(6)	0.38306(17)	0.5067(4)	0.0233(11)
O8	4e	1	0.1813(6)	0.4924(2)	0.2392(5)	0.0264(11)
O9	4e	1	0.8099(6)	0.5190(2)	0.1240(5)	0.0256(11)
O10	4e	1	-0.0262(6)	0.51958(17)	0.3921(5)	0.0224(11)
O11	4e	1	0.0276(6)	0.55253(17)	0.9978(4)	0.0214(11)
O12	4e	1	0.0502(5)	0.59766(16)	0.2172(4)	0.0174(9)
O13	4e	1	0.2072(6)	0.34788(19)	0.7425(5)	0.0235(10)
O14	4e	1	0.8438(5)	0.30418(19)	0.6297(5)	0.0210(10)
O15	4e	1	0.0152(6)	0.31419(17)	0.8983(4)	0.0209(10)
O16	4e	1	0.2787(6)	0.2954(2)	0.0804(5)	0.0276(11)
O17	4e	1	0.7621(7)	0.4517(2)	0.4369(6)	0.0360(14)
O18	4e	1	0.7704(6)	0.3691(2)	0.9280(5)	0.0274(11)
OW1	4e	1	0.3950(6)	0.2635(2)	0.8490(5)	0.0285(11)
OW2	4e	1	0.6344(6)	0.3963(3)	0.6580(6)	0.0369(14)
OW3	4e	1	0.3702(7)	0.3959(2)	0.9783(6)	0.0366(14)
OW4	4e	1	0.4071(6)	0.3165(2)	0.5897(6)	0.0335(13)
OW5	4e	1	0.6545(7)	0.2767(2)	0.7794(7)	0.0411(15)
OW6	4e	1	0.3501(7)	0.4321(3)	0.6681(7)	0.0427(16)
OW7	4e	1	0.5940(7)	0.3179(3)	0.0543(6)	0.0473(17)
OW8	4e	1	0.5876(8)	0.4554(3)	0.8977(8)	0.056(2)
OW9	4e	1	0.5952(10)	0.1751(4)	0.894(1)	0.078(3)
OW10	4e	1	0.436(2)	0.5488(8)	0.815(2)	0.186(7)

**ANNEXE III.2.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  $\text{La}(\text{UVO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$** 

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
U1	0.02143(12)	0.00833(9)	0.0074(1)	-0.00111(7)	0.00528(8)	-0.00074(7)
U2	0.02363(12)	0.00821(9)	0.00797(10)	0.00067(7)	0.00609(8)	0.00066(6)
U3	0.02062(12)	0.00824(9)	0.00761(10)	-0.00070(7)	0.00563(8)	-0.00053(7)
V1	0.0224(5)	0.0085(4)	0.0097(5)	0.0003(3)	0.0069(4)	0.0005(3)
V2	0.0306(6)	0.0081(4)	0.0122(5)	0.0008(4)	0.0107(4)	0.0005(3)
V3	0.0216(5)	0.0078(4)	0.0087(4)	-0.0007(3)	0.0056(4)	0.0003(3)
La	0.0211(2)	0.01930(17)	0.01851(18)	0.00092(13)	0.00600(15)	0.00125(13)
O1	0.026(3)	0.016(2)	0.028(3)	-0.0011(18)	0.010(2)	-0.0023(18)
O2	0.027(3)	0.024(2)	0.014(2)	-0.0057(19)	0.0033(19)	0.0007(18)
O3	0.037(3)	0.0104(19)	0.011(2)	-0.0014(18)	0.0091(19)	-0.0002(15)
O4	0.033(3)	0.0123(19)	0.0071(19)	0.0037(17)	0.0071(18)	-0.0007(15)
O5	0.025(2)	0.0099(18)	0.011(2)	0.0021(16)	0.0061(17)	0.0022(14)
O6	0.036(3)	0.0064(18)	0.010(2)	-0.0024(17)	0.0084(19)	0.0001(14)
O7	0.053(4)	0.0078(19)	0.012(2)	0.0032(19)	0.013(2)	-0.0003(15)
O8	0.029(3)	0.024(3)	0.024(3)	0.004(2)	0.006(2)	0.003(2)
O9	0.031(3)	0.023(2)	0.023(3)	0.003(2)	0.008(2)	0.0014(19)
O10	0.051(3)	0.0061(18)	0.013(2)	0.0003(19)	0.014(2)	0.0002(15)
O11	0.051(3)	0.0078(19)	0.008(2)	-0.0003(19)	0.012(2)	0.0001(15)
O12	0.035(3)	0.0091(19)	0.010(2)	0.0009(17)	0.0087(19)	0.0002(14)
O13	0.024(3)	0.022(2)	0.024(3)	-0.0066(19)	0.006(2)	-0.0051(19)
O14	0.024(3)	0.020(2)	0.019(2)	0.0001(18)	0.0058(19)	-0.0008(18)
O15	0.042(3)	0.0106(19)	0.011(2)	0.0057(18)	0.009(2)	0.0003(15)
O16	0.023(3)	0.028(3)	0.034(3)	-0.004(2)	0.012(2)	-0.001(2)
O17	0.036(3)	0.037(3)	0.040(4)	0.001(3)	0.018(3)	0.005(3)
O18	0.025(3)	0.034(3)	0.023(3)	-0.003(2)	0.007(2)	0.003(2)
Ow1	0.024(3)	0.031(3)	0.029(3)	-0.006(2)	0.004(2)	0.003(2)
Ow2	0.033(3)	0.047(4)	0.033(3)	-0.005(3)	0.011(3)	0.010(3)
Ow3	0.039(4)	0.041(3)	0.029(3)	0.010(3)	0.008(3)	-0.008(2)
Ow4	0.033(3)	0.042(3)	0.024(3)	-0.002(2)	0.005(2)	-0.005(2)
Ow5	0.036(4)	0.031(3)	0.061(4)	0.003(3)	0.022(3)	-0.004(3)
Ow6	0.034(4)	0.039(3)	0.055(4)	0.006(3)	0.012(3)	0.022(3)
Ow7	0.036(4)	0.066(5)	0.033(4)	-0.006(3)	-0.002(3)	0.023(3)
Ow8	0.044(4)	0.038(4)	0.081(6)	-0.007(3)	0.007(4)	-0.020(4)
Ow9	0.059(6)	0.094(7)	0.087(7)	0.014(5)	0.033(5)	0.025(5)

**ANNEXE III.2.c : Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison du composé  
La(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O**
**Environnement de U**

Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>
U1 - O1i	1,786(6)	1,712	U2 - O8iv	1,782(6)	1,759	U3 - O14i	1,796(5)	1,709
U1 - O2	1,802(5)	1,692	U2 - O9	1,797(6)	1,709	U3 - O13	1,812(6)	1,660
U1 - O4ii	2,302(4)	0,646	U2 - O10ii	2,314(6)	0,631	U3 - O15ii	2,296(5)	0,653
U1 - O6i	2,330(4)	0,612	U2 - O6	2,316(4)	0,629	U3 - O7i	2,312(4)	0,635
U1 - O3iii	2,354(4)	0,584	U2 - O11	2,352(4)	0,586	U3 - O5iii	2,339(4)	0,601
U1 - O5ii	2,360(4)	0,577	U2 - O12v	2,359(4)	0,579	U3 - O12i	2,357(4)	0,581
U1 - O7i	2,361(5)	0,576	U2 - O11vi	2,379(5)	0,558	U3 - O3iii	2,379(5)	0,558
$\sum S_{ij}$		6,429	$\sum S_{ij}$		6,451	$\sum S_{ij}$		6,397

**Environnement de V**

Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>
V1 - O16	1,604(6)	1,712	V2 - O17	1,597(7)	1,75	V3 - O18	1,619(6)	1,644
V1 - O3	1,779(4)	1,067	V2 - O7	1,793(4)	1,027	V3 - O11vii	1,776(4)	1,076
V1 - O5	1,858(5)	0,862	V2 - O6	1,843(5)	0,898	V3 - O12	1,843(5)	0,898
V1 - O15vii	1,892(4)	0,786	V2 - O10iv	1,892(5)	0,786	V3 - O4viii	1,880(4)	0,812
V1 - O4	1,931(5)	0,708	V2 - O10ii	1,939(5)	0,692	V3 - O15v	1,932(5)	0,706
$\sum S_{ij}$		5,135	$\sum S_{ij}$		5,153	$\sum S_{ij}$		5,136

**Environnement de La**

Atome	d <sub>La-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>La-O</sub>	S <sub>ij</sub>
La - Ow4	2,540(6)	0,371	La - O18	2,608(6)	0,308
La - Ow3	2,586(7)	0,327	La - Ow7vii	2,613(6)	0,304
La - Ow5	2,596(6)	0,318	La - Ow6	2,624(7)	0,295
La - Ow1	2,596(5)	0,318	La - Ow8	2,652(7)	0,274
La - Ow2	2,598(7)	0,315	La - O13	2,781(6)	0,192
$\sum S_{ij}$			$\sum S_{ij}$		3,022

**Somme des valences de liaison des atomes d'oxygène**

Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$
O1	1,712	O10	2,109	Ow1	0,318
O2	1,692	O11	2,220	Ow2	0,315
O3	2,209	O12	2,058	Ow3	0,327
O4	2,166	O13	1,852	Ow4	0,371
O5	2,040	O14	1,709	Ow5	0,318
O6	2,139	O15	2,145	Ow6	0,295
O7	2,238	O16	1,712	Ow7	0,304
O8	1,759	O17	1,750	Ow8	0,274
O9	1,709	O18	1,952		

Codes de symétrie :

- (i) x, 0,5-y, 0,5+z; (ii) x, y, 1+z; (iii) x, -1+y, z; (iv) 1-x, -y, 1-z;  
(v) x, y, -1+z; (vi) x, 0,5-y, -0,5+z; (vii) 1+x, y, z; (viii) 1-x, -y, -z;  
(ix) -1+x, y, z; (x) x, 1+y, z,

**ANNEXE III.3 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de  $\text{La}(\text{UVO}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .**

Formule	$\text{La}(\text{UVO}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
<i>Données cristallographiques</i>		<i>Collectes d'intensités</i>	
système cristallin	Monoclinique	Température (K)	323(2)
groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c (no.14)	Équipement	Bruker APEX
Paramètres de maille (Å)	a = 7,9127(11)	Radiation Mo(K $\alpha$ ) (Å)	0,71073
	b = 24,2556(19)	Scan mode	$\omega$
	c = 10,4434(18)	Domaine angulaire ( $\theta$ )	1,68/21,34
	$\beta = 116,42 (1)^\circ$	Espace réciproque exploré	$-8 \leq h \leq 8$
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1795,00(4)		$-24 \leq k \leq 24$
Z	4		$-10 \leq l \leq 10$
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	4,965	No. de réflexions mesurées	8749
F(000)	2280	No. de réflexions indépendantes	1297
Couleur	jaune	Absorption $\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	30,882
		$R(F^2)_{\text{int}}$	0,1088
<i>Affinement</i>			
		No. de paramètres	149
		No. de contraintes	0
		Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1,107
		R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0625
		wR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,1575
		Max, Min $\Delta\rho$ (e.Å <sup>3</sup> )	3,109/-2,363

**ANNEXE III.4.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $\text{La}(\text{UVO}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  enregistré à  $50^\circ\text{C}$** 

Atome	Site	Occ.	x	y	z	$U_{\text{iso}}^{\text{eq}}$ ou $U_{\text{iso}}$
U1	4e	1	0.0532(3)	0.34164(6)	0.3380(2)	0.0244(7)
U2	4e	1	0.0031(3)	0.51009(6)	0.1826(2)	0.0247(6)
U3	4e	1	0.0842(3)	0.32622(5)	0.7150(2)	0.0232(6)
V1	4e	1	-0.033(1)	0.2868(2)	0.0218(9)	0.025(2)
V2	4e	1	0.145(1)	0.4591(2)	0.5121(8)	0.024(2)
V3	4e	1	0.188(1)	0.3872(2)	0.0326(9)	0.030(2)
La	4e	1	0.5360(5)	0.3649(1)	0.6707(3)	0.0317(9)
O1	4e	1	0.818(5)	0.361(1)	0.273(4)	0.042(8)
O2	4e	1	0.301(4)	0.3279(9)	0.414(3)	0.022(7)
O3	4e	1	0.017(4)	0.283(1)	0.499(3)	0.022(7)
O4	4e	1	0.056(4)	0.3544(8)	0.125(3)	0.005(6)
O5	4e	1	-0.017(4)	0.264(1)	0.197(3)	0.026(7)
O6	4e	1	0.130(4)	0.4369(9)	0.346(3)	0.018(6)
O7	4e	1	0.149(5)	0.385(1)	0.564(3)	0.036(8)
O8	4e	1	0.227(4)	0.546(1)	0.244(3)	0.032(8)
O9	4e	1	0.774(5)	0.476(1)	0.116(3)	0.039(8)
O10	4e	1	0.017(4)	0.525(1)	0.405(3)	0.023(7)
O11	4e	1	0.897(4)	0.547(1)	0.949(3)	0.023(7)
O12	4e	1	0.839(4)	0.5940(9)	0.147(3)	0.012(6)
O13	4e	1	0.317(4)	0.311(1)	0.771(3)	0.026(7)
O14	4e	1	0.835(5)	0.346(1)	0.660(3)	0.032(8)
O15	4e	1	0.129(5)	0.315(1)	0.943(3)	0.033(8)
O16	4e	1	0.754(5)	0.303(1)	0.906(3)	0.035(8)
O17	4e	1	0.359(5)	0.476(1)	0.610(4)	0.044(9)
O18	4e	1	0.408(5)	0.387(1)	0.136(3)	0.038(8)
Ow1	4e	1	0.545(5)	0.411(1)	0.883(3)	0.034(8)
Ow2	4e	1	0.549(5)	0.412(1)	0.455(3)	0.035(8)
Ow3	4e	1	0.556(6)	0.258(1)	0.624(4)	0.06(1)

**ANNEXE III.4.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  $\text{La}(\text{UVO}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  enregistré à  $50^\circ\text{C}$** 

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
U1	0.053(2)	0.0077(9)	0.020(1)	0.0018(8)	0.024(1)	0.0013(7)
U2	0.052(2)	0.0086(9)	0.020(1)	0.0004(8)	0.022(1)	0.0001(7)
U3	0.049(2)	0.0075(8)	0.021(1)	0.0010(8)	0.023(1)	-0.0001(7)
V1	0.059(7)	0.001(3)	0.027(6)	0.000(3)	0.030(5)	-0.002(3)
V2	0.051(7)	0.010(3)	0.015(5)	-0.003(4)	0.017(5)	0.004(3)
V3	0.065(7)	0.003(3)	0.033(6)	-0.001(4)	0.032(6)	-0.001(3)
La	0.048(2)	0.023(1)	0.029(2)	-0.001(1)	0.022(2)	-0.001(1)

**ANNEXE III.4.c : Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison du composé  
La(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O enregistré à 50°C**

***Environnement de U***

Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>
U1 - O1i	1,74(4)	1,907	U2 - O8	1,82(3)	1,634	U3 - O13	1,71(3)	2,060
U1 - O2	1,79(3)	1,732	U2 - O9i	1,83(4)	1,603	U3 - O14i	1,86(4)	1,543
U1 - O4	2,26(3)	0,700	U2 - O10iii	2,30(3)	0,648	U3 - O15	2,26(3)	0,700
U1 - O5i	2,31(3)	0,636	U2 - O11	2,32(3)	0,612	U3 - O5vii	2,30(4)	0,648
U1 - O3ii	2,32(3)	0,624	U2 - O6	2,36(2)	0,589	U3 - O12	2,33(2)	0,624
U1 - O7	2,37(3)	0,566	U2 - O12iv	2,35(3)	0,589	U3 - O3ii	2,33(3)	0,612
U1 - O6	2,38(2)	0,556	U2 - O11v	2,37(3)	0,566	U3 - O7	2,34(4)	0,600
$\sum S_{ij}$		6,721	$\sum S_{ij}$		6,241			6,787

***Environnement de V***

Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>
V1 - O16ix	1,63(3)	1,596	V2 - O17	1,59(3)	1,778	V3 - O18xi	1,59(3)	1,778
V1 - O3x	1,77(3)	1,093	V2 - O6	1,77(3)	1,093	V3 - O11xi	1,78(3)	1,064
V1 - O5	1,86(3)	0,857	V2 - O7	1,88(3)	0,812	V3 - O12x	1,85(3)	0,881
V1 - O4xi	1,92(2)	0,749	V2 - O10i	1,88(4)	0,790	V3 - O4xi	1,89(4)	0,790
V1 - O15x	1,93(4)	0,709	V2 - O10iii	1,95(3)	0,672	V3 - O15x	1,95(3)	0,672
$\sum S_{ij}$		5,004	$\sum S_{ij}$		5,145	$\sum S_{ij}$		5,185

***Environnement de La***

Atome	d <sub>La-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>La-O</sub>	S <sub>ij</sub>
La - Ow1	2,46(3)	0,459	La - O13	2,72(4)	0,227
La - O14	2,46(4)	0,459	La - O8iii	2,73(3)	0,221
La - Ow2	2,58(4)	0,332	La - O16	2,74(3)	0,215
La - O2	2,65(3)	0,275	La - O7	2,80(4)	0,188
La - Ow3	2,65(3)	0,275	La - O17	2,98(3)	0,113
			$\sum S_{ij}$		2,764

***Environnement de O***

Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$
O1	1,907	O10	2,110	Ow1	0,459
O2	2,007	O11	2,242	Ow2	0,332
O3	2,329	O12	2,094	Ow3	0,275
O4	2,239	O13	2,287		
O5	2,141	O14	2,002		
O6	2,238	O15	2,081		
O7	2,166	O16	1,811		
O8	1,855	O17	1,891		
O9	1,603	O18	1,778		

Codes de symétrie :

(i)  $x, 0,5-y, 0,5+z$ ; (ii)  $x, y, 1+z$ ; (iii)  $x, -1+y, z$ ; (iv)  $1-x, -y, 1-z$ ;  
(v)  $x, y, -1+z$ ; (vi)  $x, 0,5-y, -0,5+z$ ; (vii)  $1+x, y, z$ ; (viii)  $1-x, -y, -z$ ;  
(ix)  $-1+x, y, z$ ; (x)  $x, 1+y, z$ .



**ANNEXE III.5.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $\text{TR}(\text{UVO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (TR = Nd, Y)**

Atome	Site	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> ou <i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>eq</sup>	
U1	Nd	4e	1	<b>-0.02612(3)</b>	<b>0.31523(2)</b>	<b>0.33875(1)</b>	<b>0.01010(7)</b>
	Y			-0.03379(3)	0.31705(2)	0.33836(1)	0.01033(7)
U2	Nd	4e	1	<b>-0.00690(3)</b>	<b>0.18506(2)</b>	<b>0.50579(1)</b>	<b>0.00966(7)</b>
	Y			-0.01058(3)	0.18562(2)	0.50665(1)	0.00973(6)
U3	Nd	4e	1	<b>-0.04390(3)</b>	<b>0.67990(2)</b>	<b>0.32309(1)</b>	<b>0.00924(7)</b>
	Y			-0.04550(3)	0.68203(2)	0.32301(1)	0.00944(6)
V1	Nd	4e	1	<b>0.05935(15)</b>	<b>0.03223(11)</b>	<b>0.29076(5)</b>	<b>0.0094(2)</b>
	Y			0.05284(13)	0.03259(10)	0.29058(4)	0.0091(2)
V2	Nd	4e	1	<b>-0.08979(17)</b>	<b>0.46597(11)</b>	<b>0.44477(5)</b>	<b>0.0132(3)</b>
	Y			-0.09670(14)	0.46676(11)	0.44538(5)	0.0122(2)
V3	Nd	4e	1	<b>-0.09614(15)</b>	<b>0.96436(11)</b>	<b>0.37680(5)</b>	<b>0.0092(2)</b>
	Y			-0.10741(13)	0.96384(10)	0.37734(4)	0.0092(2)
TR	Nd	4e	1	<b>0.48198(6)</b>	<b>0.99013(5)</b>	<b>0.36406(2)</b>	<b>0.02282(12)</b>
	Y			0.47458(8)	0.02415(8)	0.36398(3)	0.01950(16)
O1	Nd	4e	1	<b>0.1606(7)</b>	<b>0.3326(5)</b>	<b>0.3674(2)</b>	<b>0.0207(13)</b>
	Y			0.1572(6)	0.3328(5)	0.3690(2)	0.0213(12)
O2	Nd	4e	1	<b>0.7870(7)</b>	<b>0.2989(5)</b>	<b>0.3102(2)</b>	<b>0.0204(13)</b>
	Y			0.7740(6)	0.3041(5)	0.3080(2)	0.0227(12)
O3	Nd	4e	1	<b>-0.0223(7)</b>	<b>0.4831(4)</b>	<b>0.2781(2)</b>	<b>0.0147(12)</b>
	Y			-0.0191(6)	0.4844(4)	0.2792(2)	0.0165(11)
O4	Nd	4e	1	<b>0.0039(6)</b>	<b>0.0984(4)</b>	<b>0.3561(2)</b>	<b>0.0126(11)</b>
	Y			-0.0065(6)	0.1001(4)	0.35565(19)	0.0150(10)
O5	Nd	4e	1	<b>0.0337(7)</b>	<b>0.1961(4)</b>	<b>0.2682(2)</b>	<b>0.0157(12)</b>
	Y			0.0320(6)	0.1964(4)	0.2683(2)	0.0149(10)
O6	Nd	4e	1	<b>-0.0761(7)</b>	<b>0.2982(4)</b>	<b>0.4254(2)</b>	<b>0.0145(12)</b>
	Y			-0.0912(6)	0.2995(4)	0.42541(19)	0.0148(11)
O7	Nd	4e	1	<b>-0.0539(8)</b>	<b>0.5111(4)</b>	<b>0.3812(2)</b>	<b>0.0185(14)</b>
	Y			-0.0609(7)	0.5131(4)	0.3812(2)	0.0184(12)
O8	Nd	4e	1	<b>0.8111(7)</b>	<b>0.1712(5)</b>	<b>0.5111(2)</b>	<b>0.0197(13)</b>
	Y			0.8039(6)	0.1705(5)	0.5147(2)	0.0188(11)
O9	Nd	4e	1	<b>0.1739(7)</b>	<b>0.1953(5)</b>	<b>0.5005(2)</b>	<b>0.0203(13)</b>
	Y			0.1744(6)	0.1997(5)	0.4989(2)	0.0203(12)
O10	Nd	4e	1	<b>-0.0215(7)</b>	<b>0.3995(5)</b>	<b>0.5187(2)</b>	<b>0.0151(12)</b>
	Y			-0.0250(6)	0.4010(4)	0.51908(19)	0.0164(11)
O11	Nd	4e	1	<b>0.0481(8)</b>	<b>0.9893(4)</b>	<b>0.5537(2)</b>	<b>0.0182(14)</b>
	Y			0.0539(6)	-0.0117(4)	0.55375(19)	0.0146(11)
O12	Nd	4e	1	<b>0.0701(7)</b>	<b>0.2014(4)</b>	<b>0.6014(2)</b>	<b>0.0147(12)</b>
	Y			0.0742(6)	0.2003(4)	0.60143(19)	0.0131(10)
O13	Nd	4e	1	<b>0.7656(7)</b>	<b>0.6760(5)</b>	<b>0.3016(2)</b>	<b>0.0192(13)</b>
	Y			0.7580(6)	0.6727(5)	0.3009(2)	0.0188(11)
O14	Nd	4e	1	<b>0.1458(7)</b>	<b>0.6821(6)</b>	<b>0.3455(3)</b>	<b>0.0267(15)</b>
	Y			0.1500(6)	0.6882(5)	0.3467(2)	0.0233(12)
O15	Nd	4e	1	<b>-0.0476(6)</b>	<b>0.8982(4)</b>	<b>0.3099(2)</b>	<b>0.0130(11)</b>
	Y			-0.0598(5)	0.9008(4)	0.30943(19)	0.0124(10)
O16	Nd	4e	1	<b>0.2282(7)</b>	<b>0.0078(5)</b>	<b>0.3136(2)</b>	<b>0.0228(14)</b>
	Y			0.2257(6)	0.0034(5)	0.3154(2)	0.0222(12)
O17	Nd	4e	1	<b>0.7459(8)</b>	<b>0.4991(6)</b>	<b>0.4410(3)</b>	<b>0.0287(16)</b>
	Y			0.7353(7)	0.5022(5)	0.4440(2)	0.0245(13)
O18	Nd	4e	1	<b>0.7338(7)</b>	<b>0.9906(5)</b>	<b>0.3566(3)</b>	<b>0.0207(13)</b>

	Y			<i>0.7161(6)</i>	<i>0.9895(5)</i>	<i>0.3594(2)</i>	<i>0.0213(12)</i>
OW1	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.6021(8)</b>	<b>0.9883(6)</b>	<b>0.4626(3)</b>	<b>0.0300(16)</b>
	Y			<i>0.5975(7)</i>	<i>0.9873(6)</i>	<i>0.4572(2)</i>	<i>0.0308(15)</i>
OW2	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.3402(8)</b>	<b>0.1193(7)</b>	<b>0.4156(3)</b>	<b>0.0356(18)</b>
	Y			<i>0.3222(7)</i>	<i>0.1108(6)</i>	<i>0.4170(2)</i>	<i>0.0304(14)</i>
OW3	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.5987(12)</b>	<b>0.2053(8)</b>	<b>0.3905(5)</b>	<b>0.074(3)</b>
	Y			<i>0.5921(8)</i>	<i>0.2210(6)</i>	<i>0.3998(3)</i>	<i>0.0376(16)</i>
OW4	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.472(2)</b>	<b>0.1038(19)</b>	<b>0.2812(8)</b>	<b>0.205(9)</b>
	Y			<i>0.4408(11)</i>	<i>0.1797(9)</i>	<i>0.2970(4)</i>	<i>0.081(4)</i>
OW5	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.3385(8)</b>	<b>0.8435(6)</b>	<b>0.4063(3)</b>	<b>0.0348(17)</b>
	Y			<i>0.4031(10)</i>	<i>0.8271(6)</i>	<i>0.3912(4)</i>	<i>0.069(3)</i>
OW6	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.429(2)</b>	<b>0.8429(18)</b>	<b>0.2842(9)</b>	<b>0.208(9)</b>
	Y			<i>0.4686(8)</i>	<i>0.9053(10)</i>	<i>0.2849(3)</i>	<i>0.080(3)</i>
OW7	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.3962(9)</b>	<b>0.2723(7)</b>	<b>0.1107(3)</b>	<b>0.049(2)</b>
	Y			<i>0.4658(10)</i>	<i>0.3140(8)</i>	<i>0.4803(4)</i>	<i>0.080(3)</i>
OW8	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.6881(12)</b>	<b>0.043(1)</b>	<b>0.0500(4)</b>	<b>0.073(3)</b>
	Y			<i>0.3215(9)</i>	<i>0.5478(8)</i>	<i>0.4453(3)</i>	<i>0.058(2)</i>
OW9	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.4638(17)</b>	<b>0.1878(12)</b>	<b>0.9888(7)</b>	<b>0.161(8)</b>
	Y			<i>0.5311(10)</i>	<i>0.6101(8)</i>	<i>0.3596(4)</i>	<i>0.071(3)</i>
OW10	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.665(2)</b>	<b>0.936(2)</b>	<b>0.2203(9)</b>	<b>0.211(9)</b>
	Y			<i>0.6473(11)</i>	<i>0.9399(9)</i>	<i>0.2123(4)</i>	<i>0.083(3)</i>
OW11	<b>Nd</b>	4e	1	<b>0.526(3)</b>	<b>0.027(2)</b>	<b>0.1283(11)</b>	<b>0.248(12)</b>

**ANNEXE III.5.b : Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de TR(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O (TR = Nd, Y)**

Atome	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
U1	<b>Nd 0.01693(15)</b> <i>Y 0.01731(13)</i>	<b>0.00564(11)</b> <i>0.00633(11)</i>	<b>0.00818(12)</b> <i>0.00744(12)</i>	<b>-0.00004(10)</b> <i>0.00007(10)</i>	<b>0.0038(1)</b> <i>0.00295(9)</i>	<b>-0.00067(9)</b> <i>-0.00054(9)</i>
U2	<b>Nd 0.01600(16)</b> <i>Y 0.01604(13)</i>	<b>0.00568(10)</b> <i>0.00635(11)</i>	<b>0.00770(12)</b> <i>0.00689(11)</i>	<b>-0.00001(10)</b> <i>0.00027(9)</i>	<b>0.00355(11)</b> <i>0.00274(9)</i>	<b>0.00031(9)</b> <i>0.00049(9)</i>
U3	<b>Nd 0.01418(15)</b> <i>Y 0.01434(13)</i>	<b>0.00583(11)</b> <i>0.00670(11)</i>	<b>0.00843(12)</b> <i>0.00756(12)</i>	<b>-0.00027(10)</b> <i>-0.00025(9)</i>	<b>0.00407(10)</b> <i>0.00304(9)</i>	<b>-0.00068(9)</b> <i>-0.00062(9)</i>
V1	<b>Nd 0.0125(7)</b> <i>Y 0.0122(5)</i>	<b>0.0088(5)</b> <i>0.0078(5)</i>	<b>0.0079(5)</b> <i>0.0079(5)</i>	<b>0.0011(5)</b> <i>0.0003(4)</i>	<b>0.0040(5)</b> <i>0.0034(4)</i>	<b>0.0009(4)</b> <i>0.0006(4)</i>
V2	<b>Nd 0.0238(8)</b> <i>Y 0.0225(6)</i>	<b>0.0076(5)</b> <i>0.0076(5)</i>	<b>0.0085(6)</b> <i>0.0069(5)</i>	<b>0.0016(5)</b> <i>0.0014(5)</i>	<b>0.0041(5)</b> <i>0.0044(5)</i>	<b>-0.0009(4)</b> <i>0.0001(4)</i>
V3	<b>Nd 0.0141(7)</b> <i>Y 0.0132(5)</i>	<b>0.0069(5)</b> <i>0.0086(5)</i>	<b>0.0070(5)</b> <i>0.0061(5)</i>	<b>0.0006(5)</b> <i>0.0003(4)</i>	<b>0.0035(5)</b> <i>0.0029(4)</i>	<b>0.0001(4)</b> <i>0.0002(4)</i>
TR	<b>Nd 0.0121(2)</b> <i>Y 0.0124(3)</i>	<b>0.0403(3)</b> <i>0.0303(4)</i>	<b>0.0166(2)</b> <i>0.0158(3)</i>	<b>0.0022(2)</b> <i>0.0014(3)</i>	<b>0.00429(19)</b> <i>0.0031(3)</i>	<b>0.00044(19)</b> <i>-0.0017(3)</i>
O1	<b>Nd 0.017(3)</b> <i>Y 0.020(3)</i>	<b>0.023(3)</b> <i>0.021(3)</i>	<b>0.022(3)</b> <i>0.021(3)</i>	<b>0.002(2)</b> <i>-0.005(2)</i>	<b>0.003(3)</b> <i>0.001(2)</i>	<b>-0.005(2)</b> <i>-0.003(2)</i>
O2	<b>Nd 0.020(4)</b> <i>Y 0.022(3)</i>	<b>0.023(3)</b> <i>0.021(3)</i>	<b>0.018(3)</b> <i>0.023(3)</i>	<b>0.001(2)</b> <i>-0.002(2)</i>	<b>0.002(3)</b> <i>0.002(2)</i>	<b>-0.005(2)</b> <i>-0.003(2)</i>
O3	<b>Nd 0.030(4)</b> <i>Y 0.029(3)</i>	<b>0.010(2)</b> <i>0.011(2)</i>	<b>0.008(2)</b> <i>0.012(2)</i>	<b>0.003(2)</b> <i>0.002(2)</i>	<b>0.013(3)</b> <i>0.009(2)</i>	<b>-0.0017(19)</b> <i>0.0007(19)</i>
O4	<b>Nd 0.020(3)</b> <i>Y 0.028(3)</i>	<b>0.009(2)</b> <i>0.011(2)</i>	<b>0.010(2)</b> <i>0.009(2)</i>	<b>-0.005(2)</b> <i>-0.003(2)</i>	<b>0.008(2)</b> <i>0.011(2)</i>	<b>-0.0004(19)</b> <i>0.0012(19)</i>
O5	<b>Nd 0.029(4)</b> <i>Y 0.025(3)</i>	<b>0.008(2)</b> <i>0.011(2)</i>	<b>0.011(2)</b> <i>0.010(2)</i>	<b>-0.001(2)</b> <i>0.001(2)</i>	<b>0.008(2)</b> <i>0.008(2)</i>	<b>-0.0003(19)</b> <i>0.0027(18)</i>
O6	<b>Nd 0.027(4)</b> <i>Y 0.030(3)</i>	<b>0.005(2)</b> <i>0.007(2)</i>	<b>0.014(3)</b> <i>0.008(2)</i>	<b>-0.004(2)</b> <i>0.002(2)</i>	<b>0.008(2)</b> <i>0.004(2)</i>	<b>-0.0033(18)</b> <i>0.0008(18)</i>
O7	<b>Nd 0.038(4)</b> <i>Y 0.035(3)</i>	<b>0.008(2)</b> <i>0.010(2)</i>	<b>0.009(3)</b> <i>0.011(3)</i>	<b>0.004(2)</b> <i>0.002(2)</i>	<b>0.006(3)</b> <i>0.006(2)</i>	<b>0.0012(19)</b> <i>-0.0007(19)</i>
O8	<b>Nd 0.023(4)</b> <i>Y 0.016(3)</i>	<b>0.019(3)</b> <i>0.022(3)</i>	<b>0.018(3)</b> <i>0.020(3)</i>	<b>0.000(2)</b> <i>0.001(2)</i>	<b>0.006(3)</b> <i>0.007(2)</i>	<b>0.003(2)</b> <i>0.000(2)</i>
O9	<b>Nd 0.018(3)</b> <i>Y 0.022(3)</i>	<b>0.028(3)</b> <i>0.023(3)</i>	<b>0.016(3)</b> <i>0.017(3)</i>	<b>0.002(3)</b> <i>-0.004(2)</i>	<b>0.006(3)</b> <i>0.007(2)</i>	<b>0.003(2)</b> <i>0.000(2)</i>
O10	<b>Nd 0.029(4)</b> <i>Y 0.031(3)</i>	<b>0.009(2)</b> <i>0.011(2)</i>	<b>0.007(2)</b> <i>0.007(2)</i>	<b>0.001(2)</b> <i>0.001(2)</i>	<b>0.004(2)</b> <i>0.002(2)</i>	<b>0.0009(19)</b> <i>-0.0035(19)</i>
O11	<b>Nd 0.038(4)</b> <i>Y 0.030(3)</i>	<b>0.004(2)</b> <i>0.010(2)</i>	<b>0.012(3)</b> <i>0.006(2)</i>	<b>0.001(2)</b> <i>0.000(2)</i>	<b>0.006(3)</b> <i>0.006(2)</i>	<b>-0.0017(18)</b> <i>-0.0006(18)</i>
O12	<b>Nd 0.032(4)</b> <i>Y 0.025(3)</i>	<b>0.007(2)</b> <i>0.007(2)</i>	<b>0.005(2)</b> <i>0.006(2)</i>	<b>0.001(2)</b> <i>-0.0017(19)</i>	<b>0.002(2)</b> <i>0.003(2)</i>	<b>0.0012(17)</b> <i>-0.0018(17)</i>
O13	<b>Nd 0.014(3)</b> <i>Y 0.018(3)</i>	<b>0.024(3)</b> <i>0.019(3)</i>	<b>0.020(3)</b> <i>0.018(3)</i>	<b>0.003(2)</b> <i>-0.003(2)</i>	<b>0.005(3)</b> <i>0.003(2)</i>	<b>-0.004(2)</b> <i>-0.001(2)</i>
O14	<b>Nd 0.020(4)</b> <i>Y 0.016(3)</i>	<b>0.027(3)</b> <i>0.028(3)</i>	<b>0.031(4)</b> <i>0.024(3)</i>	<b>-0.001(3)</b> <i>0.001(2)</i>	<b>0.001(3)</b> <i>0.002(2)</i>	<b>-0.006(3)</b> <i>-0.004(2)</i>
O15	<b>Nd 0.024(3)</b> <i>Y 0.019(3)</i>	<b>0.008(2)</b> <i>0.009(2)</i>	<b>0.009(2)</b> <i>0.011(2)</i>	<b>-0.004(2)</b> <i>-0.0072(19)</i>	<b>0.007(2)</b> <i>0.006(2)</i>	<b>-0.0032(18)</b> <i>-0.0060(18)</i>
O16	<b>Nd 0.018(4)</b> <i>Y 0.016(3)</i>	<b>0.034(3)</b> <i>0.029(3)</i>	<b>0.017(3)</b> <i>0.019(3)</i>	<b>0.004(3)</b> <i>0.000(2)</i>	<b>0.004(3)</b> <i>0.001(2)</i>	<b>0.003(2)</b> <i>-0.002(2)</i>
O17	<b>Nd 0.032(5)</b>	<b>0.031(3)</b>	<b>0.025(3)</b>	<b>0.004(3)</b>	<b>0.011(3)</b>	<b>-0.004(3)</b>

	Y	0.027(3)	0.025(3)	0.022(3)	0.003(2)	0.007(3)	0.001(2)
O18	Nd	<b>0.016(3)</b>	<b>0.023(3)</b>	<b>0.025(3)</b>	<b>0.005(2)</b>	<b>0.009(3)</b>	<b>0.001(2)</b>
	Y	0.016(3)	0.029(3)	0.019(3)	0.004(2)	0.005(2)	0.002(2)
OW1	Nd	<b>0.021(4)</b>	<b>0.034(4)</b>	<b>0.028(4)</b>	<b>0.001(3)</b>	<b>-0.009(3)</b>	<b>-0.003(3)</b>
	Y	0.022(3)	0.049(4)	0.018(3)	0.002(3)	-0.002(2)	0.007(3)
OW2	Nd	<b>0.031(4)</b>	<b>0.054(4)</b>	<b>0.023(3)</b>	<b>0.022(4)</b>	<b>0.008(3)</b>	<b>-0.002(3)</b>
	Y	0.030(3)	0.044(4)	0.017(3)	0.016(3)	0.006(3)	-0.002(3)
OW3	Nd	<b>0.080(8)</b>	<b>0.034(4)</b>	<b>0.126(10)</b>	<b>0.003(5)</b>	<b>0.062(7)</b>	<b>0.003(5)</b>
	Y	0.047(4)	0.023(3)	0.043(4)	-0.004(3)	0.010(3)	-0.004(3)
OW4	Y	0.079(7)	0.098(7)	0.046(5)	-0.050(5)	-0.028(5)	0.037(5)
OW5	Nd	<b>0.036(5)</b>	<b>0.036(4)</b>	<b>0.034(4)</b>	<b>-0.013(3)</b>	<b>0.011(4)</b>	<b>-0.003(3)</b>
	Y	0.071(6)	0.029(4)	0.091(7)	-0.021(4)	-0.017(5)	0.019(4)
OW6	Y	0.033(4)	0.135(9)	0.071(6)	0.003(5)	0.006(4)	-0.072(6)
OW7	Nd	<b>0.087(11)</b>	<b>0.087(10)</b>	<b>0.26(2)</b>	<b>0.014(8)</b>	<b>-0.071(12)</b>	<b>0.052(10)</b>
	Y	0.054(6)	0.085(7)	0.104(8)	-0.020(5)	0.022(6)	-0.058(6)
OW8	Nd	<b>0.076(9)</b>	<b>0.094(7)</b>	<b>0.047(6)</b>	<b>-0.004(6)</b>	<b>0.015(6)</b>	<b>-0.005(5)</b>
	Y	0.058(5)	0.078(6)	0.035(4)	-0.001(5)	0.004(4)	0.003(4)
OW9	Y	0.072(6)	0.073(6)	0.066(6)	0.026(5)	0.014(5)	0.012(5)
OW10	Y	0.062(6)	0.099(7)	0.098(8)	0.010(6)	0.039(6)	-0.020(6)

**ANNEXE III.5.c : Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison du composé  
Nd(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•11H<sub>2</sub>O**
**Environnement de U**

Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>
U1 - O2	1.791(7)	1,728	U2 - O9	1.785(7)	1,749	U3 - O14	1.790(7)	1,738
U1 - O1	1.791(7)	1,732	U2 - O8	1.798(7)	1,705	U3 - O13	1.794(7)	1,718
U1 - O4	2.329(4)	0,613	U2 - O10	2.288(5)	0,662	U3 - O15	2.320(4)	0,624
U1 - O3	2.345(5)	0,593	U2 - O6	2.317(5)	0,626	U3 - O7	2.322(5)	0,621
U1 - O5	2.359(6)	0,580	U2 - O11i	2.351(5)	0,590	U3 - O5iv	2.341(5)	0,598
U1 - O6	2.360(6)	0,579	U2 - O12	2.368(5)	0,569	U3 - O12i	2.346(5)	0,596
U1 - O7	2.368(5)	0,570	U2 - O11ii	2.390(4)	0,547	U3 - O3	2.396(5)	0,539
$\sum S_{ij}$		6,395	$\sum S_{ij}$		6,448	$\sum S_{ij}$		6,434

**Environnement de V**

Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>
V1 - O16	1.619(7)	1,644	V2 - O17	1.604(8)	1,708	V3 - O18	1.628(7)	1,609
V1 - O3v	1.773(5)	1,084	V2 - O7	1.786(6)	1,044	V3 - O11vi	1.776(5)	1,064
V1 - O5	1.816(4)	0,968	V2 - O6	1.843(5)	0,893	V3 - O12i	1.828(4)	0,930
V1 - O15ii	1.877(5)	0,821	V2 - O10i	1.887(6)	0,797	V3 - O4vii	1.852(5)	0,876
V1 - O4	1.978(6)	0,621	V2 - O10	1.964(5)	0,649	V3 - O15	1.984(6)	0,613
$\sum S_{ij}$		5,138	$\sum S_{ij}$		5,091	$\sum S_{ij}$		5,092

**Environnement de Nd**

Atome	d <sub>Nd-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>Nd-O</sub>	S <sub>ij</sub>
Nd - Ow4vii	2.396(20)	0,505	Nd - O16vii	2.495(7)	0,359
Nd - Ow6	2.504(21)	0,365	Nd - Ow2vii	2.497(8)	0,357
Nd - Ow5	2.475(8)	0,380	Nd - Ow3ix	2.547(9)	0,311
Nd - O18viii	2.480(7)	0,374	Nd - Ow7x	2.589(8)	0,280
Nd - Ow1viii	2.497(8)	0,355			
$\sum S_{ij}$			$\sum S_{ij}$		3,286

**Environnement de O**

Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$
O1	1,732	O10	2,108	Ow1	0,355
O2	1,728	O11	2,201	Ow2	0,357
O3	2,216	O12	2,095	Ow3	0,311
O4	2,110	O13	1,718	Ow4	0,505
O5	2,146	O14	1,738	Ow5	0,380
O6	2,098	O15	2,058	Ow6	0,365
O7	2,235	O16	2,003	Ow7	0,280
O8	1,705	O17	1,708		
O9	1,749	O18	1,983		

Codes de symétrie :

(i) x, 0,5-y, 0,5+z; (ii) x, y, 1+z; (iii) x, -1+y, z; (iv) 1-x, -y, 1-z;  
(v) x, y, -1+z; (vi) x, 0,5-y, -0,5+z; (vii) 1+x, y, z; (viii) 1-x, -y, -z;  
(ix) -1+x, y, z; (x) x, 1+y, z,

**ANNEXE III.5.d : Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison du composé  
Y(UVO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O**
**Environnement de U**

Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>
U1 - O1	1.787(5)	1,742	U2 - O9	1.789(6)	1,735	U3 - O14	1.792(5)	1,725
U1 - O2	1.794(5)	1,718	U2 - O8	1.797(6)	1,709	U3 - O13	1.799(5)	1,702
U1 - O4	2.327(4)	0,615	U2 - O10	2.296(4)	0,654	U3 - O15	2.327(4)	0,615
U1 - O3	2.331(5)	0,611	U2 - O6	2.347(5)	0,592	U3 - O7	2.329(5)	0,613
U1 - O5	2.365(5)	0,573	U2 - O12	2.349(5)	0,590	U3 - O12ii	2.337(5)	0,604
U1 - O7	2.368(5)	0,570	U2 - O11i	2.357(4)	0,581	U3 - O5iii	2.338(5)	0,601
U1 - O6	2.380(5)	0,556	U2 - O11	2.401(4)	0,534	U3 - O3	2.393(5)	0,542
$\sum S_{ij}$		6,385	$\sum S_{ij}$		6,395	$\sum S_{ij}$		6,402

**Environnement de V**

Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>
V1 - O16	1.626(5)	1,609	V2 - O17	1.607(7)	1,698	V3 - O18	1.633(6)	1,583
V1 - O3iv	1.790(5)	1,039	V2 - O7	1.791(6)	1,030	V3 - O11ii	1.770(5)	1,093
V1 - O5	1.810(4)	0,984	V2 - O6	1.834(4)	0,917	V3 - O12ii	1.814(4)	0,971
V1 - O15v	1.866(5)	0,846	V2 - O10ii	1.891(5)	0,788	V3 - O4vi	1.864(5)	0,848
V1 - O4	1.977(5)	0,625	V2 - O10	1.955(5)	0,661	V3 - O15	1.977(5)	0,625
$\sum S_{ij}$		5,103	$\sum S_{ij}$		5,094	$\sum S_{ij}$		5,120

**Environnement de Y**

Atome	d <sub>Y-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>Y-O</sub>	S <sub>ij</sub>
Y - O18vii	2.315(6)	0,444	Y - O16	2.385(5)	0,368
Y - Ow4	2.322(10)	0,436	Y - Ow1vii	2.406(5)	0,348
Y - Ow5v	2.328(8)	0,427	Y - Ow3viii	2.423(6)	0,331
Y - Ow2	2.344(7)	0,410			
Y - Ow6v	2.343(9)	0,410			
$\sum S_{ij}$			$\sum S_{ij}$		3,174

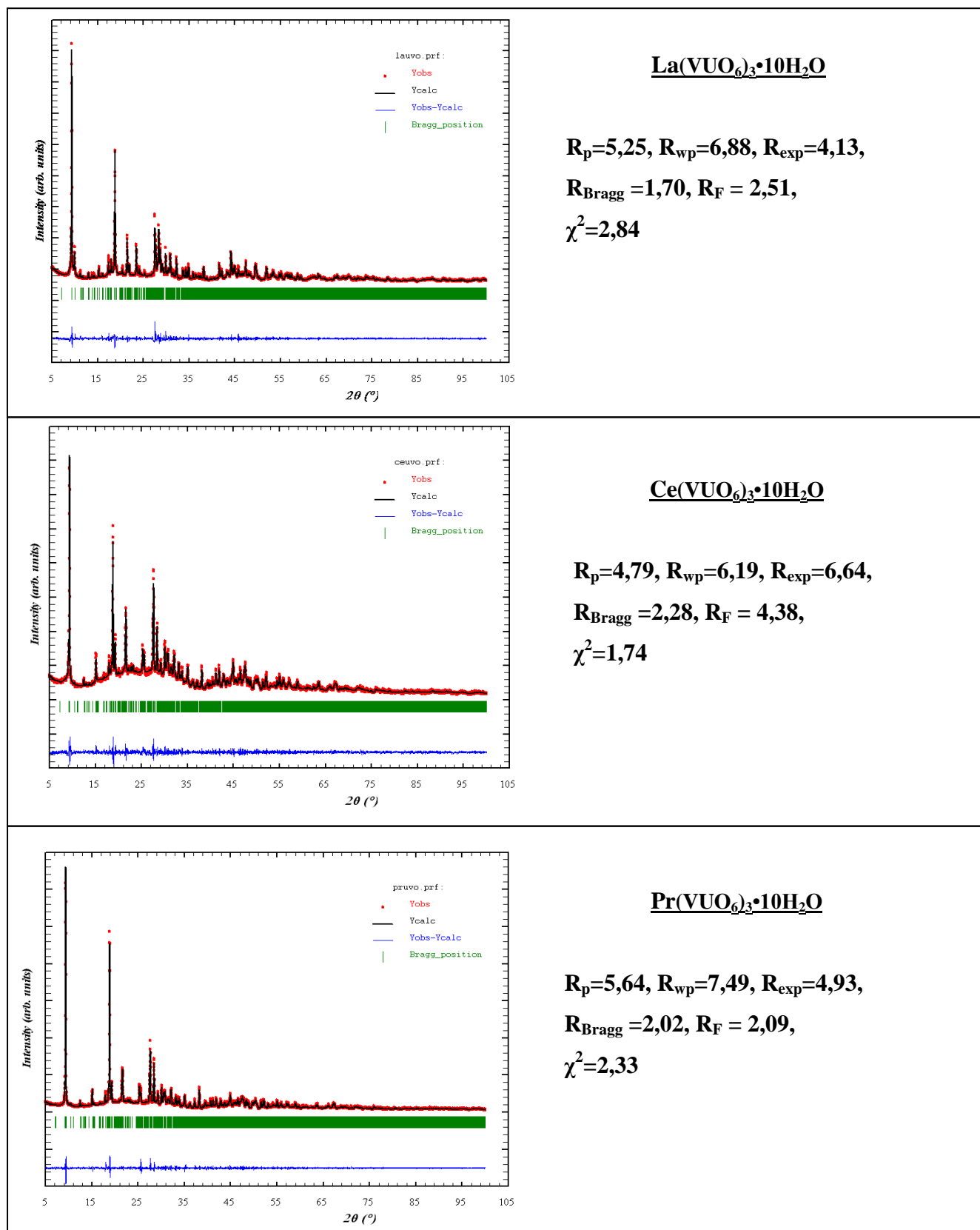
**Environnement de O**

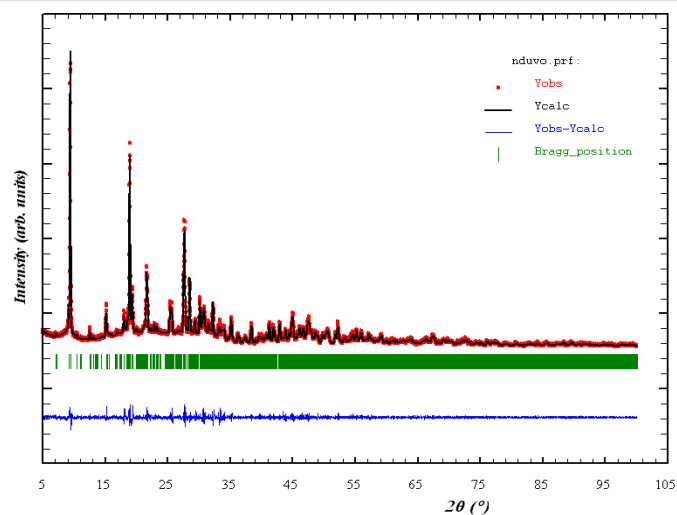
Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$
O1	1.742	O10	2.103	Ow1	0,348
O2	1.718	O11	2.208	Ow2	0,410
O3	2.192	O12	2.165	Ow3	0,331
O4	2.088	O13	1.702	Ow4	0,436
O5	2.158	O14	1.725	Ow5	0,427
O6	2.065	O15	2.086	Ow6	0,410
O7	2.213	O16	1.977		
O8	1.709	O17	1.698		
O9	1.735	O18	2.027		

Codes de symétrie :

(i) x, 0,5-y, 0,5+z; (ii) x, y, 1+z; (iii) x, -1+y, z; (iv) 1-x, -y, 1-z;  
(v) x, y, -1+z; (vi) x, 0,5-y, -0,5+z; (vii) 1+x, y, z; (viii) 1-x, -y, -z;  
(ix) -1+x, y, z; (x) x, 1+y, z,

### ANNEXE III.6 : Résultats des affinements des diagrammes de poudre de la famille $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

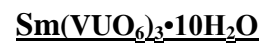
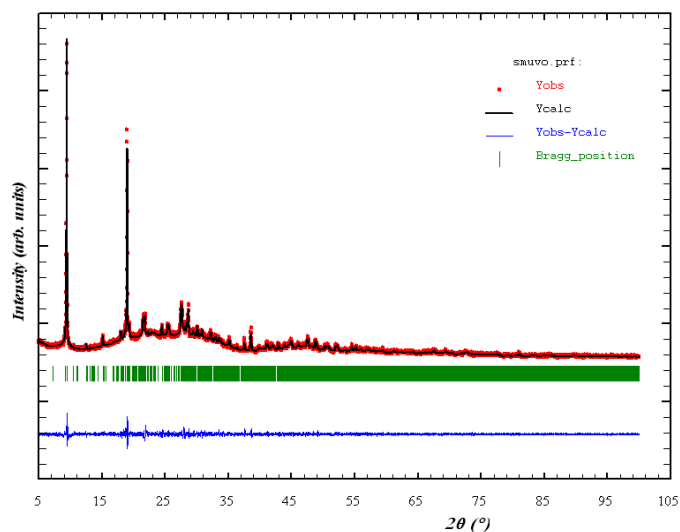




**$R_p=5,69$ ,  $R_{wp}=7,37$ ,  $R_{exp}=5,04$ ,**

**$R_{Bragg}=1,89$ ,  $R_F=1,33$ ,**

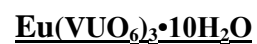
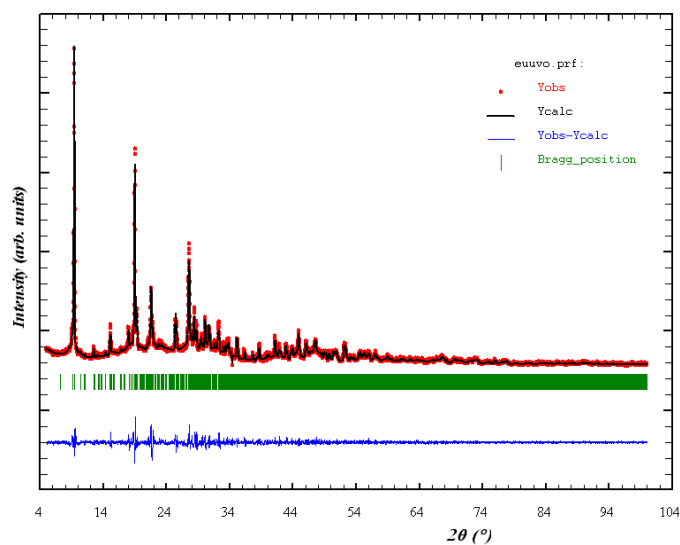
**$\chi^2=2,16$**



**$R_p=4,58$ ,  $R_{wp}=5,88$ ,  $R_{exp}=5,01$ ,**

**$R_{Bragg}=2,56$ ,  $R_F=2,71$ ,**

**$\chi^2=1,41$**

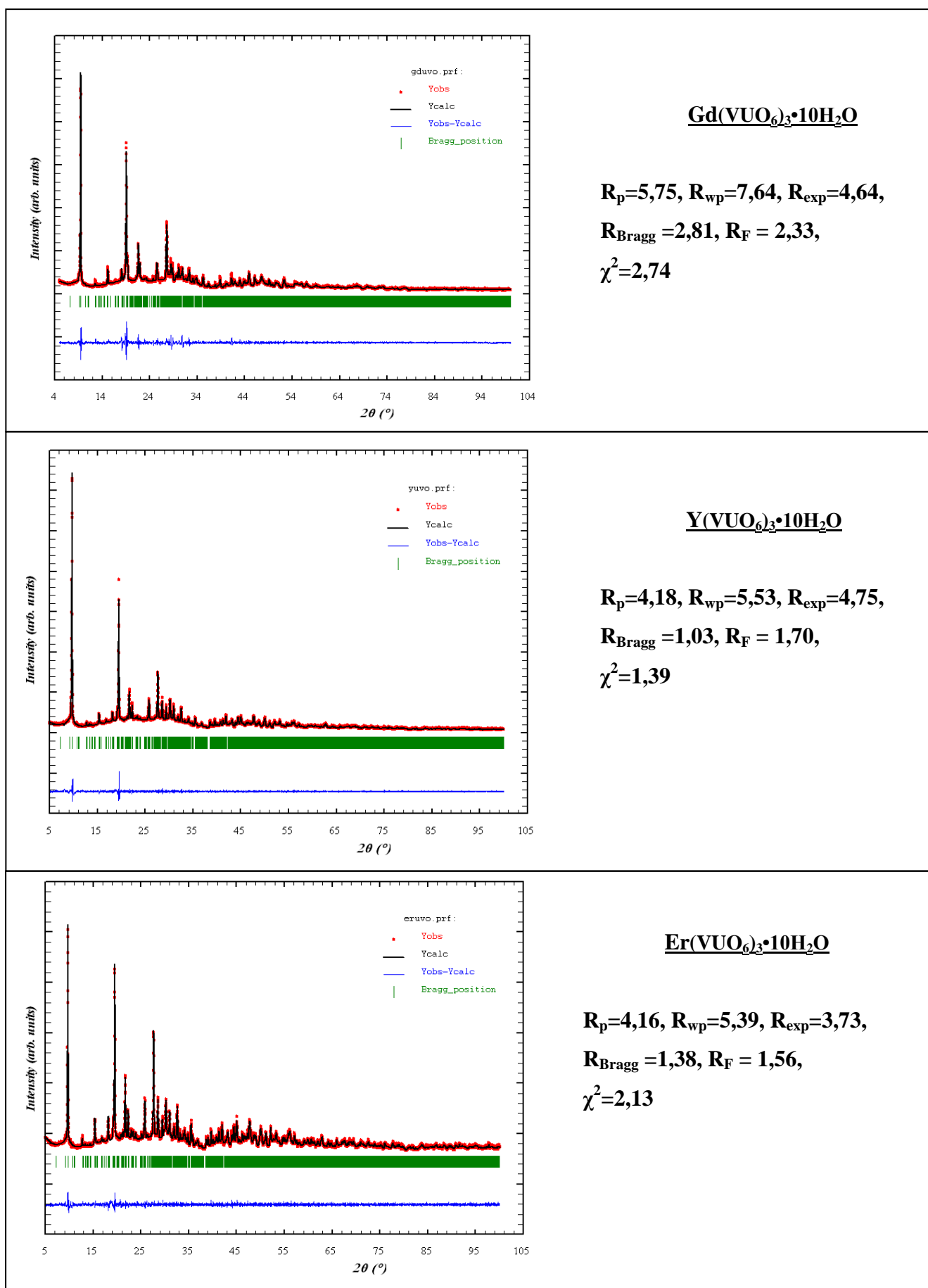


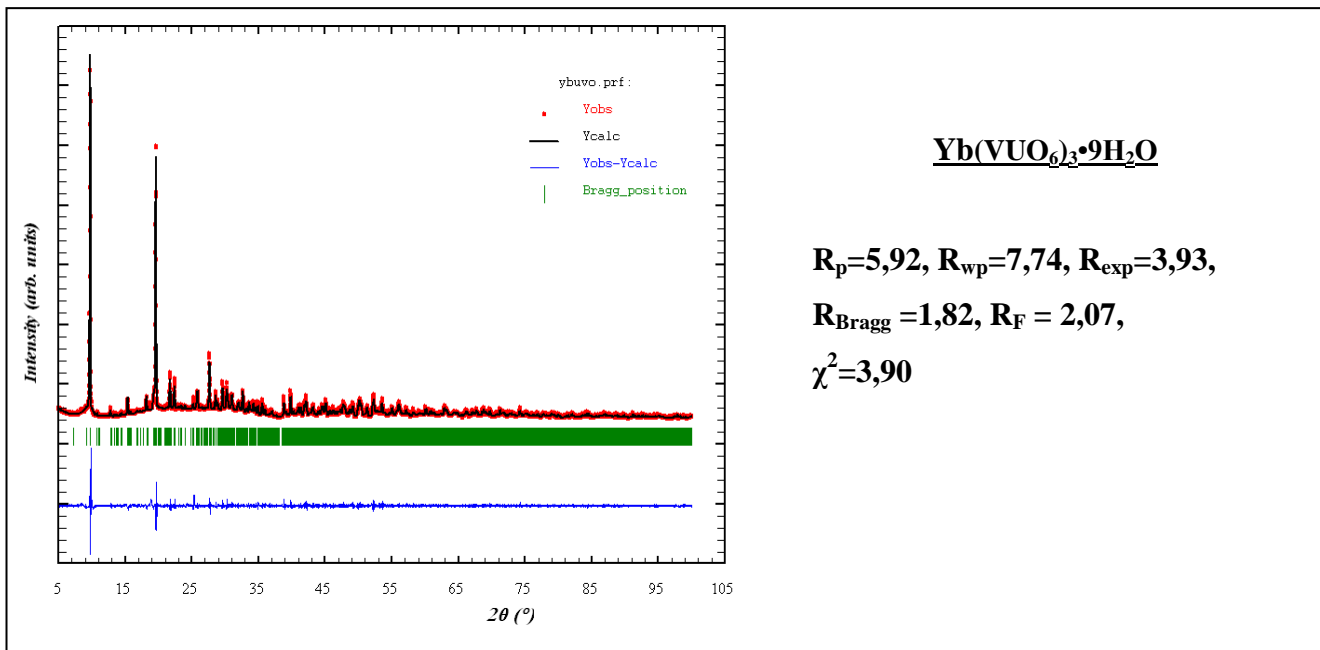
**$R_p=6,22$ ,  $R_{wp}=8,13$ ,  $R_{exp}=4,96$ ,**

**$R_{Bragg}=3,31$ ,  $R_F=2,43$ ,**

**$\chi^2=2,70$**







**Annexe IV.1 : Mélanges et phases formées après fusion pour obtenir des carnotites anhydres  $M[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$**

<i>Réactifs</i>	<i>Résultats</i>
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Cuivre}$	$\text{CuU}_3\text{O}_{10} + \text{Cu}_2\text{UV}_2\text{O}_{10} + \text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{X1}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Cobalt}$	$\text{CoU}_3\text{O}_{10} + \text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{CoV}_3\text{O}_8 + \text{X2}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Nickel}$	$\text{NiU}_3\text{O}_{10} + \text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8 + \text{UV}_2\text{O}_8 + \text{X3}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Zinc}$	$\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{U}_3\text{O}_8 + \text{X4}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Calcium}$	$\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{CaU}_2\text{O}_7 + \text{U}_3\text{O}_8 + \text{X5}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Magnésium}$	$\text{MgU}_3\text{O}_{10} + \text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{UVO}_5 + \text{X6}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Strontium}$	$\text{Sr}_5\text{U}_3\text{O}_{14} + \text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{U}_3\text{O}_8 + \text{X7}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sels de Baryum}$	$\text{Ba}_4\text{U}_8\text{V}_2\text{O}_{33} + \text{U}_3\text{O}_8 + \text{X8}$

(X1-X8 : Phases minoritaires non identifiées)

**ANNEXE IV.2.a : Coordonnées atomiques et déplacements atomiques isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $\text{Ba}_4\text{U}_8\text{V}_2\text{O}_{33}$** 

Atome	Site	Occ.	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
U1	2d	1	0	0	1/2	0.004(1)
U2	4g	1	-0.00014(2)	-0.48721(2)	0.12406(1)	0.008(1)
U3	4g	1	-0.00014(2)	0.00251(2)	0.26859(1)	0.005(1)
U4	4g	1	-0.00070(2)	0.49908(2)	0.36100(1)	0.007(1)
U5	2a	1	0	0	0	0.004(1)
Ba1	4g	1	0.23838(1)	0.58282(3)	0.49985(2)	0.010(1)
Ba2	2e	1	1/4	0.30910(5)	1/4	0.014(1)
Ba3	2f	1	-1/4	-0.30584(5)	1/4	0.013(1)
V1	4g	1	0.25087(3)	0.08592(7)	0.49977(5)	0.007(1)
O1	4g	1	0.01925(16)	0.3079(3)	0.00712(19)	0.013(1)
O2	4g	1	-0.0255(2)	-0.3159(3)	0.24034(18)	0.011(1)
O3	4g	1	0.0167(2)	0.1795(3)	0.39814(15)	0.008(1)
O4	4g	1	0.0238(2)	-0.6825(3)	0.23428(18)	0.011(1)
O5	4g	1	0.0185(2)	0.1771(3)	0.59902(17)	0.010(1)
O6	4g	1	-0.1278(3)	0.0248(4)	0.2671(3)	0.013(1)
O7	4g	1	0.1273(3)	-0.0205(4)	0.2690(3)	0.014(1)
O8	4g	1	0.1275(2)	-0.4368(5)	0.1267(2)	0.014(1)
O9	4g	1	0.15110(14)	-0.0678(3)	0.4982(2)	0.012(1)
O10	4g	1	-0.1276(2)	-0.5418(5)	0.1242(2)	0.016(1)
O11	4g	1	0.1290(2)	0.5364(5)	0.3572(3)	0.017(1)
O12	4g	1	-0.1300(2)	0.4581(5)	0.3564(2)	0.017(1)
O13	4g	1	0.2540(3)	0.2287(4)	0.41517(17)	0.017(1)
O14	4g	1	0.34766(15)	-0.0713(3)	0.5022(3)	0.016(1)
O15	4g	1	0.2496(3)	0.2279(4)	0.58444(17)	0.018(1)
O16	4g	1	-0.0009(4)	0.0326(4)	-0.11882(15)	0.027(1)
O17	2b	1	0	1/2	1/2	0.012(2)

**ANNEXE IV.2.b : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes des atomes de Ba<sub>4</sub>U<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>33</sub>**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
U1	0.00436(5)	0.00462(6)	0.00336(4)	0.00041(5)	0.00019(10)	-0.00005(5)
U2	0.00581(4)	0.01284(5)	0.00397(3)	-0.00004(4)	0.00014(8)	0.00003(4)
U3	0.00718(4)	0.00464(4)	0.00461(3)	-0.00025(4)	0.00029(8)	-0.00015(3)
U4	0.01080(4)	0.00458(4)	0.00430(3)	0.00154(4)	0.00018(8)	-0.00003(3)
U5	0.00474(5)	0.00467(6)	0.00370(4)	0.00013(5)	0.00016(10)	0.00000(5)
Ba1	0.01134(7)	0.00856(8)	0.00866(6)	0.00116(6)	0.00013(11)	-0.00005(7)
Ba2	0.01757(19)	0.01556(15)	0.00840(14)	0.00000	0.00187(14)	0.00000
Ba3	0.01528(18)	0.01506(15)	0.00872(14)	0.00000	-0.00111(14)	0.00000
V1	0.00540(18)	0.0061(2)	0.00877(17)	0.00010(16)	-0.0003(3)	-0.0001(2)
O1	0.0139(9)	0.0047(10)	0.0190(13)	0.0003(8)	-0.0008(12)	-0.0019(9)
O2	0.0184(16)	0.0059(11)	0.0080(11)	0.0002(10)	0.0004(11)	-0.0002(8)
O3	0.0135(15)	0.0056(10)	0.0037(10)	-0.0008(9)	0.0009(10)	-0.0017(7)
O4	0.0152(15)	0.0052(11)	0.0123(13)	-0.0023(9)	0.0005(11)	0.0003(8)
O5	0.0147(16)	0.0015(10)	0.0130(12)	0.0015(9)	0.0017(11)	0.0016(8)
O6	0.0089(15)	0.0129(14)	0.0172(18)	0.0027(11)	0.0015(13)	-0.0003(12)
O7	0.0114(16)	0.0137(15)	0.0164(18)	0.0008(12)	0.0010(13)	0.0000(11)
O8	0.0080(12)	0.0207(14)	0.0135(13)	-0.0020(12)	0.0006(12)	0.0006(14)
O9	0.0051(8)	0.0114(11)	0.0192(11)	0.0013(7)	-0.0019(14)	0.0001(13)
O10	0.0072(13)	0.0257(14)	0.0143(13)	-0.0015(12)	-0.0014(12)	0.0023(14)
O11	0.0119(15)	0.0129(14)	0.027(2)	0.0037(13)	-0.0086(13)	-0.0054(14)
O12	0.0137(15)	0.0145(14)	0.0229(19)	-0.0012(14)	0.0085(13)	0.0020(14)
O13	0.0241(18)	0.0155(13)	0.0105(13)	-0.0018(13)	-0.0010(13)	0.0015(10)
O14	0.0064(9)	0.0122(12)	0.0284(13)	-0.0008(8)	-0.0013(15)	-0.0007(15)
O15	0.0235(18)	0.0176(14)	0.0117(13)	-0.0006(13)	0.0014(13)	-0.0021(10)
O16	0.0221(13)	0.0521(18)	0.0067(9)	0.0095(19)	0.0000(18)	-0.0006(12)
O17	0.197(7)	0.0082(19)	0.0100(16)	0.028(3)	-0.006(8)	-0.0001(15)

**ANNEXE IV.2.c : Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison du composé Ba<sub>4</sub>U<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>33</sub>**
**Environnement de U**

Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>
U1 - O5i	1.996(2)	1,164	U2 - O8	1.831(3)	1,600	U3 - O7	1.800(4)	1,699
U1 - O5	1.996(2)	1,164	U2 - O10	1.834(3)	1,594	U3 - O6	1.803(4)	1,692
U1 - O3	2.038(2)	1,074	U2 - O2	2.200(3)	0,786	U3 - O4viii	2.303(2)	0,644
U1 - O3i	2.038(2)	1,074	U2 - O4	2.221(3)	0,755	U3 - O2	2.309(2)	0,637
U1 - O9i	2.178(2)	0,820	U2 - O1iii	2.335(3)	0,606	U3 - O16iv	2.340(2)	0,600
U1 - O9	2.178(2)	0,820	U2 - O1iv	2.412(3)	0,522	U3 - O3	2.378(2)	0,558
						U3 - O5i	2.428(3)	0,507
$\sum S_{ij}$		6,116	$\sum S_{ij}$		5,863	$\sum S_{ij}$		6,337

**Environnement de V**

Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>U-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>V-O</sub>	S <sub>ij</sub>
U4 - O12	1.843(3)	1,564	U5 - O16	1.860(2)	1,513	V1 - O15	1.652(3)	1,504
U4 - O11	1.844(3)	1,558	U5 - O16iv	1.860(2)	1,513	V1 - O13	1.655(3)	1,492
U4 - O17	2.160(1)	0,849	U5 - O1	2.185(2)	0,809	V1 - O14	1.754(2)	1,142
U4 - O2viii	2.308(3)	0,638	U5 - O1iv	2.185(2)	0,809	V1 - O9	1.772(2)	1,090
U4 - O3	2.333(2)	0,608	U5 - O14vii	2.201(2)	0,784			
U4 - O4viii	2.372(3)	0,564	U5 - O14ix	2.201(2)	0,784			
U4 - O5ii	2.373(2)	0,563						
$\sum S_{ij}$		6,344	$\sum S_{ij}$		6,212	$\sum S_{ij}$		5,228

**Environnement de Ba**

Atome	d <sub>Ba-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>Ba-O</sub>	S <sub>ij</sub>	Atome	d <sub>Ba-O</sub>	S <sub>ij</sub>
Ba1 - O10x	2.715(3)	0,313	Ba2 - O13ix	2.628(3)	0,396	Ba3 - O15vii	2.630(3)	0,394
Ba1 - O11	2.718(4)	0,311	Ba2 - O13	2.628(3)	0,396	Ba3 - O15i	2.630(3)	0,394
Ba1 - O12ii	2.719(3)	0,309	Ba2 - O11ix	2.868(4)	0,207	Ba3 - O12xii	2.887(3)	0,197
Ba1 - O8xi	2.728(3)	0,302	Ba2 - O11	2.868(4)	0,207	Ba3 - O12iii	2.887(3)	0,197
Ba1 - O9viii	2.746(2)	0,287	Ba2 - O7	2.905(3)	0,188	Ba3 - O6	2.903(3)	0,188
Ba1 - O13	2.825(3)	0,232	Ba2 - O7ix	2.905(3)	0,187	Ba3 - O6xiii	2.903(3)	0,188
Ba1 - O15	2.825(3)	0,232	Ba2 - O8xi	3.136(3)	0,100	Ba3 - O10	3.088(3)	0,114
Ba1 - O14viii	2.877(2)	0,202	Ba2 - O8viii	3.136(3)	0,100	Ba3 - O10xiii	3.088(3)	0,114
			Ba2 - O4xi	3.192(3)	0,086	Ba3 - O2xiii	3.162(3)	0,093
			Ba2 - O4viii	3.192(3)	0,086	Ba3 - O2	3.162(3)	0,093
$\sum S_{ij}$		2,188	$\sum S_{ij}$		1,953	$\sum S_{ij}$		1,972

**Environnement de O**

Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$	Atome	$\sum S_{ij}$
O1	1,937	O7	1,886	O13	2,120
O2	2,154	O8	2,002	O14	2,128
O3	2,240	O9	2,197	O15	2,130
O4	2,049	O10	2,021	O16	2,113
O5	2,234	O11	2,076	O17	1,698
O6	1,880	O12	2,070		

Codes de symétrie :

(i) -x, -y, 1-z; (ii) -x, 1-y, 1-z; (iii) x, -1+y, z; (iv) -x, -y, -z; (v) -x, -1-y, -z;  
 (vi) 0.5-x, -1+y, 0.5-z; (vii) -0.5+x, -y, -0.5+z; (viii) x, 1+y, z; (ix) 0.5-x, y, 0.5-z;  
 (x) 0.5+x, -y, 0.5+z; (xi) 0.5-x, 1+y, 0.5-z; (xii) -0.5-x, -1+y, 0.5-z; (xiii) -0.5-x, y, 0.5-z.

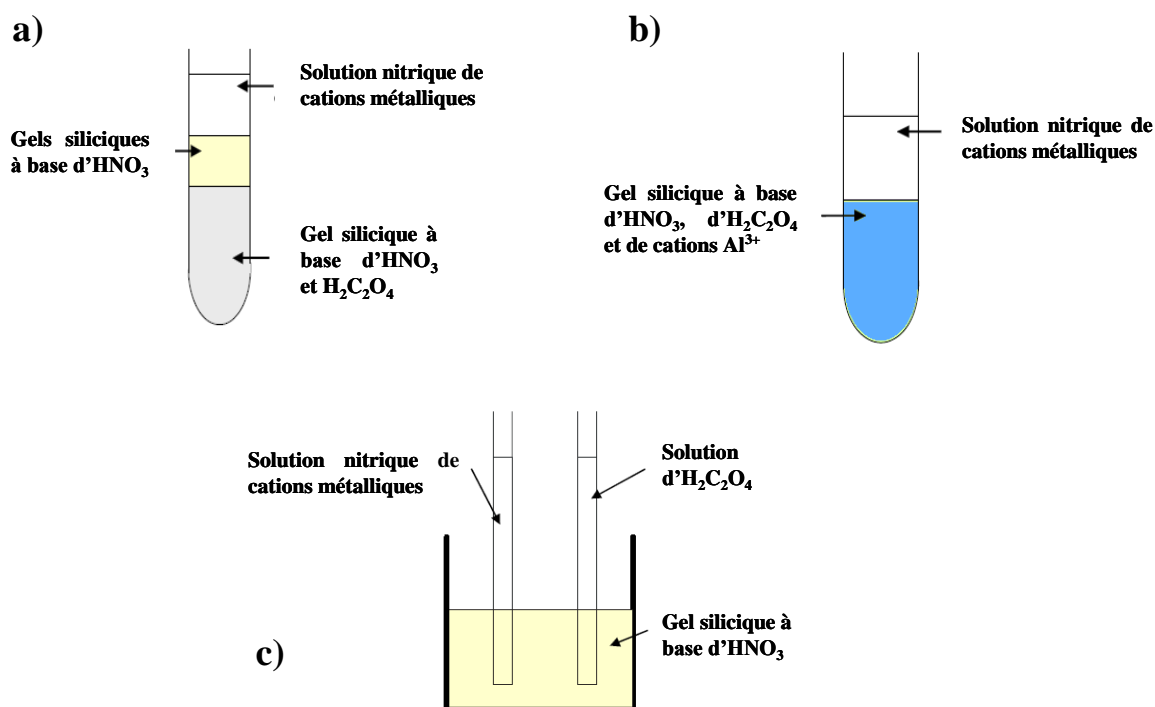
## Annexe VI.1 : Variantes des gels classiques

### Gels double couche

L'objectif de ce dispositif est de ralentir encore plus la mise en contact des deux réactifs (cations métalliques et ions oxalate) par intercalation, entre le gel silicique imprégné d'acide oxalique et la solution nitrique de cations métalliques, d'une couche de gel uniquement constitué de métasilicate de sodium et d'acide nitrique (figure A.1a).

### Gels double tube

Comme dans le cas précédent, cette adaptation de la méthode des gels siliciques a pour objectif de retarder au maximum la diffusion des réactifs afin d'optimiser la nucléation. Elle repose sur la séparation des solutions contenant les deux réactifs par un gel à base de métasilicate de sodium et d'acide nitrique (figure A.1b).



*Figure A.1 : Représentation schématique d'un gel double couche (a), d'un gel aluminosilicaté (b) et d'un gel double tube (c)*

---

Gels alumino-silicatés

Des études menées par Planck [PLA-69] ont montré que l'ajout de nitrate d'aluminium dans un gel silicique tend à décroître la taille des pores dans le gel. La diffusion des espèces à travers les gels alumino-silicatés devrait donc être beaucoup plus lente (figure **A.1c**).



## ANNEXE VI.2 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement.

<i>Formule</i>	$(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	
	Pr (1)	Nd (2)	(3)
<i>Données cristallographiques</i>			
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	$P4/ncc$ (no. 130)	$P4/ncc$ (no. 130)	$P4/n$ (no. 85)
Paramètres de maille (Å)	a = 8.9253 (3) c = 15.6284 (14)	a = 8.8400 (1) c = 15.6273 (2)	a = 8.8533 (8) c = 7.9759 (15)
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1244.97 (13)	V = 1221.20 (2)	V = 625.16 (14)
Z	4	4	2
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	1,915	1,970	1,659
F(000)	672	676	288
Couleur	Vert	Violet	Violet
<i>Collectes d'intensités</i>			
Température (K)	296(2)	296(2)	293(2)
Équipement	Bruker APEX	Bruker APEX	Bruker APEX
Radiation Mo(Kα) (Å)	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Scan mode	ω scans	ω scans	ω scans
Domaine angulaire	2,61/49,88	2,61/38,24	3,25/34,33
Espace réciproque exploré	-14 ≤ h ≤ 19 -18 ≤ k ≤ 18 -31 ≤ l ≤ 33	-14 ≤ h ≤ 15 -12 ≤ k ≤ 15 -26 ≤ l ≤ 26	-10 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -12 ≤ l ≤ 12
No. de réflexions mesurées	35707	23153	12557
No. de réflexions indépendantes	3227	1693	1311
Absorption μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> )	3,94	4,18	4,14
$R(F^2)_{\text{int}}$	0,0332	0,0529	0,0515
<i>Affinement</i>			
No. de paramètres	43	43	49
No. de contraintes	0	0	0
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1,226	1,355	1,134
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0522	0,0393	0,0358
wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0,1516	0,1001	0,0924
Max, Min Δρ (e.Å <sup>3</sup> )	2,58/-1,70	3,67/-1,74	1,16/-0,71

Note:  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ;  $wR_2 = [\Sigma_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma_w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  where  $a$  and  $b$  are refinable parameters and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ .

**ANNEXE VI.3.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .**

Atome	Site	Occ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^{\text{eq}}$ ou $U_{\text{iso}}$
Pr1	4c	1	1/4	1/4	0.03940(2)	0.01748(7)
O1	4c	1	1/4	1/4	0.1981(4)	0.0397(15)
O2	16g	1	0.0397(3)	0.1646(3)	-0.05588(17)	0.0277(4)
O3	16g	1	0.0287(3)	0.3934(3)	0.09229(16)	0.0313(5)
C1	16g	1	0.0183(3)	-0.0391(3)	0.04237(16)	0.0201(4)
C2	16g	0.25	0.5281(12)	0.2590(11)	0.2762(7)	0.0186(13)
C3	8f	0.25	0.5689(18)	0.4311(18)	1/4	0.031(3)
C4	8f	0.25	0.6247(9)	0.1247(9)	1/4	0.0160(15)

**ANNEXE VI.3.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Pr1	0.01636(8)	0.01636(8)	0.01973(11)	0.00000	0.00000	0.00000
O1	0.046(2)	0.046(2)	0.026(2)	0.00000	0.00000	0.00000
O2	0.028(1)	0.0239(9)	0.0313(9)	-0.0094(8)	-0.0078(8)	0.0080(8)
O3	0.0292(11)	0.0384(13)	0.0263(9)	0.0153(10)	0.0058(8)	0.0099(9)
C1	0.0187(9)	0.0200(9)	0.0217(9)	-0.0047(7)	-0.0011(7)	0.0020(7)

**ANNEXE VI.3.c : Distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le composé  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .**

<i>Environnement de Pr</i>	<i>Groupement oxalates</i>		
Pr1 - O1	2.480(6)		
Pr1 - O3i	2.495(3)	C1 - O2iv	1.252(4)    O2iv - C1 - C1iv 117.72(24)
Pr1 - O3ii	2.495(3)	C1 - O3ii	1.263(4)    O3ii - C1 - C1iv 116.65(23)
Pr1 - O3iii	2.495(3)	C1 - C1iv	1.532(4)    O2iv - C1 - O3ii 125.62(28)
Pr1 - O3	2.495(3)		
Pr1 - O2	2.514(3)		
Pr1 - O2i	2.514(3)		
Pr1 - O2ii	2.514(3)		
Pr1 - O2iii	2.514(3)		

Codes de symétrie : (i) y, 0.5-x, z; (ii) 0.5-y, x, z; (iii) 0.5-x, 0.5-y, z; (iv) -x, -y, -z;  
(v) 1-y, 1-x, 0.5-z; (vi) 0.5+y, -0.5+x, 0.5-z.

**ANNEXE VI.4.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .**

Atome	Site	Occ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^{\text{eq}}$ ou $U_{\text{iso}}$
Nd1	4c	1	1/4	1/4	0.04138(2)	0.00707(10)
O1	4c	1	1/4	1/4	0.1989(4)	0.0079(9)
O2	16g	1	0.0378(3)	0.1691(3)	-0.05423(18)	0.0122(5)
O3	16g	1	0.0290(4)	0.3957(4)	0.09354(18)	0.0143(5)
C1	16g	1	0.0191(4)	-0.0410(5)	0.0425(2)	0.0106(6)
C2	16g	0,25	0.5302(6)	0.2593(7)	0.2781(3)	0.015(2)
C3	8f	0,25	0.6229(7)	0.1229(7)	1/4	0.031(3)
C4	8f	0,25	0.5720(13)	0.4280(13)	1/4	0.029(2)

**ANNEXE VI.4.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0.00674(11)	0.00674(11)	0.00772(14)	0.00000	0.00000	0.00000
O1	0.0101(14)	0.0101(14)	0.0036(19)	0.00000	0.00000	0.00000
O2	0.0128(11)	0.0098(11)	0.0141(11)	-0.0034(10)	-0.0028(10)	0.0029(9)
O3	0.0134(12)	0.0179(13)	0.0116(11)	0.0062(11)	0.0022(10)	0.0043(10)
C1	0.0097(13)	0.0119(14)	0.0104(12)	0.0003(11)	0.0002(11)	0.0001(12)

**ANNEXE VI.4.c : Distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) du composé  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .**

<i>Environnement de Nd</i>		<i>Groupement oxalates</i>		
Nd1 - O1	2.462(6)			
Nd1 - O3i	2.478(3)	C1 - O2iv	1.253(5)	O2iv - C1 - C1iv 117.43(33)
Nd1 - O3ii	2.478(3)	C1 - O3ii	1.260(5)	O3ii - C1 - C1iv 116.30(29)
Nd1 - O3	2.478(3)	C1 - C1iv	1.550(5)	O2iv - C1 - O3ii 126.27(38)
Nd1 - O3iii	2.478(3)			
Nd1 - O2	2.503(3)			
Nd1 - O2i	2.503(3)			
Nd1 - O2iii	2.503(3)			
Nd1 - O2ii	2.503(3)			

Codes de symétrie : (i) y, 0.5-x, z; (ii) 0.5-y, x, z; (iii) 0.5-x, 0.5-y, z; (iv) -x, -y, -z;  
(v) 1-y, 1-x, 0.5-z; (vi) 0.5+y, -0.5+x, 0.5-z.

**ANNEXE VI.5.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$**

Atome	Site	Occ	x	y	z	$U_{\text{iso}}^{\text{eq}}$ ou $U_{\text{iso}}$
Nd1	2c	1	3/4	3/4	0,56693(4)	0,0269(1)
O1	2c	1	3/4	3/4	0,8752(10)	0,0548(16)
O2	8g	1	0,6614(4)	0,9581(4)	0,3837(5)	0,0476(7)
O3	8g	1	0,8795(4)	0,9742(4)	0,6697(4)	0,0510(8)
C1	8g	1	0,5400(5)	0,0234(5)	0,4178(5)	0,0381(8)
N1	8g	0,25	0,7387(18)	0,0270(17)	0,0418(11)	0,036(3)
C3	8g	0,25	0,656(6)	0,122(6)	0,970(7)	0,118(15)
C4	2a	0,5	3/4	1/4	0	0,43(12)

**ANNEXE VI.5.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0,02665(15)	0,02665(15)	0,02755(19)	0	0	0
O1	0,062(3)	0,062(3)	0,040(3)	0	0	0
O2	0,0473(17)	0,0458(16)	0,0496(16)	0,0069(14)	0,0095(14)	0,0126(14)
O3	0,0535(18)	0,0540(18)	0,0454(16)	-0,0122(14)	0,0148(14)	-0,0093(14)
C1	0,0409(19)	0,0364(18)	0,0370(18)	0,0011(15)	0,0048(14)	0,0028(13)
N1	0,056(8)	0,044(7)	0,007(4)	0,004(6)	0,010(4)	-0,003(3)

**ANNEXE VI.5.c : Distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) du composé  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$**

<i>Environnement de Nd</i>		<i>Groupement oxalates</i>			
Nd1 - O3	2,434(4)				
Nd1 - O3i	2,434(4)	C1 - O2vi	1,250(6)	O2vi - C1 - C1viii	117.01(38)
Nd1 - O3ii	2,434(4)	C1 - O3vii	1,251(6)	O3vii - C1 - C1viii	116.34(36)
Nd1 - O3iii	2,434(4)	C1 - C1viii	1,547(6)	O2vi - C1 - O3vii	126.63(43)
Nd1 - O1	2,459(8)				
Nd1 - O2ii	2,479(4)				
Nd1 - O2i	2,479(4)				
Nd1 - O2iii	2,479(4)				
Nd1 - O2	2,479(4)				

Codes de symétrie : (i) y, 1.5-x, z; (ii) 1.5-y, x, z; (iii) 1.5-x, 1.5-y, z; (iv) x, 1+y, z;  
(v) 1-y, 0.5+x, 1-z; (vi) x, -1+y, z; (vii) -0.5+y, 1-x, 1-z; (viii) 1-x, -y, 1-z;  
(ix) x, y, -1+z; (x) 1-y, -0.5+x, 1-z; (xi) x, y, 1+z; (xii) 0.5+y, 1-x, 1-z;  
(xiii) 1.5-x, 0.5-y, -1+z.

**ANNEXE VII.1 : Données des différentes synthèses réalisées dans les systèmes Lanthanide - Oxalate - Diamine en conditions hydrothermales**

	Amine utilisée Cn	Ln <sup>3+</sup> (0,1M) mL / mmol	Ac Ox (0,1M) mL / mmol	Diamine (0,2M) mL / mmol	pH	T (°C)	Composés obtenus
Série 1	C2	2,5/0,25	10/1	1,25/0,25	1,05	150	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O [OLL-69]
	C3				1,09		
	C4				1,10		
	C5				1,20		
	C6				1,24		
	C7				1,12		
	C8				1,25		
Série 2	C2	2,5/0,25	5/0,5	1,25/0,25	1,76	150	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O [OLL-69]
	C3				1,89		
	C4				1,94		
	C5				2,07		
	C6				2,08		
	C7				2,04		
	C8				2,11		

	Amine utilisée Cn	Ln <sup>3+</sup> (0,1M) mL / mmol	Ac Ox (0,1M) mL / mmol	Diamine (0,2M) mL / mmol	pH	T (°C)	Composés obtenus
Série 3	C2	2,5/0,25	5/0,5	4/0,8	8,72	150	Monocristaux (1) Monocristaux (3) Monocristaux (5) Poudre X1 + (6) poudre X2 + NdOHCO <sub>3</sub> poudre X3 + NdOHCO <sub>3</sub> poudre X4 + NdOHCO <sub>3</sub>
	C3				9,70		
	C4				10,30		
	C5				9,89		
	C6				10,85		
	C7				10,90		
	C8				10,88		
Série 4	C2	2,5/0,25	5/0,5	4/0,8	8,71	120	[Ln(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •4H <sub>2</sub> O [OLL-69]
	C3				9,65		
	C4				10,20		
	C5				9,88		
	C6				10,83		
	C7				10,86		
	C8				10,84		
Série 5	C2	2,5/0,25	5/0,5	4/0,8	8,72	200	[Nd(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [TRO-03]
	C3				9,70		
	C4				10,30		
	C5				9,89		

**ANNEXE VII.2 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement**

<i>Formule</i>	(1)	(2)	(3)	(4)
<i>Données cristallographiques</i>				
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$ (no.14)	$P-1$ (no.2)	$C2/c$ (no.15)	$P2_1/c$ (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 12.805 (3)	a = 7.5630 (4)	a = 22.934 (1)	a = 11.9558 (2)
	b = 11.798 (3)	b = 11.7883 (5)	b = 7.7325 (5)	b = 13.0567 (2)
	c = 14.826 (4)	c = 12.7216 (6)	c = 12.9532 (6)	c = 15.4995 (2)
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 98.804$ (3) $^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 96.16$ (1) $^\circ$	$\beta = 90.883$ (3) $^\circ$	$\beta = 96.916$ (2) $^\circ$	$\beta = 108.68$ (1) $^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 107.919$ (2) $^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 2226.9 (9)	V = 1064.10 (9)	V = 2280.3 (2)	V = 2292.12 (6)
Z	4	2	4	4
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	2,334	2,522	2,239	2,188
F(000)	1488	760	1440	1412
Couleur	Violet	Jaunâtre	Violet	Violet
<i>Collectes d'intensités</i>				
Température (K)	296(2)	296(2)	296(2)	293(2)
Équipement	Bruker APEX	Bruker APEX	Bruker APEX	Bruker APEX
Radiation Mo(K $\alpha$ ) (Å)	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Scan mode	$\omega$ scans	$\omega$ scans	$\omega$ scans	$\omega$ scans
Domaine angulaire	2,00/29,85	1,62/31,27	1,79/33,07	1,80/39,23
Espace réciproque exploré	$-17 \leq h \leq 17$	$-9 \leq h \leq 11$	$-35 \leq h \leq 34$	$-21 \leq h \leq 21$
	$-16 \leq k \leq 16$	$-17 \leq k \leq 17$	$-11 \leq k \leq 11$	$-23 \leq k \leq 23$
	$-20 \leq l \leq 20$	$-18 \leq l \leq 18$	$-19 \leq l \leq 16$	$-27 \leq l \leq 27$
No. de réflexions mesurées	31429	24081	20696	143431
No. de réflexions indépendantes	4033	3676	2332	9893
Absorption $\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	4,71	6,69	4,59	3,77
$R(F^2)_{\text{int}}$	0,0819	0,0653	0,0580	0,0288
<i>Affinement</i>				
No. de paramètres	325	317	142	312
No. de contraintes	0	0	0	0
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1,083	1,028	1,119	1,124
R <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0498	0,0458	0,0491	0,0287
wR <sub>2</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,1198	0,0998	0,1166	0,0715
Max, Min $\Delta\rho$ (e.Å <sup>3</sup> )	2,88/-1,76	3,69/-1,65	2,48/-2,17	1,66/-1,03

Note:  $R_1 = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma|F_0|$ ;  $wR_2 = [\Sigma_w(F^2_0 - F^2_c)^2 / \Sigma_w(F^2_0)^2]^{1/2}$ ;

$w = 1 / [\sigma^2(F^2_0) + (aP)^2 + bP]$  where  $a$  and  $b$  are refinable parameters and  $P = (F^2_0 + 2F^2_c) / 3$ .

<i>Formule</i>	(5)	(6)	(7)	(8)
<i>Données cristallographiques</i>				
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (no.14)	$P2_1$ (no.4)	$P2_1/c$ (no.14)	$P2_1/c$ (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 11.7678 (8)	a = 11.7607 (2)	a = 8.3623 (8)	a = 8.3210 (6)
	b = 12.8446 (7)	b = 15.0345 (2)	b = 17.664 (2)	b = 17.101 (1)
	c = 15.4473 (10)	c = 12.8482 (2)	c = 9.312 (1)	c = 9.251 (1)
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 108.34$ (3)	$\beta = 93.934$ (1)	$\beta = 103.426$ (4) $^\circ$	$\beta = 103.076$ (4) $^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 2216.3 (2)	V = 2266.42 (6)	V = 1337.9 (2)	V = 1282.2 (2)
Z	4	2	4	4
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	2,316	2,276	2,048	1,813
F(000)	1464	1456	788	692
Couleur	Violet	Violet	Incolore	Incolore
<i>Collectes d'intensités</i>				
Température (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Équipement	Bruker APEX	Bruker APEX	Bruker APEX	Bruker APEX
Radiation Mo(K $\alpha$ ) (Å)	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Scan mode	$\omega$ scans	$\omega$ scans	$\omega$ scans	$\omega$ scans
Domaine angulaire	1,82/32,18	1,59/40,08	2,31/37,75	2,38/33,75
Espace réciproque exploré	-17 $\leq$ h $\leq$ 17	-20 $\leq$ h $\leq$ 20	-13 $\leq$ h $\leq$ 13	-12 $\leq$ h $\leq$ 12
	-13 $\leq$ k $\leq$ 17	-26 $\leq$ k $\leq$ 26	-29 $\leq$ k $\leq$ 29	-26 $\leq$ k $\leq$ 26
	-22 $\leq$ l $\leq$ 23	-20 $\leq$ l $\leq$ 22	-16 $\leq$ l $\leq$ 15	-14 $\leq$ l $\leq$ 14
No. de réflexions mesurées	70862	45758	34401	13612
No. de réflexions indépendantes	4351	17965	5130	2128
Absorption $\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	4,72	4,62	4,42	4,58
$R(F^2)_{\text{int}}$	0,0626	0,0438	0,0412	0,0401
<i>Affinement</i>				
No. de paramètres	312	643	173	168
No. de contraintes	0	1	0	0
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1,024	1,029	1,036	1,008
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0376	0,0436	0,0269	0,0292
wR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0851	0,0820	0,0592	0,0692
Max, Min $\Delta\rho$ (e.Å <sup>3</sup> )	1,29/-1,05	2,94/-2,59	0,98/-0,72	0,76/-0,45

Note:  $R_1 = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma|F_0|$ ;  $wR_2 = [\Sigma_w(F^2_0 - F^2_c)^2 / \Sigma_w(F^2_0)^2]^{1/2}$ ;

$w = 1 / [\sigma^2(F^2_0) + (aP)^2 + bP]$  where  $a$  and  $b$  are refinable parameters and  $P = (F^2_0 + 2F^2_c) / 3$ .



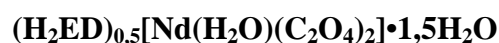
**ANNEXE VII.3.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$**

Atome	Site	Occ	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
Nd1	4e	1	0.23770(4)	0.12330(4)	0.17095(3)	0.01270(12)
Nd2	4e	1	0.73839(4)	0.16682(4)	0.16638(3)	0.01192(12)
O1	4e	1	0.2042(5)	-0.0804(6)	0.1402(4)	0.0180(13)
O2	4e	1	0.2818(5)	-0.0022(6)	0.3053(4)	0.0216(15)
O3	4e	1	0.2762(5)	0.2415(6)	0.3088(4)	0.0225(15)
O4	4e	1	0.1779(5)	0.3215(5)	0.1508(4)	0.0173(13)
O5	4e	1	0.4086(5)	0.0257(6)	0.1562(6)	0.0339(19)
O6	4e	1	0.3924(5)	0.2519(6)	0.1507(5)	0.0275(16)
O7	4e	1	0.0611(5)	0.1292(6)	0.0774(4)	0.0220(15)
O8	4e	1	0.0822(5)	0.1205(7)	0.2584(5)	0.0280(17)
O9	4e	1	0.2613(6)	0.1424(7)	0.0075(5)	0.0322(19)
O18	4e	1	0.6870(6)	0.1710(7)	-0.0010(5)	0.0324(19)
O10	4e	1	0.5804(5)	0.0399(6)	0.1423(5)	0.0270(16)
O15	4e	1	0.7176(6)	0.2904(6)	0.2967(4)	0.0234(15)
O13	4e	1	0.9147(5)	0.1705(7)	0.2597(4)	0.0250(16)
O17	4e	1	0.7996(5)	-0.0325(6)	0.1537(4)	0.0185(14)
O14	4e	1	0.7747(6)	0.3706(6)	0.1397(4)	0.0230(15)
O11	4e	1	0.5638(5)	0.2665(6)	0.1417(6)	0.0291(17)
O16	4e	1	0.7248(6)	0.0463(6)	0.3037(4)	0.0256(16)
O12	4e	1	0.8910(5)	0.1730(6)	0.0775(4)	0.0209(14)
C1	4e	1	0.2316(7)	-0.1524(9)	0.2007(6)	0.0171(19)
C2	4e	1	0.2830(7)	-0.1070(8)	0.2939(6)	0.0164(18)
C3	4e	1	0.7391(7)	-0.0584(8)	0.3003(6)	0.0165(18)
C4	4e	1	0.7772(7)	-0.1045(8)	0.2123(6)	0.0162(18)
C5	4e	1	0.4914(7)	0.0862(9)	0.1506(7)	0.025(2)
C6	4e	1	0.4820(6)	0.2074(10)	0.1493(6)	0.025(2)
C7	4e	1	-0.0193(7)	0.1482(8)	0.1164(7)	0.0177(19)
C8	4e	1	-0.0065(7)	0.1455(8)	0.2185(8)	0.024(2)
N1	4e	1	0.3936(7)	0.1080(9)	0.4675(7)	0.035(2)
C9	4e	1	0.5284(9)	-0.0429(12)	0.4706(8)	0.037(3)
N2A	4e	0.5	0.9272(16)	0.0210(16)	0.5951(13)	0.035(5)
N2B	4e	0.5	0.8992(17)	-0.085(2)	0.5478(15)	0.048(6)
C10	4e	1	0.9939(12)	-0.0327(14)	0.5454(11)	0.065(5)
OW1	4e	1	0.5455(6)	-0.1818(7)	0.0764(5)	0.0367(19)
OW2	4e	1	0.7534(7)	0.0910(8)	0.4882(6)	0.046(2)
OW3	4e	1	0.5355(9)	0.2540(11)	0.4016(8)	0.082(4)

**ANNEXE VII.3.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  
(H<sub>2</sub>ED)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•1,5H<sub>2</sub>O**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0.0118(2)	0.0112(3)	0.0151(2)	0.00126(18)	0.00126(16)	0.0002(2)
Nd2	0.0114(2)	0.0108(3)	0.0137(2)	0.00015(18)	0.00220(16)	0.00026(19)
O1	0.022(3)	0.010(3)	0.020(3)	-0.002(3)	-0.004(3)	0.002(3)
O2	0.034(4)	0.013(3)	0.017(3)	0.005(3)	-0.001(3)	-0.004(3)
O3	0.033(4)	0.008(3)	0.024(4)	0.006(3)	-0.007(3)	0.000(3)
O4	0.022(3)	0.011(3)	0.018(3)	0.001(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
O5	0.021(4)	0.016(4)	0.066(6)	0.001(3)	0.009(4)	-0.002(4)
O6	0.019(3)	0.019(4)	0.045(5)	0.002(3)	0.008(3)	-0.001(3)
O7	0.013(3)	0.034(4)	0.020(3)	0.003(3)	0.005(3)	-0.004(3)
O8	0.015(3)	0.050(5)	0.020(3)	0.005(3)	0.004(3)	0.008(3)
O9	0.028(4)	0.047(5)	0.023(4)	-0.005(3)	0.008(3)	-0.007(4)
O18	0.029(4)	0.052(6)	0.015(3)	0.000(4)	0.000(3)	0.001(3)
O10	0.014(3)	0.019(4)	0.049(5)	-0.004(3)	0.006(3)	-0.008(3)
O15	0.040(4)	0.013(4)	0.020(3)	-0.007(3)	0.016(3)	-0.006(3)
O13	0.015(3)	0.044(5)	0.017(3)	0.001(3)	0.003(3)	-0.006(3)
O17	0.026(3)	0.017(3)	0.014(3)	0.006(3)	0.010(3)	0.002(3)
O14	0.039(4)	0.013(3)	0.019(3)	0.000(3)	0.011(3)	-0.004(3)
O11	0.017(3)	0.015(4)	0.054(5)	0.000(3)	0.000(3)	-0.001(3)
O16	0.041(4)	0.018(4)	0.016(3)	-0.004(3)	0.000(3)	0.001(3)
O12	0.017(3)	0.028(4)	0.018(3)	0.001(3)	0.001(3)	0.003(3)
C1	0.019(4)	0.021(5)	0.012(4)	-0.002(4)	0.004(3)	-0.002(4)
C2	0.022(5)	0.012(5)	0.016(4)	-0.002(3)	0.005(4)	0.000(4)
C3	0.016(4)	0.013(5)	0.020(4)	0.002(3)	-0.001(3)	0.001(4)
C4	0.017(4)	0.017(5)	0.014(4)	-0.001(4)	0.001(3)	0.000(4)
C5	0.009(4)	0.030(6)	0.034(6)	0.009(4)	0.002(4)	0.027(5)
C6	0.006(4)	0.049(7)	0.019(4)	-0.008(4)	0.002(3)	-0.025(5)
C7	0.010(4)	0.015(5)	0.028(5)	-0.001(3)	0.005(4)	-0.002(4)
C8	0.005(4)	0.014(5)	0.053(7)	0.002(3)	0.000(4)	0.008(5)
N1	0.029(5)	0.036(6)	0.036(5)	0.003(4)	-0.009(4)	-0.015(5)
C9	0.028(6)	0.055(9)	0.029(6)	0.003(5)	0.005(5)	-0.011(6)
N2A	0.052(12)	0.014(10)	0.039(11)	0.004(8)	0.008(9)	0.002(8)
N2B	0.048(13)	0.057(16)	0.041(12)	-0.008(11)	0.012(10)	0.017(12)
C10	0.062(10)	0.053(10)	0.084(12)	0.012(8)	0.024(9)	0.056(9)
OW1	0.038(5)	0.038(5)	0.033(4)	0.000(4)	0.001(3)	-0.011(4)
OW2	0.055(6)	0.050(6)	0.032(5)	0.005(5)	0.004(4)	-0.008(4)
OW3	0.080(8)	0.084(9)	0.089(9)	-0.040(7)	0.041(7)	-0.011(7)

---

**ANNEXE VII.3.c : Distances inter atomiques (Å) du composé**

***Environnement de Nd***


---

Nd1 - O4	2.469(6)	Nd2 - O15	2.458(7)
Nd1 - O1	2.475(7)	Nd2 - O12	2.472(14)
Nd1 - O3	2.480(8)	Nd2 - O14	2.488(7)
Nd1 - O9	2.484(8)	Nd2 - O17	2.492(7)
Nd1 - O8	2.490(14)	Nd2 - O18	2.499(11)
Nd1 - O2	2.498(8)	Nd2 - O16	2.505(7)
Nd1 - O5	2.503(7)	Nd2 - O10	2.511(7)
Nd1 - O7	2.524(16)	Nd2 - O11	2.518(8)
Nd1 - O6	2.538(7)	Nd2 - O13	2.519(16)

---

***Groupements oxalate***


---

Ox1		Ox2	
O1 - C1	1.258(12)	O3 - C1i	1.262(13)
O2 - C2	1.248(12)	O4 - C2i	1.244(11)
C1 - C2	1.560(14)	C3 - C4	1.540(14)
Ox3		Ox4	
O5 - C5	1.288(12)	O7 - C7	1.254(13)
O6 - C6	1.264(11)	O8 - C8	1.258(13)
C5 - C6	1.435(16)	C7 - C8	1.505(16)

---

***Amine***


---

N1 - C9vii	1.494(17)	N2A - C10	1.345(27)
C9 - N1vii	1.494(17)	N2A - N2B	1.46(3)
C9 - C9vii	1.565(19)	N2B - C10	1.364(27)
		C10 - C10viii	1.574(23)

---

Codes de symétrie : (i) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) 1.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iii) 1+x, y, z;  
 (iv) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (v) 1.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (vi) -1+x, y, z;  
 (vii) 1-x, -y, 1-z; (viii) 2-x, -y, 1-z.

**ANNEXE VII.4.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du  $(\text{H}_2\text{ED})_{0,5}[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$**

Atome	Site	Occ	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
Tb1	2i	1	0.14504(6)	0.27702(4)	0.01247(3)	0.01190(12)
Tb2	2i	1	0.14553(6)	0.27646(4)	0.51364(3)	0.01250(12)
O1	2i	1	-0.1154(8)	0.1070(5)	0.0341(5)	0.0197(13)
O2	2i	1	0.2003(9)	0.0883(5)	-0.0520(5)	0.0193(13)
O3	2i	1	0.3373(9)	0.3153(6)	-0.1417(5)	0.0227(14)
O4	2i	1	-0.0294(9)	0.2072(6)	-0.1596(5)	0.0233(14)
O5	2i	1	0.2299(10)	0.1830(6)	0.1632(5)	0.0243(14)
O6	2i	1	0.0753(11)	0.3604(6)	0.1880(5)	0.0288(16)
O7	2i	1	-0.1270(9)	0.3480(6)	0.0020(5)	0.0216(14)
O8	2i	1	0.2244(9)	0.4906(6)	0.0050(6)	0.0279(16)
O9	2i	1	0.4667(9)	0.3566(6)	0.0673(6)	0.0305(17)
O10	2i	1	0.2123(9)	0.1754(6)	0.3376(5)	0.0231(14)
O11	2i	1	0.0579(12)	0.3491(7)	0.3613(5)	0.0341(18)
O12	2i	1	0.3298(9)	0.3362(6)	0.6862(5)	0.0237(15)
O13	2i	1	-0.0304(9)	0.2066(6)	0.6640(5)	0.0221(14)
O14	2i	1	0.2838(9)	0.4974(6)	0.5470(5)	0.0221(14)
O15	2i	1	0.4699(9)	0.3455(6)	0.4748(5)	0.0224(14)
O16	2i	1	0.2230(8)	0.1008(5)	0.5390(5)	0.0184(13)
O17	2i	1	-0.1090(8)	0.0949(5)	0.4530(5)	0.0185(13)
O18	2i	1	-0.1119(10)	0.3509(6)	0.5435(6)	0.0274(16)
C1	2i	1	0.0913(12)	-0.0045(8)	-0.0245(7)	0.0181(18)
C2	2i	1	-0.1010(12)	0.4589(8)	-0.0009(7)	0.0170(17)
C3	2i	1	0.2572(13)	0.3026(8)	0.7688(7)	0.0178(17)
C4	2i	1	0.0467(12)	0.2333(8)	0.7574(7)	0.0147(16)
C5	2i	1	0.1884(12)	0.2147(8)	0.2547(7)	0.0183(18)
C6	2i	1	0.0999(14)	0.3149(8)	0.2704(7)	0.023(2)
C7	2i	1	0.4472(12)	0.5438(8)	0.5212(7)	0.0171(17)
C8	2i	1	0.0959(11)	0.0019(7)	0.5257(7)	0.0142(16)
N1	2i	1	0.5803(12)	0.1451(9)	0.8422(7)	0.034(2)
N2	2i	1	0.5664(13)	0.1235(9)	0.3427(9)	0.039(3)
C9	2i	1	0.496(2)	0.0961(13)	0.7315(13)	0.064(4)
H9A	2i	1	0.36350	0.05920	0.73590	0.0770
H9B	2i	1	0.51160	0.16410	0.69430	0.0770
C10	2i	1	0.435(2)	-0.0069(19)	0.3360(14)	0.079(6)
H10A	2i	1	0.42130	-0.02690	0.40720	0.0950
H10B	2i	1	0.31260	-0.01180	0.30700	0.0950
OW1	2i	1	0.7165(12)	0.3854(8)	0.7294(7)	0.043(2)
OW2	2i	1	0.7001(12)	0.3639(8)	0.2416(7)	0.047(2)
OW3	2i	1	0.5488(15)	0.0960(11)	0.1195(10)	0.077(3)

**ANNEXE VII.4.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  
(H<sub>2</sub>ED)<sub>0,5</sub>[Tb(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•1,5H<sub>2</sub>O**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Tb1	0.0146(3)	0.0123(2)	0.0097(2)	0.00507(19)	0.00192(18)	0.00255(17)
Tb2	0.0146(3)	0.0124(2)	0.0102(2)	0.00334(19)	0.00125(18)	0.00291(18)
O1	0.017(3)	0.015(3)	0.028(4)	0.007(2)	0.004(3)	0.004(3)
O2	0.024(3)	0.019(3)	0.015(3)	0.006(3)	0.009(2)	0.005(2)
O3	0.017(3)	0.033(4)	0.013(3)	-0.001(3)	-0.003(2)	0.006(3)
O4	0.019(3)	0.039(4)	0.012(3)	0.009(3)	0.008(2)	0.005(3)
O5	0.032(4)	0.029(4)	0.014(3)	0.012(3)	0.003(3)	0.003(3)
O6	0.055(5)	0.030(4)	0.014(3)	0.028(4)	0.006(3)	0.009(3)
O7	0.018(3)	0.017(3)	0.031(4)	0.006(3)	0.004(3)	0.007(3)
O8	0.022(4)	0.019(3)	0.047(5)	0.008(3)	0.003(3)	0.013(3)
O9	0.022(4)	0.037(4)	0.029(4)	-0.001(3)	-0.003(3)	0.017(3)
O10	0.035(4)	0.028(3)	0.012(3)	0.018(3)	0.000(3)	0.005(3)
O11	0.062(5)	0.044(4)	0.015(3)	0.040(4)	0.012(3)	0.012(3)
O12	0.026(4)	0.028(4)	0.013(3)	0.000(3)	0.002(3)	0.010(3)
O13	0.019(3)	0.033(4)	0.012(3)	0.004(3)	0.001(2)	0.007(3)
O14	0.019(3)	0.016(3)	0.033(4)	0.006(3)	0.007(3)	0.008(3)
O15	0.022(3)	0.017(3)	0.027(4)	0.004(3)	0.011(3)	0.004(3)
O16	0.016(3)	0.015(3)	0.025(3)	0.003(2)	0.001(2)	0.009(2)
O17	0.019(3)	0.017(3)	0.021(3)	0.009(3)	-0.002(2)	0.005(2)
O18	0.029(4)	0.036(4)	0.031(4)	0.024(3)	0.013(3)	0.017(3)
C1	0.020(5)	0.022(4)	0.014(4)	0.009(4)	0.001(3)	0.003(4)
C2	0.019(4)	0.020(4)	0.013(4)	0.008(3)	0.002(3)	0.004(3)
C3	0.023(5)	0.018(4)	0.016(4)	0.009(4)	0.007(3)	0.007(3)
C4	0.016(4)	0.018(4)	0.014(4)	0.009(3)	0.001(3)	0.007(3)
C5	0.017(4)	0.019(4)	0.017(4)	0.003(3)	0.002(3)	0.002(3)
C6	0.027(5)	0.022(5)	0.017(4)	0.008(4)	0.002(4)	-0.002(4)
C7	0.020(4)	0.016(4)	0.018(4)	0.007(3)	0.004(3)	0.007(3)
C8	0.014(4)	0.009(4)	0.020(4)	0.004(3)	0.003(3)	0.001(3)
N1	0.025(5)	0.055(6)	0.020(4)	0.019(5)	-0.004(4)	-0.007(4)
N2	0.027(5)	0.033(5)	0.053(7)	0.010(4)	-0.008(5)	-0.002(5)
C9	0.054(9)	0.043(8)	0.073(11)	-0.011(7)	0.005(8)	-0.005(7)
C10	0.041(9)	0.134(17)	0.066(11)	0.043(10)	0.002(8)	-0.004(11)
OW1	0.040(5)	0.052(5)	0.035(5)	0.015(4)	0.004(4)	-0.003(4)
OW2	0.040(5)	0.070(6)	0.037(5)	0.030(5)	0.004(4)	0.003(5)
OW3	0.060(7)	0.090(9)	0.089(9)	0.040(7)	0.005(6)	0.007(7)
OW3	0.080(8)	0.084(9)	0.089(9)	-0.040(7)	0.041(7)	-0.011(7)

---

**ANNEXE VII.4.c : Distances inter atomiques (Å) du composé**
**(H<sub>2</sub>ED)<sub>0,5</sub>[Tb(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•1,5H<sub>2</sub>O**


---

***Environnement de Tb***


---

Tb1 - O9	2.372(7)	Tb2 - O18	2.383(8)
Tb1 - O1	2.393(6)	Tb2 - O16	2.383(7)
Tb1 - O2	2.413(7)	Tb2 - O11	2.397(8)
Tb1 - O8	2.419(7)	Tb2 - O17	2.407(6)
Tb1 - O4	2.429(7)	Tb2 - O15	2.420(7)
Tb1 - O6	2.432(7)	Tb2 - O13	2.448(8)
Tb1 - O7	2.457(8)	Tb2 - O14	2.455(7)
Tb1 - O3	2.474(7)	Tb2 - O12	2.467(8)
Tb1 - O5	2.523(8)	Tb2 - O10	2.506(7)

---

***Groupements oxalate***


---

Ox1		Ox2	
O1 - C1i	1.265(12)	O3 - C3ii	1.248(11)
O2 - C1	1.253(10)	O4 - C4ii	1.245(11)
C1 - C1i	1.550(13)	C3 - C4	1.542(12)
		O12 - C3	1.255(11)
		O13 - C4	1.266(11)
Ox3		Ox4	
O5 - C5	1.242(11)	O7 - C2	1.267(12)
O6 - C6	1.284(12)	O8 - C2iii	1.256(13)
C5 - C6	1.517(15)	C7 - C7iv	1.531(15)
O10 - C5	1.247(12)	O14 - C7	1.259(11)
O11 - C6	1.244(12)	O15 - C7iv	1.255(11)
Ox5			
O16 - C8	1.248(9)		
O17 - C8v	1.244(11)		
C8 - C8v	1.567(13)		

---

***Amine***


---

N1 - C9	1.490(18)
N2 - C10	1.541(21)
C9 - C10vii	1.480(26)

---

Codes de symétrie : (i) -x, -y, -z; (ii) x, y, -1+z; (iii) -x, 1-y, -z; (iv) 1-x, 1-y, 1-z;  
(v) -x, -y, 1-z; (vi) x, y, 1+z; (vii) 1-x, -y, 1-z.

**ANNEXE VII.5.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Atome	Site	Occ	x	y	z	$U_{\text{iso}\text{eq}}$ ou $U_{\text{iso}}$
Nd1	8f	1	0.13931(1)	0.50204(5)	0.02400(2)	0.02479(13)
O1	8f	1	0.0481(2)	0.6611(7)	-0.0328(4)	0.0356(12)
O2	8f	1	0.04933(19)	0.3367(6)	0.0436(4)	0.0311(10)
O3	8f	1	0.1733(4)	0.6359(13)	-0.3051(4)	0.095(3)
O4	8f	1	0.1014(3)	0.6315(8)	0.1798(4)	0.0480(15)
O5	8f	1	0.3241(2)	0.2994(8)	0.0046(6)	0.0578(18)
O6	8f	1	0.2482(2)	0.4685(8)	0.0289(7)	0.064(2)
O7	8f	1	0.0993(3)	0.6274(9)	0.3519(4)	0.062(2)
O8	8f	1	0.1671(3)	0.6513(11)	-0.1346(4)	0.076(3)
O9	8f	1	0.1790(3)	0.7935(8)	0.0629(5)	0.0564(17)
C1	8f	1	-0.0004(3)	0.5938(9)	-0.0215(4)	0.0260(13)
C2	8f	1	0.2708(3)	0.3278(11)	0.0091(6)	0.0353(16)
C3	8f	1	0.1148(3)	0.5722(11)	0.2684(5)	0.0338(15)
C4	8f	1	0.1553(4)	0.5852(14)	-0.2229(5)	0.050(2)
N1	8f	1	0.4236(6)	0.4876(15)	0.1103(12)	0.106(4)
C5	4e	1	0	0.002(4)	1/4	0.151(12)
C6	8f	1	-0.0574(11)	0.032(3)	0.222(2)	0.17(1)
OW1	8f	1	0.1930(4)	0.0014(10)	0.2364(7)	0.084(3)

**ANNEXE VII.5.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  $(\text{H}_2\text{PRD})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0.01545(16)	0.0429(2)	0.01641(16)	-0.00230(17)	0.00341(9)	-0.00053(16)
O1	0.023(2)	0.039(3)	0.044(3)	-0.007(2)	0.002(2)	0.018(2)
O2	0.021(2)	0.034(3)	0.038(2)	0.0021(19)	0.0041(18)	0.011(2)
O3	0.100(6)	0.170(9)	0.018(2)	-0.100(6)	0.016(3)	-0.010(4)
O4	0.072(4)	0.052(4)	0.021(2)	0.017(3)	0.011(2)	0.006(2)
O5	0.016(2)	0.052(4)	0.107(5)	-0.002(2)	0.015(3)	-0.012(4)
O6	0.017(2)	0.048(4)	0.129(7)	-0.005(2)	0.015(3)	-0.029(4)
O7	0.099(5)	0.068(4)	0.021(2)	0.036(4)	0.016(3)	0.001(3)
O8	0.086(5)	0.121(6)	0.022(3)	-0.076(5)	0.014(3)	-0.012(3)
O9	0.047(4)	0.052(4)	0.077(4)	-0.022(3)	0.029(3)	-0.011(3)
C1	0.021(3)	0.032(3)	0.025(3)	-0.002(3)	0.000(3)	0.008(2)
C2	0.017(3)	0.048(5)	0.042(4)	-0.007(3)	0.007(3)	-0.008(3)
C3	0.040(4)	0.040(4)	0.023(3)	-0.003(3)	0.009(3)	0.003(3)
C4	0.042(4)	0.082(7)	0.025(3)	-0.027(5)	0.003(3)	-0.001(4)

## ANNEXE VII.5.c : Distances inter atomiques (Å) du composé



<i>Environnement de Nd</i>		<i>Groupements oxalate</i>			
Nd1 - O9	2.460(6)	Ox1		Ox2	
Nd1 - O1	2.462(5)	O1 - C1	1.252(8)	O5 - C2	1.250(9)
Nd1 - O2	2.467(5)	O2 - C1iv	1.246(8)	O6 - C2	1.245(10)
Nd1 - O3i	2.496(7)	C1 - C1iv	1.553(10)	C2 - C2iii	1.536(11)
Nd1 - O4	2.501(6)				
Nd1 - O6	2.504(5)	Ox3			
Nd1 - O8	2.505(6)	O3 - C4	1.25(1)		
Nd1 - O7ii	2.514(6)	O4 - C3	1.240(9)		
Nd1 - O5iii	2.520(6)	C3 - C4i	1.527(13)		

*Amine*

N1 - C14v	1.500(29)
C13 - C14vi	1.343(25)
C13 - C14	1.343(25)
C14 - N1vii	1.500(29)

Codes de symétrie : (i)  $x, 1-y, 0.5+z$ ; (ii)  $x, 1-y, -0.5+z$ ; (iii)  $0.5-x, 0.5-y, -z$ ;  
 (iv)  $-x, 1-y, -z$ ; (v)  $0.5+x, 0.5+y, z$ ; (vi)  $-x, y, 0.5-z$ ;  
 (vii)  $-0.5+x, -0.5+y, z$ .



**ANNEXE VII.6.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du  $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd)**

Atome	Site	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>	
<b>Ln1</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.27844(1)</b>	<b>0.21432(1)</b>	<b>0.33885(1)</b>	<b>0.01416(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.28633(2)</i>	<i>0.21742(2)</i>	<i>0.33298(2)</i>	<i>0.01267(8)</i>
<b>Ln2</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.71033(1)</b>	<b>0.21506(1)</b>	<b>0.16596(1)</b>	<b>0.01414(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.72077(2)</i>	<i>0.21710(2)</i>	<i>0.16466(2)</i>	<i>0.01272(8)</i>
<b>O1</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.10054(14)</b>	<b>0.19366(15)</b>	<b>0.20162(11)</b>	<b>0.0257(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.3204(4)</i>	<i>0.2529(3)</i>	<i>0.4972(3)</i>	<i>0.0215(8)</i>
<b>O2</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.08280(14)</b>	<b>0.24675(14)</b>	<b>0.36573(11)</b>	<b>0.0234(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.3654(3)</i>	<i>0.2778(3)</i>	<i>0.2096(3)</i>	<i>0.0224(8)</i>
<b>O3</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.48317(14)</b>	<b>0.27575(13)</b>	<b>0.34935(11)</b>	<b>0.0240(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.1114(3)</i>	<i>0.2337(3)</i>	<i>0.1914(3)</i>	<i>0.0202(8)</i>
<b>O4</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.34806(14)</b>	<b>0.16569(14)</b>	<b>0.20445(11)</b>	<b>0.0250(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.0928(3)</i>	<i>0.1640(3)</i>	<i>0.3498(3)</i>	<i>0.0235(9)</i>
<b>O5</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.25605(18)</b>	<b>0.37906(13)</b>	<b>0.24318(12)</b>	<b>0.0284(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.5001(3)</i>	<i>0.1701(3)</i>	<i>0.3559(3)</i>	<i>0.0268(9)</i>
<b>O6</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.30249(17)</b>	<b>0.38099(12)</b>	<b>0.42519(12)</b>	<b>0.0258(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.2776(4)</i>	<i>0.0536(3)</i>	<i>0.2426(3)</i>	<i>0.0263(9)</i>
<b>O7</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.17976(16)</b>	<b>0.04809(13)</b>	<b>0.34961(17)</b>	<b>0.0362(5)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.4183(3)</i>	<i>0.3828(3)</i>	<i>0.3796(3)</i>	<i>0.0239(9)</i>
<b>O8</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.41376(15)</b>	<b>0.05387(12)</b>	<b>0.38215(14)</b>	<b>0.0277(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.1804(3)</i>	<i>0.3798(3)</i>	<i>0.3391(3)</i>	<i>0.0208(8)</i>
<b>O9</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.34881(19)</b>	<b>0.19210(16)</b>	<b>0.51319(13)</b>	<b>0.0370(5)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.3204(3)</i>	<i>0.0541(3)</i>	<i>0.4244(3)</i>	<i>0.0302(10)</i>
<b>O10</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.90710(14)</b>	<b>0.16366(14)</b>	<b>0.15047(12)</b>	<b>0.0260(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.6474(4)</i>	<i>0.1949(3)</i>	<i>-0.0058(3)</i>	<i>0.0204(8)</i>
<b>O11</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.88685(14)</b>	<b>0.22720(14)</b>	<b>0.31001(12)</b>	<b>0.0261(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.5160(3)</i>	<i>0.2781(3)</i>	<i>0.1516(3)</i>	<i>0.0218(8)</i>
<b>O12</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.62901(14)</b>	<b>0.27812(13)</b>	<b>0.28920(12)</b>	<b>0.0250(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>-0.1039(3)</i>	<i>0.1923(3)</i>	<i>0.2996(3)</i>	<i>0.0235(9)</i>
<b>O13</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.49473(14)</b>	<b>0.16949(13)</b>	<b>0.14459(11)</b>	<b>0.0238(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.3055(3)</i>	<i>-0.1184(3)</i>	<i>0.4234(3)</i>	<i>0.0217(8)</i>
<b>O14</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.71665(17)</b>	<b>0.04868(12)</b>	<b>0.25492(12)</b>	<b>0.0269(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>-0.0866(3)</i>	<i>0.2536(3)</i>	<i>0.1367(3)</i>	<i>0.0264(9)</i>
<b>O15</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.68070(16)</b>	<b>0.05053(12)</b>	<b>0.07402(11)</b>	<b>0.0237(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.2552(4)</i>	<i>-0.1194(3)</i>	<i>0.2406(3)</i>	<i>0.0322(11)</i>
<b>O16</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.81797(15)</b>	<b>0.37809(13)</b>	<b>0.16321(15)</b>	<b>0.0322(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.1785(4)</i>	<i>0.5529(3)</i>	<i>0.3512(3)</i>	<i>0.0247(9)</i>
<b>O17</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.58079(15)</b>	<b>0.38221(13)</b>	<b>0.11644(14)</b>	<b>0.0282(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.6530(3)</i>	<i>0.1698(3)</i>	<i>0.2976(3)</i>	<i>0.0225(8)</i>
<b>O18</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>0.68102(18)</b>	<b>0.25121(16)</b>	<b>-0.00103(12)</b>	<b>0.0327(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.4143(3)</i>	<i>0.5572(3)</i>	<i>0.3763(3)</i>	<i>0.0302(10)</i>
<b>C1</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>-0.00069(17)</b>	<b>0.19038(17)</b>	<b>0.21009(15)</b>	<b>0.0181(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.4703(4)</i>	<i>0.2544(4)</i>	<i>0.2118(4)</i>	<i>0.0155(10)</i>
<b>C2</b>	<b>La</b>	<b>1</b>	<b>4e</b>	<b>-0.01127(18)</b>	<b>0.22491(16)</b>	<b>0.30423(14)</b>	<b>0.0178(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>1</i>	<i>4e</i>	<i>0.5474(4)</i>	<i>0.1918(4)</i>	<i>0.2952(4)</i>	<i>0.0164(10)</i>

<b>C3</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.52738(17)</b>	<b>0.25364(17)</b>	<b>0.28828(14)</b>	<b>0.0176(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.2288(5)	0.4673(4)	0.3520(4)	0.0162(10)
<b>C4</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.45025(18)</b>	<b>0.19044(16)</b>	<b>0.20542(14)</b>	<b>0.0178(3)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.3661(5)	0.4686(4)	0.3707(4)	0.0170(10)
<b>C5</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.2786(2)</b>	<b>0.46410(16)</b>	<b>0.28215(16)</b>	<b>0.0205(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	-0.0023(4)	0.1909(4)	0.2914(4)	0.0169(11)
<b>C6</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.3031(2)</b>	<b>0.46483(15)</b>	<b>0.38701(15)</b>	<b>0.0189(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.0090(4)	0.2294(4)	0.1977(4)	0.0183(11)
<b>C7</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.2304(2)</b>	<b>-0.03630(16)</b>	<b>0.35175(18)</b>	<b>0.0229(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.2760(5)	-0.0334(4)	0.2804(4)	0.0186(11)
<b>C8</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.36684(19)</b>	<b>-0.03362(15)</b>	<b>0.37480(16)</b>	<b>0.0194(4)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.3042(5)	-0.0326(4)	0.3851(4)	0.0177(11)
<b>N1</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.2733(2)</b>	<b>0.53429(18)</b>	<b>0.59663(16)</b>	<b>0.0318(5)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.2772(5)	0.4675(4)	0.0960(4)	0.0426(15)
<b>N2</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.0645(2)</b>	<b>0.4853(2)</b>	<b>0.5105(2)</b>	<b>0.0443(6)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.1228(5)	0.6814(5)	0.5501(4)	0.0293(12)
<b>C9</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.1121(3)</b>	<b>0.3161(2)</b>	<b>0.05273(18)</b>	<b>0.0328(5)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.0661(5)	0.5147(5)	0.0094(5)	0.052(2)
<b>H9A</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.07670</b>	<b>0.41670</b>	<b>0.53590</b>	<b>0.0390</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.08580	0.51140	-0.04690	0.0380
<b>H9B</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.08430</b>	<b>0.48480</b>	<b>0.45450</b>	<b>0.0390</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.07900	0.58550	0.03210	0.0380
<b>C10</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.1443(3)</b>	<b>0.5581(3)</b>	<b>0.5764(2)</b>	<b>0.0424(7)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.1458(6)	0.4431(5)	0.0775(5)	0.0428(18)
<b>H10A</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.12910</b>	<b>0.62690</b>	<b>0.55190</b>	<b>0.0510</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.13050	0.37220	0.05540	0.0490
<b>H10B</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.12570</b>	<b>0.55660</b>	<b>0.63290</b>	<b>0.0510</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.12690	0.44790	0.13410	0.0490
<b>C11</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>-0.0354(3)</b>	<b>0.4548(3)</b>	<b>-0.0177(3)</b>	<b>0.0528(9)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.0337(6)	0.4519(5)	0.5187(5)	0.0409(17)
<b>H11A</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>-0.02730</b>	<b>0.43770</b>	<b>-0.07630</b>	<b>0.0630</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.02270	0.43650	0.57700	0.0510
<b>H11B</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>-0.11770</b>	<b>0.47120</b>	<b>-0.02760</b>	<b>0.0630</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.11830	0.46480	0.52960	0.0510
<b>C12</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>-0.0026(4)</b>	<b>0.3620(3)</b>	<b>0.0437(3)</b>	<b>0.0562(10)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.0023(7)	0.6417(6)	0.5416(6)	0.0317(14)
<b>H12A</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>-0.00360</b>	<b>0.38150</b>	<b>0.10390</b>	<b>0.0670</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	-0.05550	0.69670	0.51770	0.0630
<b>H12B</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>-0.06300</b>	<b>0.31020</b>	<b>0.02070</b>	<b>0.0670</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	-0.00080	0.62410	0.60190	0.0630
<b>OW1</b>	<b>La</b>	<b>I</b>	<b>4e</b>	<b>0.3392(2)</b>	<b>0.55007(16)</b>	<b>0.07592(16)</b>	<b>0.0404(5)</b>
	<i>Nd</i>	<i>I</i>	<i>4e</i>	0.3358(4)	0.4522(3)	0.5748(3)	0.0360(11)

**ANNEXE VII.6.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  
(H<sub>2</sub>BD)<sub>0,5</sub>[Ln(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]• 0,5H<sub>2</sub>O (Ln = La, Nd)**

Atome		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
La1	La	0.01331(5)	0.01325(5)	0.01575(5)	-0.00050(3)	0.00439(4)	-0.00048(4)
	Nd	0.01150(13)	0.01099(15)	0.01542(16)	-0.00022(10)	0.00408(11)	0.00033(11)
La2	La	0.01318(5)	0.01333(5)	0.01557(5)	0.00032(3)	0.00411(4)	-0.00048(4)
	Nd	0.01163(13)	0.01097(15)	0.01574(16)	0.00036(10)	0.00458(11)	0.00031(11)
O1	La	0.0165(6)	0.0427(10)	0.0185(7)	-0.0009(6)	0.0064(6)	-0.0030(7)
	Nd	0.038(2)	0.029(2)	0.021(2)	-0.0026(19)	0.006(2)	-0.0052(19)
O2	La	0.0173(6)	0.0308(8)	0.0201(7)	0.0007(6)	0.0034(6)	-0.0055(6)
	Nd	0.0171(18)	0.030(2)	0.026(2)	0.0072(16)	0.0103(16)	0.0095(17)
O3	La	0.0195(7)	0.0341(9)	0.0204(7)	-0.0049(6)	0.0094(6)	-0.0080(6)
	Nd	0.0133(17)	0.031(2)	0.021(2)	-0.0009(15)	0.0069(16)	0.0039(17)
O4	La	0.0180(6)	0.0355(9)	0.0229(8)	-0.0085(6)	0.0085(6)	-0.0091(7)
	Nd	0.0138(17)	0.026(2)	0.025(2)	0.0002(16)	0.0022(15)	0.0070(17)
O5	La	0.0428(10)	0.0195(8)	0.0200(8)	-0.0020(7)	0.0061(7)	-0.0016(6)
	Nd	0.0152(17)	0.026(2)	0.020(2)	0.0006(15)	0.0070(15)	0.0039(17)
O6	La	0.0409(9)	0.0158(7)	0.0216(8)	-0.0004(6)	0.0114(7)	0.0016(6)
	Nd	0.037(2)	0.014(2)	0.020(2)	-0.0010(16)	0.0089(18)	-0.0016(16)
O7	La	0.0216(8)	0.0152(7)	0.0719(16)	0.0020(6)	0.0150(9)	0.0055(8)
	Nd	0.0181(19)	0.0099(19)	0.052(3)	0.0019(14)	0.0112(19)	-0.0019(18)
O8	La	0.0204(7)	0.0170(7)	0.0451(11)	-0.0020(6)	0.0094(7)	-0.0004(7)
	Nd	0.0192(19)	0.0107(19)	0.047(3)	-0.0067(15)	0.0073(18)	-0.0017(17)
O9	La	0.0453(11)	0.0375(10)	0.0212(8)	0.0161(9)	0.0007(8)	0.0006(8)
	Nd	0.032(2)	0.0124(19)	0.018(2)	0.0001(15)	0.0081(17)	-0.0002(15)
O10	La	0.0162(6)	0.0378(10)	0.0216(7)	0.0019(6)	0.0025(6)	-0.0102(7)
	Nd	0.040(2)	0.029(2)	0.018(2)	-0.0126(19)	0.0041(19)	-0.0013(18)
O11	La	0.0159(6)	0.043(1)	0.0200(7)	0.0014(6)	0.0065(6)	-0.0027(7)
	Nd	0.0162(17)	0.034(2)	0.018(2)	0.0028(16)	0.0090(16)	0.0038(17)
O12	La	0.0170(6)	0.0363(9)	0.0229(8)	-0.0075(6)	0.0081(6)	-0.0090(7)
	Nd	0.0160(18)	0.033(2)	0.017(2)	0.0019(15)	0.0067(16)	0.0022(16)
O13	La	0.0182(6)	0.0343(9)	0.0201(7)	-0.0048(6)	0.0076(6)	-0.0083(6)
	Nd	0.035(2)	0.0137(19)	0.020(2)	0.0009(16)	0.0106(18)	0.0021(15)
O14	La	0.0423(10)	0.0176(7)	0.0213(8)	0.0017(7)	0.0106(7)	-0.0013(6)
	Nd	0.0140(17)	0.025(2)	0.021(2)	0.0004(15)	0.0048(16)	0.0017(17)
O15	La	0.0351(9)	0.0149(7)	0.0210(8)	-0.0011(6)	0.0090(7)	0.0003(6)
	Nd	0.038(2)	0.014(2)	0.020(2)	-0.0031(16)	0.0055(18)	-0.0032(16)
O16	La	0.0198(7)	0.0180(8)	0.0566(13)	0.0018(6)	0.0094(8)	0.0035(8)
	Nd	0.025(2)	0.013(2)	0.059(3)	-0.0006(16)	0.014(2)	0.003(2)
O17	La	0.0201(7)	0.0190(7)	0.0433(11)	-0.0023(6)	0.0072(7)	0.0025(7)
	Nd	0.0122(17)	0.033(2)	0.025(2)	0.0040(16)	0.0049(16)	0.0067(18)
O18	La	0.0424(10)	0.0328(9)	0.0191(8)	0.0015(8)	0.0044(8)	0.0040(7)
	Nd	0.0180(19)	0.015(2)	0.046(3)	-0.0009(15)	0.0096(19)	0.0014(18)
C1	La	0.0155(7)	0.0203(9)	0.0175(8)	0.0020(7)	0.0039(7)	-0.0012(7)
	Nd	0.017(2)	0.016(3)	0.018(3)	-0.001(2)	0.005(2)	-0.003(2)
C2	La	0.0154(7)	0.0205(9)	0.0166(8)	0.0014(6)	0.0038(7)	0.0006(7)
	Nd	0.016(2)	0.012(2)	0.020(3)	0.0009(19)	0.005(2)	-0.002(2)
C3	La	0.0165(7)	0.0194(9)	0.0164(8)	-0.0003(7)	0.0045(7)	-0.0007(7)
	Nd	0.013(2)	0.018(3)	0.024(3)	0.0002(19)	0.007(2)	0.000(2)

<b>C4</b>	<b>La</b>	<b>0.0169(7)</b>	<b>0.0188(8)</b>	<b>0.0167(8)</b>	<b>-0.0021(7)</b>	<b>0.0040(7)</b>	<b>-0.0015(7)</b>
	<i>Nd</i>	0.014(2)	0.014(3)	0.022(3)	0.0012(19)	0.005(2)	-0.002(2)
<b>C5</b>	<b>La</b>	<b>0.0242(9)</b>	<b>0.0168(9)</b>	<b>0.0196(9)</b>	<b>0.0016(7)</b>	<b>0.0059(8)</b>	<b>0.0003(7)</b>
	<i>Nd</i>	0.015(2)	0.015(3)	0.018(3)	-0.0040(19)	0.003(2)	-0.003(2)
<b>C6</b>	<b>La</b>	<b>0.0210(9)</b>	<b>0.0172(9)</b>	<b>0.0184(9)</b>	<b>0.0009(7)</b>	<b>0.0062(7)</b>	<b>0.0009(7)</b>
	<i>Nd</i>	0.013(2)	0.013(3)	0.020(3)	-0.0026(19)	0.004(2)	-0.002(2)
<b>C7</b>	<b>La</b>	<b>0.0175(8)</b>	<b>0.0169(9)</b>	<b>0.0340(12)</b>	<b>-0.0005(7)</b>	<b>0.0081(9)</b>	<b>0.0023(8)</b>
	<i>Nd</i>	0.017(2)	0.019(3)	0.020(3)	0.000(2)	0.006(2)	0.001(2)
<b>C8</b>	<b>La</b>	<b>0.0185(8)</b>	<b>0.0163(8)</b>	<b>0.0236(10)</b>	<b>0.0006(6)</b>	<b>0.0067(8)</b>	<b>-0.0006(7)</b>
	<i>Nd</i>	0.014(2)	0.015(3)	0.025(3)	0.0023(19)	0.008(2)	0.004(2)
<b>N1</b>	<b>La</b>	<b>0.0319(11)</b>	<b>0.0362(12)</b>	<b>0.0272(11)</b>	<b>-0.0047(9)</b>	<b>0.0094(9)</b>	<b>-0.0019(9)</b>
	<i>Nd</i>	0.033(3)	0.029(3)	0.025(3)	0.001(2)	0.008(2)	0.001(2)
<b>C9</b>	<b>La</b>	<b>0.0338(13)</b>	<b>0.0291(12)</b>	<b>0.0356(14)</b>	<b>0.0005(10)</b>	<b>0.0113(11)</b>	<b>-0.0037(11)</b>
	<i>Nd</i>	0.043(3)	0.047(4)	0.035(3)	-0.021(3)	0.007(3)	0.000(3)
<b>C10</b>	<b>La</b>	<b>0.0367(14)</b>	<b>0.0424(16)</b>	<b>0.0467(18)</b>	<b>-0.0013(13)</b>	<b>0.0116(13)</b>	<b>-0.0141(14)</b>
	<i>Nd</i>	0.033(3)	0.027(3)	0.037(4)	0.000(3)	0.013(3)	0.005(3)
<b>N2</b>	<b>La</b>	<b>0.0490(15)</b>	<b>0.0534(16)</b>	<b>0.0317(13)</b>	<b>0.0098(13)</b>	<b>0.0145(12)</b>	<b>0.0007(12)</b>
	<i>Nd</i>	0.040(4)	0.035(4)	0.051(5)	-0.003(3)	0.019(4)	0.007(3)
<b>C11</b>	<b>La</b>	<b>0.0437(19)</b>	<b>0.048(2)</b>	<b>0.057(2)</b>	<b>0.0005(14)</b>	<b>0.0021(17)</b>	<b>-0.0026(16)</b>
	<i>Nd</i>	0.033(4)	0.035(4)	0.053(5)	0.001(3)	0.002(3)	0.004(3)
<b>C12</b>	<b>La</b>	<b>0.060(2)</b>	<b>0.0390(17)</b>	<b>0.078(3)</b>	<b>0.0080(16)</b>	<b>0.035(2)</b>	<b>0.0156(18)</b>
	<i>Nd</i>	0.053(5)	0.033(4)	0.081(6)	-0.004(3)	0.038(5)	-0.014(4)

## ANNEXE VII.6.c : Distances inter atomiques (Å) du composé

 $(\text{H}_2\text{BD})_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd)**Environnement de  
La**

La1 - O1	2.495(2)	La2 - O16	2.495(2)
La1 - O7	2.501(2)	La2 - O10	2.531(2)
La1 - O6	2.522(2)	La2 - O11	2.539(2)
La1 - O3	2.531(2)	La2 - O15	2.539(2)
La1 - O2	2.539(2)	La2 - O12	2.542(2)
La1 - O4	2.558(2)	La2 - O18	2.542(2)
La1 - O9	2.576(2)	La2 - O13	2.562(2)
La1 - O5	2.577(2)	La2 - O14	2.561(2)
La1 - O8	2.600(2)	La2 - O17	2.644(2)

**Groupements oxalate**

Ox1		Ox2	
O1 - C1	1.259(3)	O3 - C3	1.257(3)
O2 - C2	1.252(2)	O4 - C4	1.259(3)
O10 - C1i	1.240(2)	O12 - C3	1.252(3)
O11 - C2i	1.250(3)	O13 - C4	1.252(3)
C1 - C2	1.571(3)	C3 - C4	1.556(3)
Ox3		Ox4	
O5 - C5	1.251(3)	O7 - C7	1.253(3)
O6 - C6	1.246(3)	O8 - C8	1.262(3)
O14 - C5ii	1.255(3)	O16 - C7iii	1.246(3)
O15 - C6ii	1.257(3)	O17 - C8iii	1.251(3)
C5 - C6	1.556(3)	C7 - C8	1.555(3)

**Amines**

N1 - C10	1.505(4)	N2 - C12	1.462(6)
C9 - C10	1.494(4)	C11 - C11vi	1.454(5)
C9 - C9v	1.520(3)	C11 - C12	1.513(6)

**Environnement de  
Nd**

Nd1 - O8	2.447(4)	Nd2 - O12i	2.449(6)
Nd1 - O4	2.469(4)	Nd2 - O16ii	2.469(4)
Nd1 - O1	2.483(5)	Nd2 - O13iii	2.479(4)
Nd1 - O9	2.490(4)	Nd2 - O11	2.481(4)
Nd1 - O2	2.493(5)	Nd2 - O14i	2.482(4)
Nd1 - O3	2.496(6)	Nd2 - O17	2.501(5)
Nd1 - O5	2.503(4)	Nd2 - O10	2.516(5)
Nd1 - O6	2.509(4)	Nd2 - O15iii	2.524(4)
Nd1 - O7	2.596(4)	Nd2 - O18ii	2.552(4)

**Groupements oxalate**

Ox1		Ox2	
O2 - C1	1.261(6)	O7 - C4	1.248(6)
O5 - C2	1.263(8)	O8 - C3	1.247(6)
O11 - C1	1.250(8)	O16 - C3	1.247(7)
O17 - C2	1.264(6)	O18 - C4	1.262(7)
C1 - C2	1.547(7)	C3 - C4	1.549(8)
Ox3		Ox4	
O3 - C6	1.240(7)	O6 - C7	1.264(7)
O4 - C5	1.245(6)	O9 - C8	1.254(7)
O12 - C5	1.241(7)	O13 - C8	1.249(7)
O14 - C6	1.258(6)	O15 - C7	1.250(7)
C5 - C6	1.574(9)	C7 - C8	1.545(9)

**Amines**

N1 - C10	1.514(9)	N2 - C12	1.473(10)
C9 - C10	1.487(9)	C11 - C11vi	1.484(9)
C9 - C9v	1.537(8)	C11 - C12vi	1.498(10)

Codes de symétrie : (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ;  
 (iv)  $-1+x, y, z$ ; (v)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (vi)  $-x, 1-y, -z$ .

**ANNEXE VII.7.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du  $(\text{H}_2\text{PED})_{0,5}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$**

Atome	Site	Occ	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
Nd1	1	2a	0.37844(2)	0.33944(2)	0.99273(2)	0.00615(6)
Nd2	1	2a	0.38363(2)	0.32944(2)	0.49291(2)	0.00603(6)
Nd3	1	2a	0.87755(2)	0.17768(2)	0.98130(2)	0.00639(7)
Nd4	1	2a	0.88250(2)	0.16482(2)	0.48115(2)	0.00639(7)
O1	1	2a	0.2657(3)	0.3823(3)	0.8217(3)	0.0124(7)
O2	1	2a	0.4890(3)	0.3527(3)	0.8372(3)	0.0149(8)
O3	1	2a	0.2534(3)	0.2162(3)	0.9395(3)	0.0129(7)
O4	1	2a	0.1790(3)	0.3576(3)	1.0440(3)	0.0100(7)
O5	1	2a	0.3790(4)	0.2468(3)	0.1519(3)	0.0105(7)
O6	1	2a	0.3816(3)	0.4251(3)	0.1585(3)	0.0098(7)
O7	1	2a	0.5832(3)	0.3594(3)	1.0441(3)	0.0115(7)
O8	1	2a	0.4967(3)	0.2027(3)	0.9715(3)	0.0109(7)
O9	1	2a	0.3827(4)	0.5049(3)	0.9673(3)	0.0147(8)
O10	1	2a	0.2660(3)	0.3781(3)	0.6464(3)	0.0123(7)
O11	1	2a	0.4886(3)	0.3347(3)	0.6641(3)	0.0141(7)
O12	1	2a	0.5083(3)	0.1957(3)	0.5255(3)	0.0102(7)
O13	1	2a	0.5793(3)	0.3459(3)	0.4361(3)	0.0110(7)
O14	1	2a	0.3849(3)	0.2424(3)	0.3275(3)	0.0100(7)
O15	1	2a	0.3712(3)	0.4223(3)	0.3311(3)	0.0097(7)
O16	1	2a	0.1777(3)	0.3498(3)	0.4346(3)	0.0088(6)
O17	1	2a	0.2612(3)	0.2045(3)	0.5348(3)	0.0112(7)
O18	1	2a	0.4255(4)	0.4878(3)	0.5308(3)	0.0150(8)
O19	1	2a	0.6687(3)	0.1633(3)	0.9254(3)	0.0096(6)
O20	1	2a	0.7593(3)	0.3039(3)	1.0320(3)	0.0114(7)
O21	1	2a	0.7624(3)	0.1285(3)	0.1371(3)	0.0122(7)
O22	1	2a	0.9863(3)	0.1684(3)	0.1512(3)	0.0142(7)
O23	1	2a	0.9995(3)	0.3094(3)	1.0140(3)	0.0122(7)
O24	1	2a	0.0757(3)	0.1604(3)	0.9281(3)	0.0107(7)
O25	1	2a	0.8590(3)	0.0861(3)	0.8207(3)	0.0099(7)
O26	1	2a	0.8819(4)	0.2636(3)	0.8140(3)	0.0120(8)
O27	1	2a	0.9186(4)	0.0190(3)	1.0210(3)	0.0133(7)
O28	1	2a	0.8825(4)	0.2578(3)	0.6406(3)	0.0117(7)
O29	1	2a	0.8869(3)	0.0786(3)	0.6493(3)	0.0114(7)
O30	1	2a	0.0846(3)	0.1486(3)	0.5377(3)	0.0125(7)
O31	1	2a	0.8844(4)	-0.0009(3)	0.4557(3)	0.0165(8)
O32	1	2a	0.9880(3)	0.1544(3)	0.3246(3)	0.0177(9)
O33	1	2a	0.7639(3)	0.1236(3)	0.3115(3)	0.0128(7)
O34	1	2a	0.7560(3)	0.2896(3)	0.4350(3)	0.0127(7)
O35	1	2a	0.6846(3)	0.1419(3)	0.5307(3)	0.0093(6)
O36	1	2a	0.9999(3)	0.3019(3)	0.4532(3)	0.0126(7)
C1	1	2a	0.3132(4)	0.3724(4)	0.7377(4)	0.0095(8)
C2	1	2a	0.4424(4)	0.3516(4)	0.7472(4)	0.0110(9)
C3	1	2a	0.1487(5)	0.2187(4)	0.9522(4)	0.0110(9)
C4	1	2a	0.1045(5)	0.3017(4)	1.0084(4)	0.0080(9)
C5	1	2a	0.3798(5)	0.2827(4)	0.2407(4)	0.0094(9)

C6	1	2a	0.3773(4)	0.3863(3)	0.2432(3)	0.0062(8)
C7	1	2a	0.6521(5)	0.2999(4)	1.0196(4)	0.0093(9)
C8	1	2a	0.6009(5)	0.2152(4)	0.9666(4)	0.0088(9)
C9	1	2a	0.6519(4)	0.2859(4)	0.4536(4)	0.0092(9)
C10	1	2a	0.6111(4)	0.1996(4)	0.5072(4)	0.0086(10)
C11	1	2a	0.1065(4)	0.2935(3)	0.4644(4)	0.0076(8)
C12	1	2a	0.1566(4)	0.2076(4)	0.5175(4)	0.0082(8)
C13	1	2a	0.8105(4)	0.1336(4)	0.2269(4)	0.0092(8)
C14	1	2a	0.9408(4)	0.1534(4)	0.2345(4)	0.0097(8)
C15	1	2a	0.8800(5)	0.2234(4)	0.7288(4)	0.0093(9)
C16	1	2a	0.8739(4)	0.1211(4)	0.7337(4)	0.0081(9)
N1	1	2a	1.0462(4)	0.4081(3)	0.2387(4)	0.0146(9)
N2	1	2a	0.4548(4)	0.5973(3)	0.2797(4)	0.0128(8)
C17	1	2a	0.8527(4)	0.4668(3)	0.2746(4)	0.0132(8)
H17A	1	2a	0.83130	0.41450	0.31280	0.0160
H17B	1	2a	0.88970	0.50850	0.32360	0.0160
C18	1	2a	0.9328(4)	0.4414(3)	0.1914(4)	0.0134(8)
H18A	1	2a	0.89750	0.39550	0.14710	0.0160
H18B	1	2a	0.94540	0.49290	0.14810	0.0160
C19	1	2a	0.7489(5)	0.5087(4)	0.2200(4)	0.0158(9)
H19A	1	2a	0.71900	0.46850	0.16580	0.0190
H19B	1	2a	0.77220	0.56280	0.18610	0.0190
C20	1	2a	0.5609(4)	0.5806(3)	0.2240(4)	0.0119(8)
H20A	1	2a	0.59120	0.63720	0.20240	0.0140
H20B	1	2a	0.54110	0.54610	0.16160	0.0140
C21	1	2a	0.6528(4)	0.5318(3)	0.2898(4)	0.0134(9)
H21A	1	2a	0.62180	0.47790	0.31830	0.0160
H21B	1	2a	0.68160	0.56910	0.34730	0.0160
N3	1	2a	0.6169(6)	0.5567(5)	0.9278(5)	0.0396(19)
N4	1	2a	0.8762(6)	0.4413(5)	0.5615(6)	0.040(2)
C22	1	2a	0.7392(6)	0.4556(4)	0.7565(6)	0.0283(14)
H22A	1	2a	0.65840	0.44180	0.75210	0.0340
H22B	1	2a	0.77880	0.40190	0.73810	0.0340
C23	1	2a	0.7702(11)	0.4738(5)	0.8566(10)	0.077(5)
H23A	1	2a	0.85290	0.47350	0.86240	0.0920
H23B	1	2a	0.74630	0.42320	0.89650	0.0920
C24	1	2a	0.7339(5)	0.5565(4)	0.9150(5)	0.0239(12)
H24A	1	2a	0.77510	0.55880	0.98300	0.0290
H24B	1	2a	0.75360	0.60920	0.87650	0.0290
C25	1	2a	0.7650(6)	0.4931(4)	0.5697(6)	0.0270(13)
H25A	1	2a	0.76140	0.54160	0.51980	0.0320
H25B	1	2a	0.70050	0.45420	0.55330	0.0320
C26	1	2a	0.7594(3)	0.5271(3)	0.6709(3)	0.068(4)
H26A	1	2a	0.69820	0.57040	0.67020	0.0820
H26B	1	2a	0.83010	0.55810	0.69020	0.0820
OW1	1	2a	0.0311(3)	0.4255(3)	0.7877(3)	0.0220(9)
OW2	1	2a	0.4731(3)	0.5837(3)	0.7160(3)	0.0162(8)

**ANNEXE VII.7.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  
(H<sub>2</sub>PED)<sub>0,5</sub>[Nd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•0,5H<sub>2</sub>O**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0.00577(11)	0.00687(16)	0.00578(11)	-0.00006(8)	0.00014(9)	-0.00043(7)
Nd2	0.00556(11)	0.00680(16)	0.00576(11)	0.00021(8)	0.00063(8)	0.00014(7)
Nd3	0.00546(11)	0.00714(17)	0.00662(12)	-0.00036(8)	0.00084(9)	-0.00014(7)
Nd4	0.00549(11)	0.00760(17)	0.00603(12)	-0.00010(8)	0.00002(9)	0.00013(7)
O1	0.0108(17)	0.017(2)	0.0099(15)	0.0041(14)	0.0024(13)	-0.0009(12)
O2	0.0084(16)	0.031(2)	0.0049(14)	0.0012(15)	-0.0028(12)	0.0018(13)
O3	0.0064(16)	0.014(2)	0.0184(18)	-0.0003(14)	0.0023(14)	-0.0056(13)
O4	0.0105(16)	0.0087(16)	0.0107(15)	-0.0029(12)	-0.0001(13)	-0.0018(11)
O5	0.0168(19)	0.0093(17)	0.0053(14)	-0.0028(14)	0.0005(14)	-0.0009(11)
O6	0.0132(18)	0.0036(16)	0.0127(17)	-0.0012(13)	0.0024(14)	0.0001(11)
O7	0.0111(17)	0.0112(19)	0.0120(16)	0.0044(14)	0.0006(13)	-0.0062(12)
O8	0.0045(15)	0.0136(18)	0.0146(17)	0.0002(12)	-0.0003(12)	-0.0016(12)
O9	0.021(2)	0.0115(19)	0.0109(16)	0.0023(16)	-0.0055(15)	0.0006(13)
O10	0.0125(17)	0.016(2)	0.0086(15)	0.0001(14)	0.0006(13)	0.0005(12)
O11	0.0112(16)	0.022(2)	0.0088(14)	0.0048(17)	0.0001(12)	-0.0002(14)
O12	0.0060(15)	0.0113(18)	0.0133(16)	-0.0006(12)	0.0002(12)	0.0018(12)
O13	0.0079(15)	0.0094(19)	0.0162(16)	0.0014(13)	0.0028(13)	0.0018(12)
O14	0.0128(18)	0.0113(18)	0.0056(15)	-0.0001(14)	-0.0008(13)	-0.0001(11)
O15	0.0121(17)	0.0079(16)	0.0093(16)	-0.0007(13)	0.0025(13)	-0.0003(11)
O16	0.0066(14)	0.0094(16)	0.0105(14)	-0.0003(12)	0.0012(12)	0.0023(11)
O17	0.0072(16)	0.0096(18)	0.0167(17)	-0.0003(13)	0.0001(13)	0.0045(12)
O18	0.020(2)	0.0085(18)	0.0164(18)	0.0024(15)	-0.0016(15)	-0.0017(13)
O19	0.0101(15)	0.0099(16)	0.0086(14)	0.0017(13)	-0.0004(12)	-0.0031(11)
O20	0.0063(16)	0.0110(18)	0.0164(17)	-0.0007(13)	-0.0031(13)	-0.0013(12)
O21	0.0089(16)	0.018(2)	0.0098(15)	0.0006(14)	0.0008(13)	0.0012(12)
O22	0.0074(15)	0.023(2)	0.0120(15)	-0.0034(15)	-0.0014(12)	0.0027(14)
O23	0.0076(16)	0.0113(18)	0.0185(18)	-0.0026(12)	0.0055(14)	-0.0030(12)
O24	0.0077(15)	0.0100(18)	0.0144(15)	-0.0003(14)	0.0004(12)	-0.0032(12)
O25	0.0108(16)	0.0126(18)	0.0061(15)	-0.0011(13)	0.0002(13)	0.0015(11)
O26	0.020(2)	0.0078(17)	0.0088(16)	0.0022(14)	0.0031(14)	-0.0008(12)
O27	0.021(2)	0.0080(18)	0.0100(15)	0.0028(14)	-0.0022(14)	0.0018(12)
O28	0.0156(19)	0.0095(18)	0.0100(16)	-0.0027(14)	0.0015(14)	0.0024(12)
O29	0.0133(18)	0.0136(19)	0.0072(15)	-0.0008(14)	0.0012(14)	-0.0017(12)
O30	0.0076(16)	0.0114(19)	0.0185(18)	0.0000(14)	0.0007(14)	0.0050(13)
O31	0.030(2)	0.0085(18)	0.0099(16)	-0.0035(17)	-0.0052(15)	-0.0004(13)
O32	0.0099(16)	0.035(3)	0.0083(15)	-0.0023(17)	-0.0008(13)	-0.0016(15)
O33	0.0115(17)	0.018(2)	0.0087(15)	0.0019(14)	0.0002(13)	0.0005(12)
O34	0.0087(17)	0.0103(18)	0.0196(19)	0.0004(14)	0.0051(14)	0.0042(13)
O35	0.0082(15)	0.0067(15)	0.0131(15)	0.0002(12)	0.0012(12)	0.0018(11)
O36	0.0049(15)	0.0093(17)	0.0235(19)	0.0022(12)	-0.0008(14)	0.0056(13)
C1	0.010(2)	0.009(2)	0.0093(19)	-0.0033(17)	-0.0016(16)	-0.0001(14)
C2	0.009(2)	0.016(3)	0.0076(18)	0.0016(17)	-0.0021(16)	0.0019(15)
C3	0.011(2)	0.009(2)	0.013(2)	0.0026(18)	0.0021(18)	-0.0017(15)
C4	0.008(2)	0.006(2)	0.0092(19)	-0.0018(16)	-0.0029(16)	-0.0014(13)
C5	0.008(2)	0.013(3)	0.007(2)	0.0012(17)	-0.0019(18)	-0.0014(14)
C6	0.008(2)	0.006(2)	0.0046(19)	0.0000(15)	0.0002(16)	-0.0003(12)



---

C7	0.007(2)	0.012(2)	0.0085(19)	-0.0010(17)	-0.0003(16)	-0.0001(15)
C8	0.012(2)	0.010(2)	0.0049(18)	0.0004(17)	0.0020(16)	0.0022(13)
C9	0.009(2)	0.008(2)	0.011(2)	0.0018(17)	0.0034(17)	0.0005(14)
C10	0.006(2)	0.012(3)	0.0080(19)	-0.0026(16)	0.0042(16)	-0.0020(14)
C11	0.007(2)	0.007(2)	0.0084(19)	0.0003(16)	-0.0001(15)	-0.0013(14)
C12	0.008(2)	0.009(2)	0.0079(18)	0.0014(16)	-0.0001(16)	0.0000(14)
C13	0.010(2)	0.010(2)	0.0078(18)	0.0002(17)	-0.0002(16)	0.0009(14)
C14	0.010(2)	0.010(2)	0.0096(18)	0.0025(17)	0.0000(16)	-0.0010(14)
C15	0.007(2)	0.008(2)	0.013(2)	-0.0016(16)	0.0027(19)	0.0012(14)
C16	0.005(2)	0.011(2)	0.008(2)	0.0017(16)	-0.0026(17)	-0.0008(13)
N1	0.014(2)	0.017(2)	0.0130(19)	-0.0018(17)	-0.0012(16)	-0.0005(15)
N2	0.014(2)	0.0090(19)	0.016(2)	0.0028(15)	0.0033(16)	-0.0024(14)
C17	0.013(2)	0.0133(19)	0.013(2)	-0.0014(16)	0.0014(18)	0.0038(15)
C18	0.008(2)	0.019(2)	0.013(2)	-0.0019(16)	-0.0029(17)	-0.0023(16)
C19	0.016(2)	0.017(2)	0.014(2)	0.0001(17)	0.0029(19)	0.0017(17)
C20	0.011(2)	0.0127(19)	0.012(2)	-0.0006(15)	0.0027(17)	0.0025(15)
C21	0.012(2)	0.015(2)	0.013(2)	0.0000(16)	0.0019(18)	0.0003(15)
N3	0.045(4)	0.041(4)	0.037(4)	0.031(3)	0.030(3)	0.023(3)
N4	0.048(4)	0.036(4)	0.042(4)	0.030(3)	0.036(3)	0.025(3)
C22	0.021(3)	0.015(2)	0.049(4)	0.001(2)	0.000(3)	0.006(2)
C23	0.111(9)	0.012(3)	0.12(1)	0.008(4)	0.104(8)	0.004(4)
C24	0.019(3)	0.022(3)	0.031(3)	0.000(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C25	0.028(3)	0.015(2)	0.037(4)	-0.002(2)	-0.006(3)	-0.001(2)
C26	0.086(7)	0.011(3)	0.118(9)	-0.003(4)	0.081(7)	0.003(4)
OW1	0.028(2)	0.018(2)	0.020(2)	0.0082(18)	0.0035(18)	-0.0008(15)
OW2	0.019(2)	0.015(2)	0.0142(18)	0.0018(16)	-0.0007(16)	-0.0020(13)

---

## ANNEXE VII.7.c : Distances inter atomiques (Å) du composé

**Environnement de Nd**

Nd1 - O3	2.434(4)	Nd2 - O11	2.449(4)	Nd3 - O22i	2.457(4)	Nd4 - O32	2.440(4)
Nd1 - O2	2.466(4)	Nd2 - O17	2.449(4)	Nd3 - O23	2.464(4)	Nd4 - O34	2.442(4)
Nd1 - O7	2.471(4)	Nd2 - O18	2.473(4)	Nd3 - O20	2.467(4)	Nd4 - O30ii	2.449(4)
Nd1 - O5i	2.474(4)	Nd2 - O13	2.474(4)	Nd3 - O27	2.480(4)	Nd4 - O28	2.480(4)
Nd1 - O6i	2.487(4)	Nd2 - O14	2.497(4)	Nd3 - O25	2.478(4)	Nd4 - O35	2.479(4)
Nd1 - O4	2.494(4)	Nd2 - O15	2.500(4)	Nd3 - O24ii	2.487(4)	Nd4 - O31	2.513(5)
Nd1 - O8	2.507(4)	Nd2 - O16	2.504(4)	Nd3 - O26	2.511(4)	Nd4 - O29	2.517(4)
Nd1 - O9	2.510(5)	Nd2 - O12	2.507(4)	Nd3 - O19	2.521(4)	Nd4 - O36	2.520(4)
Nd1 - O1	2.570(4)	Nd2 - O10	2.591(4)	Nd3 - O21i	2.600(4)	Nd4 - O33	2.581(4)

**Groupements oxalate**

<b>Ox1</b>		<b>Ox2</b>		<b>Ox5</b>		<b>Ox6</b>	
O1 - C1	1.258(7)	O3 - C3	1.254(7)	O12 - C10	1.249(6)	O16 - C11	1.268(6)
O2 - C2	1.245(6)	O4 - C4	1.276(7)	O13 - C9	1.252(7)	O17 - C12	1.236(6)
O10 - C1	1.266(6)	O23 - C4ii	1.247(7)	O34 - C9	1.265(6)	O30 - C12	1.265(7)
O11 - C2	1.257(7)	O24 - C3	1.251(7)	O35 - C10	1.247(7)	O36 - C11ii	1.258(6)
C1 - C2	1.548(7)	C3 - C4	1.549(8)	C9 - C10	1.560(8)	C11 - C12	1.557(7)
<b>Ox3</b>		<b>Ox4</b>		<b>Ox7</b>		<b>Ox8</b>	
O5 - C5	1.262(7)	O7 - C7	1.261(7)	O21 - C13	1.252(6)	O25 - C16	1.259(7)
O6 - C6	1.239(6)	O8 - C8	1.246(7)	O22 - C14	1.249(7)	O26 - C15	1.249(7)
O14 - C5	1.267(7)	O19 - C8	1.258(7)	O32 - C14	1.249(6)	O28 - C15	1.248(7)
O15 - C6	1.259(6)	O20 - C7	1.261(7)	O33 - C13	1.259(7)	O29 - C16	1.277(7)
C5 - C6	1.558(8)	C7 - C8	1.546(8)	C13 - C14	1.558(7)	C15 - C16	1.541(9)

**Amine**

N1 - C18	1.512(7)	N3 - C24	1.397(9)
N2 - C20	1.502(7)	N4 - C25	1.532(10)
C17 - C19	1.504(7)	C22 - C23	1.341(15)
C17 - C18	1.521(7)	C22 - C26	1.568(8)
C19 - C21	1.530(8)	C23 - C24	1.528(12)
C20 - C21	1.515(7)	C25 - C26	1.403(9)

Codes de symétrie : (i)  $x, y, I+z$ ; (ii)  $I+x, y, z$ ; (iii)  $x, y, -I+z$ ; (iv)  $-I+x, y, z$ .

**ANNEXE VII.8.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du  $(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

Atome	Site	Occ	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
Sm1	1	4e	0.24958(1)	0.13078(1)	-0.00774(1)	0.01625(4)
O1	1	4e	0.1859(2)	0.01937(10)	0.12450(19)	0.0265(4)
O2	1	4e	-0.0180(2)	0.07966(9)	-0.11381(19)	0.0244(3)
O3	1	4e	0.5168(2)	0.08277(9)	0.10445(19)	0.0246(3)
O4	1	4e	0.3192(2)	0.01854(10)	-0.13157(19)	0.0282(4)
O5	1	4e	0.1018(2)	0.18292(11)	0.1650(2)	0.0294(4)
O6	1	4e	0.3944(2)	0.23314(11)	0.1395(2)	0.0316(4)
O7	1	4e	0.0958(2)	0.22809(11)	-0.1656(2)	0.0322(4)
O8	1	4e	0.3958(2)	0.18179(11)	-0.1826(2)	0.0290(4)
C1	1	4e	0.0592(3)	-0.01704(12)	0.0692(2)	0.0194(4)
C2	1	4e	0.5575(3)	0.01800(12)	0.0688(2)	0.0188(4)
C3	1	4e	0.3326(3)	0.26537(13)	0.2334(3)	0.0216(4)
C4	1	4e	0.1606(3)	0.23764(13)	0.2458(3)	0.0219(4)
N1	1	4e	0.7053(3)	0.16325(15)	0.7148(3)	0.0341(5)
C5	1	4e	0.6268(4)	0.1099(2)	0.5964(4)	0.0515(9)
H5A	1	4e	0.51010	0.12080	0.56690	0.0620
H5B	1	4e	0.63940	0.05870	0.63490	0.0620
C6	1	4e	0.6987(7)	0.1146(3)	0.4643(5)	0.0758(15)
H6A	1	4e	0.68810	0.16640	0.42880	0.0910
H6B	1	4e	0.63310	0.08310	0.38730	0.0910
C7	1	4e	0.8764(7)	0.0913(3)	0.4855(5)	0.0852(17)
H7A	1	4e	0.91650	0.10980	0.40230	0.1020
H7B	1	4e	0.93980	0.11600	0.57350	0.1020
C8	1	4e	0.9074(6)	0.0099(3)	0.4995(5)	0.0803(16)
H8A	1	4e	0.83510	-0.01610	0.41780	0.0960
H8B	1	4e	0.88250	-0.00810	0.59030	0.0960
OW1	1	4e	0.7542(3)	0.19607(14)	0.0818(3)	0.0531(6)

**ANNEXE VII.8.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  
(H<sub>2</sub>OD)<sub>0,5</sub>[Sm(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sm1	0.01588(5)	0.01209(5)	0.02108(6)	0.00020(4)	0.00490(3)	0.00017(4)
O1	0.0242(8)	0.0249(9)	0.0264(8)	-0.0074(7)	-0.0022(6)	0.0054(6)
O2	0.0223(8)	0.0182(8)	0.0301(8)	-0.0028(6)	0.0005(6)	0.0081(6)
O3	0.0225(8)	0.0191(8)	0.0291(8)	0.0025(6)	-0.0006(6)	-0.0086(6)
O4	0.0276(9)	0.0243(9)	0.0271(8)	0.0091(7)	-0.0048(6)	-0.0070(7)
O5	0.0239(8)	0.0282(9)	0.0399(10)	-0.0108(7)	0.0152(7)	-0.0157(8)
O6	0.0231(8)	0.0311(10)	0.0460(11)	-0.0095(7)	0.0192(8)	-0.0181(8)
O7	0.0248(9)	0.0316(10)	0.0452(11)	0.0090(7)	0.0181(8)	0.0184(8)
O8	0.0238(8)	0.0292(9)	0.0376(9)	0.0116(7)	0.0147(7)	0.0144(7)
C1	0.0202(9)	0.0166(9)	0.0206(9)	0.0003(7)	0.0029(7)	0.0033(7)
C2	0.0194(9)	0.0156(9)	0.0205(9)	0.0002(7)	0.0026(7)	-0.0029(7)
C3	0.0174(9)	0.0194(10)	0.0298(11)	-0.0032(8)	0.0088(8)	-0.0037(8)
C4	0.0186(9)	0.0197(10)	0.0291(11)	-0.0054(8)	0.0090(8)	-0.0056(8)
N1	0.0299(11)	0.0412(14)	0.0316(11)	0.0128(10)	0.0081(9)	0.0025(10)
C5	0.0401(18)	0.056(2)	0.055(2)	0.0116(16)	0.0046(15)	-0.0071(17)
C6	0.100(4)	0.085(3)	0.0395(18)	0.042(3)	0.009(2)	-0.005(2)
C7	0.110(4)	0.097(4)	0.059(3)	0.035(3)	0.039(3)	-0.006(3)
C8	0.097(4)	0.095(4)	0.044(2)	0.037(3)	0.007(2)	-0.009(2)
OW1	0.0305(11)	0.0511(15)	0.0793(18)	-0.0053(11)	0.0159(11)	-0.0084(13)

**ANNEXE VII.8.c : Distances inter atomiques (Å) du composé**

**(H<sub>2</sub>OD)<sub>0,5</sub>[Sm(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O**

<i>Environnement de Sm</i>		<i>Groupements oxalate</i>			
Sm1 - O3	2.392(4)				
Sm1 - O2	2.402(4)	O1 - C1	1.244(3)	O3 - C2	1.260(3)
Sm1 - O6	2.418(3)	O2 - C1i	1.257(3)	O4 - C2ii	1.242(3)
Sm1 - O8	2.425(4)	C1 - C1i	1.553(4)	C2 - C2ii	1.549(4)
Sm1 - O5	2.426(4)				
Sm1 - O7	2.427(4)	O5 - C4	1.253(3)		
Sm1 - O4	2.431(2)	O6 - C3	1.251(4)		
Sm1 - O1	2.445(2)	O7 - C4iii	1.244(4)		
		O8 - C3iii	1.253(3)		
		C3 - C4	1.549(4)		

***Amine***

N1 - C5	1.483(5)
C5 - C6	1.492(7)
C6 - C7	1.510(8)
C7 - C8	1.461(7)
C8 - C8v	1.586(7)

Codes de symétrie :

(i) -x, -y, -z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, 0.5-y, -0.5+z;  
(iv) x, 0.5-y, 0.5+z; (v) 2-x, -y, 1-z.

**ANNEXE VII.9.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du  $(\text{H}_2\text{OD})_{0,5}[\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

Atome	Site	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
Y1	1	4e	0.2607(7)	0.13103(2)	0.0076(9)	0.0131(4)
O1	1	4e	0.179(3)	0.0252(8)	0.134(2)	0.0169(15)
O2	1	4e	0.002(2)	0.0818(15)	-0.119(3)	0.0169(16)
O3	1	4e	0.522(2)	0.0830(14)	0.106(3)	0.0175(17)
O4	1	4e	0.312(3)	0.0116(8)	-0.121(2)	0.0165(14)
O5	1	4e	0.0916(14)	0.1760(9)	0.1594(15)	0.0187(12)
O6	1	4e	0.3820(16)	0.2334(12)	0.132(2)	0.0239(18)
O7	1	4e	0.0895(16)	0.2324(11)	-0.159(2)	0.0219(17)
O8	1	4e	0.3854(14)	0.1847(9)	-0.1834(15)	0.0178(12)
C1	1	4e	0.0616(17)	-0.0186(8)	0.0790(19)	0.022(3)
C2	1	4e	0.5522(14)	0.0168(6)	0.0620(18)	0.0102(15)
C3	1	4e	0.3270(16)	0.2638(6)	0.2398(14)	0.0153(19)
C4	1	4e	0.1563(18)	0.2333(8)	0.2534(19)	0.030(3)
N1	1	4e	0.7033(4)	0.1613(2)	0.7164(4)	0.0314(7)
C8	1	4e	0.9112(8)	0.0080(4)	0.4994(6)	0.0546(15)
H8A	1	4e	0.88960	-0.00800	0.59380	0.0650
H8B	1	4e	0.84200	-0.02330	0.42240	0.0650
C7	1	4e	0.8632(10)	0.0956(4)	0.4721(8)	0.0573(19)
H7A	1	4e	0.92840	0.12650	0.55220	0.0690
H7B	1	4e	0.89110	0.11230	0.38060	0.0690
C6	1	4e	0.6827(9)	0.1122(4)	0.4619(6)	0.0586(18)
H6A	1	4e	0.66010	0.16500	0.42470	0.0700
H6B	1	4e	0.61870	0.07710	0.38850	0.0700
C5	1	4e	0.6211(7)	0.1048(4)	0.6001(7)	0.0427(11)
H5A	1	4e	0.50300	0.11390	0.57730	0.0510
H5B	1	4e	0.64070	0.05200	0.63820	0.0510
OW1	1	4e	0.7525(5)	0.1948(2)	0.0743(4)	0.0438(8)

**ANNEXE VII.9.b : Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de  
(H<sub>2</sub>OD)<sub>0,5</sub>[Y(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Y1	0.0067(11)	0.01121(11)	0.0193(13)	0.00014(18)	-0.0012(9)	-0.0006(3)
O1	0.021(3)	0.007(4)	0.020(3)	-0.002(3)	-0.002(2)	-0.003(3)
O2	0.010(4)	0.0196(19)	0.023(3)	0.001(3)	0.008(3)	0.0090(19)
O3	0.010(4)	0.017(2)	0.027(4)	0.002(3)	0.007(2)	-0.008(2)
O4	0.020(2)	0.007(4)	0.020(3)	0.000(3)	0.0012(19)	0.003(3)
O5	0.013(3)	0.017(3)	0.025(4)	-0.016(2)	0.001(2)	-0.021(2)
O6	0.010(4)	0.030(2)	0.031(5)	-0.008(3)	0.004(3)	-0.014(3)
O7	0.011(4)	0.023(2)	0.032(5)	0.007(3)	0.004(3)	0.018(3)
O8	0.011(3)	0.018(3)	0.024(4)	0.0189(19)	0.003(2)	0.023(2)
C1	0.025(4)	0.030(5)	0.009(3)	0.014(3)	-0.001(2)	0.007(2)
C2	0.010(2)	0.006(3)	0.014(4)	0.007(2)	0.001(2)	0.002(2)
C3	0.019(4)	0.004(3)	0.023(3)	-0.001(2)	0.004(2)	-0.012(2)
C4	0.009(2)	0.032(5)	0.051(7)	-0.006(2)	0.014(3)	0.011(4)
N1	0.0270(16)	0.0371(19)	0.0295(18)	0.0101(14)	0.0049(14)	0.0005(15)
C8	0.069(4)	0.062(4)	0.033(3)	0.020(3)	0.014(3)	-0.003(2)
C7	0.086(5)	0.062(4)	0.031(3)	0.021(4)	0.026(3)	0.002(3)
C6	0.077(4)	0.068(4)	0.027(3)	0.039(3)	0.002(3)	0.000(2)
C5	0.038(2)	0.048(3)	0.040(3)	0.009(2)	0.005(2)	0.001(3)
OW1	0.0305(11)	0.0511(15)	0.0793(18)	-0.0053(11)	0.0159(11)	-0.0084(13)

**ANNEXE VII.9.c : Distances inter atomiques (Å) du composé (H<sub>2</sub>OD)<sub>0,5</sub>[Y(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]•H<sub>2</sub>O**

<i>Environnement de Y</i>	<i>Groupements oxalate</i>				
Y1 - O6	2.210(19)				
Y1 - O3	2.310(18)	O1 - C1	1.245(24)	O3 - C2	1.248(27)
Y1 - O5	2.332(17)	O2 - C1i	1.294(29)	O4 - C2ii	1.238(24)
Y1 - O1	2.338(19)	C1 - C1i	1.707(21)	C2 - C2ii	1.396(19)
Y1 - O2	2.361(19)				
Y1 - O4	2.449(17)	O5 - C4	1.34(2)		
Y1 - O8	2.423(17)	O6 - C3	1.296(24)		
Y1 - O7	2.533(18)	O7 - C4iii	1.230(25)		
		O8 - C3iii	1.166(18)		
		C3 - C4	1.545(21)		

***Amine***

N1 - C5	1.492(7)
C8 - C8v	1.50(1)
C8 - C7	1.556(10)
C7 - C6	1.510(11)
C6 - C5	1.487(10)

Codes de symétrie : (i) -x, -y, -z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, 0.5-y, -0.5+z;  
(iv) x, 0.5-y, 0.5+z; (v) 2-x, -y, 1-z.

**ANNEXE VIII.1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement.**

<i>Formule</i>	$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Données cristallographiques</i>		
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (no.14)	$P2_1/c$ (no.14)
Paramètres de maille (Å)	a = 9,8249 (2) b = 8,2487 (2) c = 10,1911 (3) $\beta = 99,09$ (1)°	a = 17,4384 (11) b = 8,1717 (5) c = 12,9929 (7) $\beta = 94,66$ (1)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 815,53 (4)	V = 1845,38 (19)
Z	2	4
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	1,397	3,069
F(000)	616	1560
Couleur	Violet	Violet
<i>Collectes d'intensités</i>		
Température (K)	296(2)	296(2)
Equipement	Bruker APEX	Bruker APEX
Radiation Mo(K $\alpha$ ) (Å)	0,71073 Å	0,71073 Å
Scan mode	$\omega$ scans	$\omega$ scans
Domaine angulaire	2,10/38,27	2,34/34,87
Espace réciproque exploré	$-17 \leq h \leq 17$ $-12 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 12$	$-27 \leq h \leq 27$ $-13 \leq k \leq 12$ $-20 \leq l \leq 14$
No. de réflexions mesurées	11345	33785
No. de réflexions indépendantes	3541	6438
Absorption $\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	6,391	8,424
$R(F^2)_{\text{int}}$	0,0295	0,0492
<i>Affinement</i>		
No. de paramètres	135	281
No. de contraintes	0	0
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1,069	1,096
R <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0265	0,0365
wR <sub>2</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0534	0,0800
Max, Min $\Delta\rho$ (e.Å <sup>3</sup> )	0, 826/-0,922	4,841/-1,588

Note:  $R_1 = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma|F_0|$ ;  $wR_2 = [\Sigma_w(F^2_0 - F^2_c)^2 / \Sigma_w(F^2_0)^2]^{1/2}$ ;

$w = 1 / [\sigma^2(F^2_0) + (aP)^2 + bP]$  where  $a$  and  $b$  are refinable parameters and  $P = (F^2_0 + 2F^2_c) / 3$ .

**ANNEXE VIII.2.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

Atome	Site	Occ	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
Nd1	4e	1	0,31555(1)	0,40345(1)	0,06420(1)	0,01409(4)
O1	4e	1	0,44272(16)	0,0233(2)	0,37493(16)	0,0182(3)
O2	4e	1	0,49590(17)	0,1852(2)	0,07063(16)	0,0202(3)
O3	4e	1	0,31356(16)	0,1923(2)	0,23793(18)	0,0225(3)
O4	4e	1	0,62211(18)	0,0048(2)	0,20169(17)	0,0242(4)
O5	4e	1	0,09951(17)	0,4345(3)	0,14751(18)	0,0266(4)
O6	4e	1	0,12169(17)	0,4918(3)	-0,10711(17)	0,0280(4)
O7	4e	1	0,3076(2)	0,7050(3)	0,0688(2)	0,0340(5)
O8	4e	1	0,1944(3)	0,1485(3)	-0,0408(2)	0,0293(4)
C1	4e	1	0,4158(2)	0,1047(3)	0,2688(2)	0,0150(4)
C2	4e	1	0,5216(2)	0,0967(3)	0,1717(2)	0,0168(4)
C3	4e	1	-0,0061(2)	0,4832(3)	0,0736(2)	0,0189(4)
OW1	4e	1	0,1042(2)	-0,0956(2)	0,1286(2)	0,0332(5)

**ANNEXE VIII.2.b : Paramètres de déplacement atomique anisotrope des atomes de  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

Atome	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
Nd1	0,01041(5)	0,01703(6)	0,01494(6)	0,00150(4)	0,00235(3)	0,00214(4)
O1	0,0149(6)	0,0244(8)	0,0151(7)	0,0004(6)	0,0021(5)	0,0042(6)
O2	0,0220(7)	0,0216(8)	0,0185(7)	0,0050(6)	0,0081(6)	0,0052(7)
O3	0,0181(7)	0,0235(9)	0,0274(9)	0,0058(6)	0,0081(6)	0,0083(7)
O4	0,0242(8)	0,0302(10)	0,0186(8)	0,0104(7)	0,0049(6)	0,0015(7)
O5	0,0155(7)	0,0449(12)	0,0196(8)	0,0078(7)	0,0033(6)	0,0082(8)
O6	0,0160(7)	0,0499(13)	0,0194(8)	0,0117(8)	0,0068(6)	0,0089(8)
O7	0,0342(10)	0,0217(10)	0,0522(14)	0,0068(8)	0,0256(10)	0,0117(9)
O8	0,0292(11)	0,0323(11)	0,0252(10)	-0,0040(9)	0,0010(9)	-0,0028(9)
C1	0,0152(8)	0,0152(9)	0,0147(9)	-0,0015(7)	0,0030(6)	-0,0008(8)
C2	0,0187(9)	0,0168(10)	0,0147(9)	0,0016(7)	0,0025(7)	-0,0021(8)
C3	0,0141(8)	0,0276(12)	0,0158(9)	0,0048(8)	0,0046(7)	0,0028(9)
OW1	0,0342(10)	0,0386(12)	0,0283(10)	0,0029(8)	0,0095(8)	-0,0037(9)



**ANNEXE VIII.2.c : Distances inter atomiques (Å) et angles de liaison (°) du composé  
[Nd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>]•2H<sub>2</sub>O**

<i>Environnement de Nd</i>		<i>Groupement oxalates</i>				
Nd1 - O5	2,421(2)		O1 - C1	1,265(3)	O3 - C1 - O1	125,39(21)
Nd1 - O6	2,481(2)		O2 - C2	1,255(3)	O4 - C2 - O2	127,22(21)
Nd1 - O3	2,486(2)	<b>Ox1</b>	O3 - C1	1,237(3)	O3 - C1 - C2	117,60(18)
Nd1 - O7	2,489(2)		O4 - C2	1,244(3)	O1 - C1 - C2	116,99(18)
Nd1 - O4i	2,511(2)		C1 - C2	1,546(3)	O4 - C2 - C1	117,18(18)
Nd1 - O2	2,520(2)				O2 - C2 - C1	115,60(18)
Nd1 - O1ii	2,531(2)					
Nd1 - O1i	2,557(2)		O5 - C3	1,248(3)	O5 - C3 - O6v	126,23(20)
Nd1 - O8	2,566(2)	<b>Ox2</b>	O6 - C3v	1,254(3)	O5 - C3 - C3v	117,25(18)
			C3 - C3v	1,549(3)	O6v - C3 - C3v	116,52(18)

Codes de symétrie : (i) 1-x, 0,5+y, 0,5-z; (ii) x, 0,5-y, -0,5+z; (iii) x, 0,5-y, 0,5+z;  
(iv) 1-x, -0,5+y, 0,5-z; (v) -x, 1-y, -z,

**ANNEXE VIII.3.a : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du composé  $[\text{Nd}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_7(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

Atome	Site	Occ	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>éq</sup> ou <i>U</i> <sub>iso</sub>
Nd1	4e	1	0,13512(1)	0,26016(3)	0,47025(2)	0,00957(5)
Nd2	4e	1	0,31314(1)	0,52997(3)	0,38667(2)	0,00940(5)
Nd3	4e	1	0,48423(1)	0,25988(3)	0,49298(2)	0,00764(5)
O1	4e	1	0,0870(2)	0,3738(5)	0,6307(3)	0,0195(7)
O2	4e	1	-0,0052(2)	0,2068(5)	0,4672(3)	0,0199(7)
O3	4e	1	-0,0993(2)	0,0219(5)	0,4741(4)	0,0257(9)
O4	4e	1	0,0904(2)	0,3693(5)	0,8031(3)	0,0244(9)
O5	4e	1	0,2094(2)	0,3263(5)	0,1391(3)	0,0206(8)
O6	4e	1	0,2359(2)	0,0618(4)	0,4343(3)	0,0169(7)
O7	4e	1	0,2277(2)	0,4779(4)	0,5087(3)	0,0151(6)
O8	4e	1	0,2058(2)	0,3499(4)	0,3099(2)	0,0134(6)
O9	4e	1	0,0695(2)	0,5080(5)	0,3937(4)	0,0281(9)
O10	4e	1	0,3370(2)	0,2333(4)	0,4532(3)	0,0143(6)
O11	4e	1	0,42214(18)	0,5163(4)	0,5215(2)	0,0100(6)
O12	4e	1	0,4213(2)	0,3517(4)	0,3182(3)	0,0146(6)
O13	4e	1	0,5574(2)	0,3187(4)	0,6666(2)	0,0144(6)
O14	4e	1	0,3350(2)	0,8071(4)	0,4589(3)	0,0204(8)
O15	4e	1	0,3015(2)	0,5865(5)	0,1986(3)	0,0189(7)
O16	4e	1	0,1970(3)	0,7283(5)	0,3434(3)	0,0274(9)
O17	4e	1	0,5541(2)	0,1870(5)	0,3386(3)	0,0155(7)
O18	4e	1	0,43240(19)	0,9815(4)	0,4503(3)	0,0137(6)
O19	4e	1	0,4179(2)	0,3242(5)	0,1466(3)	0,0169(7)
C1	4e	1	0,3061(3)	0,0939(5)	0,4445(3)	0,0106(7)
C2	4e	1	0,3608(3)	0,9470(5)	0,4505(3)	0,0113(8)
C3	4e	1	-0,0298(3)	0,0671(6)	0,4840(4)	0,0162(9)
C4	4e	1	0,1821(3)	0,2941(6)	0,2229(3)	0,0110(8)
C5	4e	1	0,1131(3)	0,3282(6)	0,7196(4)	0,0141(8)
C6	4e	1	0,5266(3)	0,2164(6)	0,2484(4)	0,0124(8)
C7	4e	1	0,4479(3)	0,3059(6)	0,2357(3)	0,0120(8)
OW1	4e	1	0,1562(3)	0,7900(6)	0,1400(4)	0,031(1)
OW2	4e	1	0,3281(3)	0,5105(7)	0,7007(4)	0,045(1)

**ANNEXE VIII.3.b : Paramètres de déplacement atomique anisotrope des atomes de  
[Nd<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>]•4H<sub>2</sub>O**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0,00892(10)	0,01131(11)	0,00862(10)	-0,00030(8)	0,00153(7)	0,00136(8)
Nd2	0,00916(10)	0,00887(10)	0,01014(10)	-0,00059(8)	0,00055(7)	-0,00045(8)
Nd3	0,00918(10)	0,00633(9)	0,00750(9)	0,00041(7)	0,00125(7)	-0,00019(7)
O1	0,0200(18)	0,0253(19)	0,0128(15)	0,0081(15)	-0,0007(13)	0,0046(14)
O2	0,0143(17)	0,0138(16)	0,032(2)	-0,0031(13)	0,0062(15)	0,0055(15)
O3	0,0107(16)	0,023(2)	0,043(2)	-0,0027(15)	0,0011(16)	0,0120(18)
O4	0,029(2)	0,033(2)	0,0118(16)	0,0163(18)	0,0046(15)	0,0006(15)
O5	0,0231(19)	0,030(2)	0,0088(14)	-0,0132(16)	0,0037(13)	-0,0034(14)
O6	0,0102(15)	0,0143(16)	0,0267(18)	0,0017(12)	0,0041(13)	-0,0005(14)
O7	0,0158(16)	0,0151(16)	0,0149(15)	-0,0029(13)	0,0053(12)	-0,0036(13)
O8	0,0155(16)	0,0154(15)	0,0091(14)	-0,0053(13)	-0,0001(12)	-0,0018(12)
O9	0,0159(18)	0,021(2)	0,047(3)	0,0057(15)	0,0053(17)	0,0110(18)
O10	0,0153(16)	0,0074(14)	0,0198(16)	-0,0011(12)	-0,0013(13)	-0,0007(12)
O11	0,0110(14)	0,0084(13)	0,0107(13)	0,0000(11)	0,0019(11)	-0,0016(11)
O12	0,0166(16)	0,0178(16)	0,0097(14)	0,0052(13)	0,0022(12)	-0,0015(12)
O13	0,0188(17)	0,0175(16)	0,0075(13)	-0,0065(13)	0,0041(12)	0,0006(12)
O14	0,0219(19)	0,0099(15)	0,030(2)	-0,0009(14)	0,0070(16)	-0,0003(14)
O15	0,0157(17)	0,0261(19)	0,0150(16)	-0,0020(14)	0,0018(13)	0,0023(14)
O16	0,033(2)	0,021(2)	0,027(2)	0,0050(17)	-0,0035(18)	0,0013(16)
O17	0,0169(16)	0,0195(17)	0,0099(14)	0,0060(14)	0,0011(12)	0,0009(13)
O18	0,0080(14)	0,0102(14)	0,0222(16)	0,0025(11)	-0,0022(12)	-0,0038(12)
O19	0,0166(17)	0,0255(19)	0,0086(14)	0,0052(14)	-0,0001(12)	0,0000(13)
C1	0,0111(19)	0,0099(18)	0,0108(17)	0,0004(15)	0,0012(14)	-0,0006(14)
C2	0,015(2)	0,0077(17)	0,0115(18)	0,0009(15)	0,0005(15)	-0,0010(14)
C3	0,013(2)	0,018(2)	0,018(2)	-0,0001(17)	0,0036(17)	0,0059(17)
C4	0,0124(19)	0,0113(18)	0,0092(17)	-0,0006(15)	0,0010(15)	-0,0031(14)
C5	0,014(2)	0,017(2)	0,0111(18)	0,0040(17)	0,0003(16)	0,0032(16)
C6	0,0125(19)	0,0117(19)	0,0130(19)	0,0017(15)	0,0011(15)	-0,0004(15)
C7	0,015(2)	0,0102(18)	0,0115(18)	0,0010(15)	0,0032(15)	0,0019(15)
OW1	0,029(2)	0,026(2)	0,036(2)	-0,0062(18)	-0,0099(19)	0,0028(18)
OW2	0,040(3)	0,059(4)	0,037(3)	-0,007(3)	-0,001(2)	0,001(2)

**ANNEXE VIII.3.c : Distances inter atomiques (Å) et angles de liaison (°) du composé  
[Nd<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>]•4H<sub>2</sub>O**

***Environnement de Nd***

Nd1 - O7	2,427(3)	Nd2 - O7	2,302(4)	Nd3 - O11	2,401(3)
Nd1 - O6	2,463(4)	Nd2 - O14	2,469(3)	Nd3 - O11iv	2,469(3)
Nd1 - O4i	2,484(4)	Nd2 - O15	2,479(4)	Nd3 - O19iii	2,484(4)
Nd1 - O2	2,483(4)	Nd2 - O11	2,481(4)	Nd3 - O18v	2,494(3)
Nd1 - O1	2,489(4)	Nd2 - O8	2,522(4)	Nd3 - O17	2,502(4)
Nd1 - O9	2,493(4)	Nd2 - O10	2,596(3)	Nd3 - O18iv	2,525(3)
Nd1 - O3ii	2,510(4)	Nd2 - O12	2,597(4)	Nd3 - O13	2,546(4)
Nd1 - O5iii	2,555(4)	Nd2 - O16	2,619(5)	Nd3 - O12	2,553(4)
Nd1 - O8	2,610(4)	Nd2 - O13iv	2,713(4)	Nd3 - O10	2,587(4)

***Groupement oxalates***

<b>Ox1</b>	O6 - C1	1,248(6)	O6 - C1 - O10	127,40(44)
	O10 - C1	1,261(5)	O14 - C2 - O18	124,45(43)
	O14 - C2	1,237(5)	O6 - C1 - C2v	116,24(43)
	O18 - C2	1,280(6)	O10 - C1 - C2v	116,33(36)
	C1 - C2v	1,531(6)	O14 - C2 - C1vi	119,97(37)
			O18 - C2 - C1vi	115,52(43)
<b>Ox2</b>	O2 - C3	1,245(6)	O2 - C3 - O3	126,26(48)
	O3 - C3	1,264(6)	O2 - C3 - C3ii	117,67(44)
	C3 - C3ii	1,544(7)	O3 - C3 - C3ii	116,02(45)
<b>Ox3</b>	O1 - C5	1,263(6)	O5 - C4 - O8	125,85(38)
	O4 - C5	1,231(7)	O4 - C5 - O1	127,42(50)
	O5 - C4	1,251(6)	O5 - C4 - C5i	117,22(42)
	O8 - C4	1,257(5)	O8 - C4 - C5i	116,93(40)
	C4 - C5i	1,562(7)	O4 - C5 - C4iii	116,90(43)
			O1 - C5 - C4iii	115,69(42)
<b>Ox4</b>	O12 - C7	1,259(6)	O17 - C6 - O13i	125,97(47)
	O13 - C6iii	1,262(6)	O19 - C7 - O12	127,04(41)
	O17 - C6	1,253(6)	O17 - C6 - C7	117,24(43)
	O19 - C7	1,240(6)	O13i - C6 - C7	116,79(43)
	C6 - C7	1,552(7)	O19 - C7 - C6	117,28(41)
			O12 - C7 - C6	115,68(42)

Codes de symétrie : (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ ;  
(iv)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (v)  $x, -1+y, z$ ; (vi)  $x, 1+y, z$ .

---

## **ANNEXE : Techniques de caractérisation**

Les déterminations structurales ont été réalisées en utilisant les résultats de la diffraction des rayons X sur monocristal. Ensuite, certaines phases pures ont pu être caractérisées par des méthodes thermiques, au moyen d'ATD-ATG ou de diffraction X en température, et par des méthodes de spectroscopie infrarouge ou Raman et par microscopie électronique à balayage.

### **Diffraction des rayons X sur monocristal**

Les structures des composés ont été déterminés par diffraction X sur monocristal, en utilisant des cristaux de formes géométriques simple et de taille suffisante. Au préalable, les cristaux sont triés à l'aide d'un microscope optique et testé pour vérifier leur cristallinité et l'absence de macles. Une taille suffisante est nécessaire pour obtenir de bonnes intensités de diffraction et leur forme géométrique simple (plaquettes) permet d'indexer leur faces et obtenir une bonne correction d'absorption.

Nous avons utilisé deux diffractomètres : un diffractomètre BRUKER SMART 3 cercles, équipé d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) 1K et un diffractomètre BRUKER X8 4 cercles, équipé d'un détecteur APEX2. Les deux diffractomètre sont équipés d'un tube à rayons X au molybdène ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) d'une puissance de fonctionnement de 1.5 kW (50KV – 30 mA).

Le cristal est collé à l'extrémité d'une fine tige de verre fixée sur une tête goniométrique (figure **A.2**) qui permet de tourner le cristal dans toutes les orientations, selon trois ou quatre axes successifs (SMART ou X8), tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X. Le diffractomètre SMART est équipé d'un système de refroidissement permettant de faire des collectes sous courant d'azote. Ce dernier est utilisé principalement lorsque les cristaux sont instables à température ambiante, ou pour diminuer l'agitation thermique des atomes légers dans des composés contenant des molécules organiques. Ce dispositif permet aussi de mettre en évidence des transitions structurales à basses températures.



**Figure A.2 : Tête goniométrique de diffractomètre sur monocristal.**

La détermination structurale d'un cristal consiste à trouver la distribution de la densité électronique autour des atomes, c'est-à-dire la position des atomes dans une maille, à partir des données de la diffraction des rayons X. L'acquisition des données est réalisée à l'aide d'un des deux diffractomètres cités précédemment. Les intensités diffractées par les plans atomiques sont mesurées pour toutes les familles (h, k, l) de la sphère d'Ewald dépendant de la symétrie du système cristallin. Pour chaque plan (hkl) en position de diffraction, la condition de Bragg est satisfaite :

$$\lambda_{\text{Mo}} = 2 d_{\text{hkl}} \sin\theta$$

On procède ensuite à la détermination de la structure.

Le rayonnement diffracté est caractérisé par son amplitude qui est une grandeur vectorielle :  $\vec{F}_{\text{hkl}}$ . La relation entre le module  $F_{\text{hkl}}$  appelé facteur de structure et les positions atomiques est donnée par l'équation :

$$F_{\text{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Avec

N = nombre d'atomes dans la maille.

$f_j$  = facteur de diffusion de l'atome j.

$x_j, y_j$  et  $z_j$  = coordonnées de l'atome j.

La densité électronique au point (x, y, z) est proportionnelle à la transformée de Fourier du facteur de structure. Elle s'écrit sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(\text{xyz}) = \frac{1}{v_0} \sum_h \sum_k \sum_l F(\text{hkl}) \exp[-2\pi i(\text{xh} + \text{yk} + \text{zl})]$$

Les positions atomiques correspondent aux maximums de densité. Les mesures expérimentales donnent accès à l'intensité diffractée qui est proportionnelle au carré du facteur de structure.

$$I_{hkl} \approx k |F_{hkl}|^2$$

Dans le cas du diffractomètre SMART, les intensités sont collectées à partir d'un jeu de 3\*600 photos, alors que le X8 détermine une stratégie, à partir de paramètres de maille et du groupe de Laue, déterminés lors d'un test, afin de compléter au mieux le jeu de données.

Dans tous les cas, les intensités sont extraites et corrigées du facteur L.P. (Lorentz-Polarisation) grâce au programme SaintPlus, version 6.22 [BRU-01] sur le SMART ou version 7.12 [BRU-04] sur le X8.

Un certains nombres de programmes rassemblés dans un package appelée SHELXTL [SHE-98] nous a permis de résoudre et d'affiner les structures. Les corrections d'absorption sont appliquées grâce au programme SADABS [SHE-01]. Le groupe d'espace est déterminé par les règles d'extinction et confirmé par la résolution de la structure. Cette dernière est effectuée dans un premier temps par les méthodes directes (programme SHELXS) qui permettent de trouver les atomes les plus lourds et est ensuite affinée par la méthode des moindres carrés (programme SHELXL), qui consiste à réduire l'écart entre les valeurs des facteurs de structure observées (mesurées) et les valeurs calculées (à partir des positions atomiques). Les atomes légers sont déterminés en effectuant des Fourier différence successives. La progression de l'affinement est contrôlée par le coefficient de reliabilité, qui représente l'erreur relative moyenne des facteurs de structure.

$$R_1 = \frac{\sum |F_{calc}| - |F_{obs}|}{\sum |F_{obs}|}$$

Avec

$F_{calc}$  = facteur de structure calculé

$F_{obs}$  = facteur de structure observé

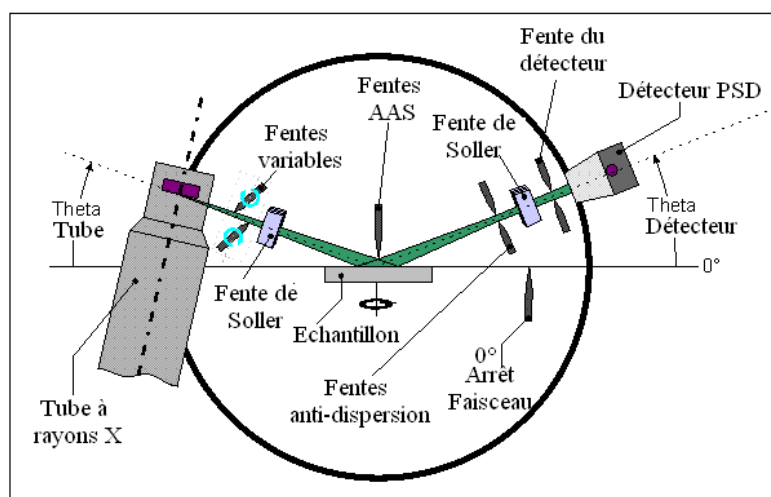
Ce coefficient permet de juger de la qualité de l'affinement, il doit être le plus bas possible.

## Diffraction des rayons X sur poudre

Les phases sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre Huber. Cet appareil permet d'obtenir un diffractogramme par transmission très rapidement, de l'ordre d'une quinzaine de minutes. La longueur d'onde est celle du cuivre  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Afin d'obtenir un diagramme mieux résolu, dans le but d'affiner les paramètres de maille et dans certains cas la structure cristalline, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE avec un montage  $\theta/\theta$  (Figure A.3), muni d'un détecteur à dispersion d'énergie. Dans cette configuration le porte échantillon est fixe alors que le tube des RX et le détecteur sont mobiles, chacun se déplaçant d'un angle  $\theta$  autour de l'échantillon. L'avantage de ce montage est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'autres dispositifs expérimentaux autour du porte échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.

L'ensemble de logiciels DIFFRAC<sup>plus</sup> contient le programme EVA qui permet l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2008) est la *Powder diffraction file* (PDF) de l'ICDD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans d'une préparation.



**Figure A.3 : Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage  $\theta/\theta$ .**



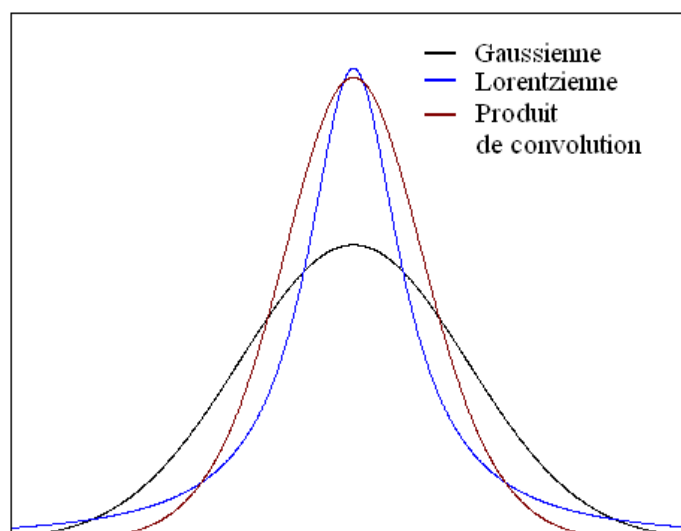
## Pattern matching

Pour affiner les paramètres de maille à partir du diagramme de diffraction X sur poudre, nous avons utilisé l'option "Pattern matching" du programme Fullprof [ROD-00], en prenant comme valeurs de départ, celles déterminées lors de l'étude par diffraction sur monocristal.

L'option "Pattern matching" consiste à ajuster le profil du diffractogramme par contrainte de la maille. En effet, le profil est analysé sans faire appel à un modèle structural, seuls sont introduits les paramètres de maille et les paramètres de profil.

L'objectif est de déterminer la fonction de profil correspondant au mieux au profil des intensités expérimentales [YOU-82] en déterminant les paramètres qui décrivent au mieux l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies. L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Caglioti *et al* [CAG-58]:  $H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$ , où H représente la largeur à mi-hauteur d'une raie située à  $2\theta$ .

On décrit le profil d'une raie par un mélange des fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont montrées sur la figure A.4. La fonction de profil la mieux adaptée dans notre cas, est la Pseudo-Voigt, elle représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne [WER-74], soit :  $\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H)$ , où  $\eta$  indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.



*Figure A.4 : Profils des courbes gaussienne, lorentzienne et pseudo-voigt.*

Il est aussi nécessaire de corriger les erreurs systématiques tel que le décalage d'origine, l'asymétrie, d'affiner les paramètres de maille, d'ajuster l'intensité des réflexions et enfin de vérifier la symétrie proposée.

La procédure d'affinement minimise, par la méthode des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2$$

où  $w_i = 1/\sigma_i^2$  est la pondération affectée à l'observable  $y_{obs_i}$  (nombre de coups observés au pas  $i$ ) dont  $\sigma_i$  est l'écart type.

Différents facteurs d'accord permettent de juger de la qualité de l'affinement:

- le résidu de profil pondéré:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

- le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

- le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

Pour que l'affinement soit considéré comme "bon", il faut que  $\chi^2$  tende vers 1:

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) = \frac{M}{N - P + C}$$

où  $N-P+C$  est le nombre de degrés de liberté,  $N$ ,  $P$  et  $C$  étant respectivement le nombre d'observations indépendantes, le nombre de paramètres ajustés et  $C$  le nombre de contraintes entre ces paramètres. Enfin  $M$  est la fonction à minimiser.

---

## **Diffraction des rayons X Haute Température sur poudre**

L'analyse par diffraction X haute température peut être réalisée jusqu'à une température de 1100°C sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D. (Position Sensitive Detector) de type Vântec 1. Cette méthode est complémentaire des méthodes d'analyse thermique. Elle permet de visualiser les changements de phases et consiste à balayer une gamme de température en enregistrant successivement les diffractogrammes correspondants.

## **Analyse spectroscopique**

La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont deux méthodes d'analyses vibrationnelles complémentaires. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

### **a) Spectroscopie RAMAN**

Un faisceau issu d'un laser krypton continu est focalisé sur l'échantillon en un point lumineux très petit, la puissance reçue par l'échantillon est de 2 à 3 mW focalisé sur quelques microns carrés ce qui augmente considérablement la densité de puissance et donc l'intensité diffusée par ce petit volume. Une lame séparatrice permet de diriger le faisceau vers le monochromateur et le spectrographe, tous deux munis de réseaux holographiques à 1800 traits/mm. Après dispersion par les réseaux, le pinceau de lumière est collecté par une barrette multi canal CCD refroidi à la température de l'azote liquide. L'enregistrement du spectre étant réalisé par rapport à une référence, ici le silicium, la raie principale se situant à 522,6  $\text{cm}^{-1}$  ( $I=2000$ ). Une première acquisition rapide est réalisée pour voir l'allure du spectre puis on effectue des acquisitions en zones spectrales.

### **b) Spectroscopie Infra Rouge**

L'analyse s'est faite à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) Vector 22 (Bruker) sur la gamme spectrale 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure, à la fois, les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités absorbées. Des pastilles de KBr ont été préparées : 1 mg d'échantillon dans 125 mg de KBr.

### **ATD-ATG : (Analyse Thermique Différentielle- Analyse thermo gravimétrique)**

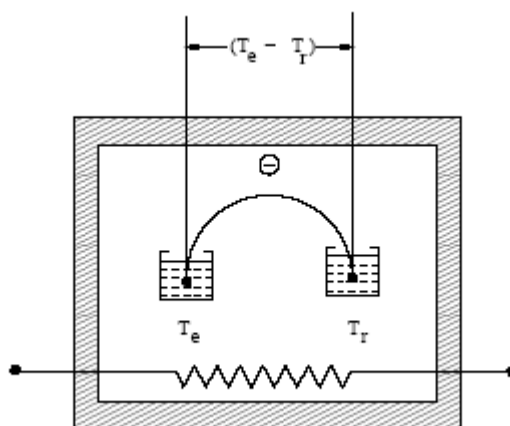
Afin d'étudier les transformations et décompositions des phases étudiées, nous avons utilisé un analyseur thermique différentiel couplé à une thermogravimétrie Setaram TGA.

L'appareillage permet de travailler jusqu'à 1400 °C sous mélange gazeux et débit ajustable.

Nous avons utilisé l'air reconstitué et l'argon à des débits de 5L/h.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour déterminer les températures correspondantes aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon ( $T_e$ ) et une référence ( $T_r$ ) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure A.5). D'une manière générale, les transitions de phase et la déshydratation se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATD est associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que la perte de molécules d'eau) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz comme un apport d'oxygène au cours d'une oxydation.



*Figure A.5 : Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).*

### **Spectrométrie de masse**

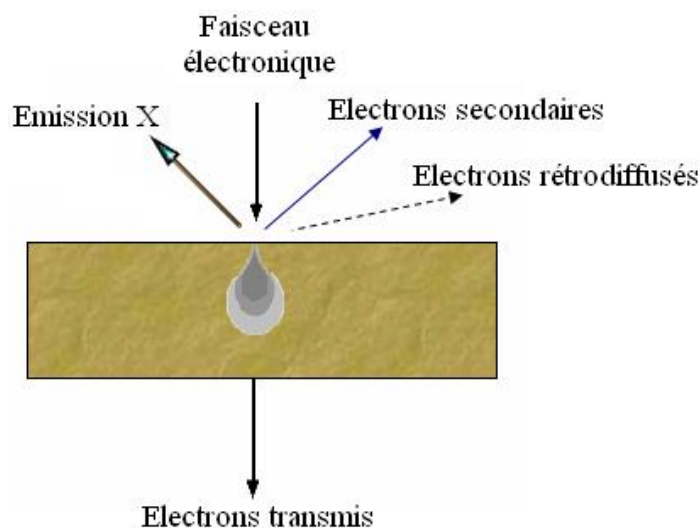
L'équipement dont dispose le laboratoire est un appareillage mobile Pfeiffer type OMNISTAR™. Dans notre cas cette technique est couplée à l'ATD-ATG. La spectrométrie

de masse nous permet d'identifier et de suivre les espèces formées durant la décomposition thermique. Le composé introduit est ionisé par un bombardement électronique, l'ion ainsi obtenu permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle se fait selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

### Analyse par microscopie électronique

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction électrons-matière. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (figure A.6).



**Figure A.6 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.**

Le microscope JEOL JSM 5300 utilisé permet la détection des d'électrons secondaires, des d'électrons rétro diffusés (figure A.7) et il est équipé d'un système de microanalyse X type

---

IMIX-PGT (system of Princeton Gamma Technology). Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

### **Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

### **Les électrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

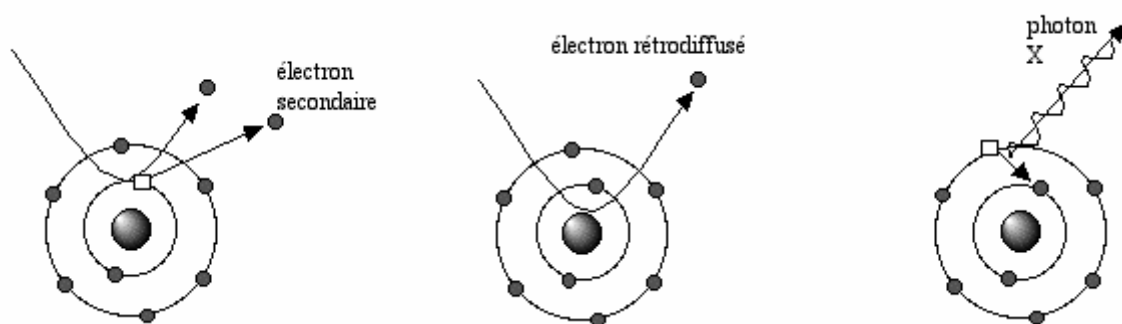
Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

### **Les Rayons X (ou photons X)**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.



*Figure A.7: Emissions détectées par le microscope électronique à balayage munit d'E.D.S.*

### Calcul des valences de liaisons

Le calcul des valences de liaisons est basé sur les travaux de Brese [BRE-91].

Si l'on considère  $i$  un cation et  $j$  un anion, la somme des valences de liaison pour un atome  $i$  est égale à :

$$V_i = \sum_j v_{ij}$$

Pour chaque liaison, la valence est calculée à partir de la formule suivante :

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right]$$

Où  $d_{ij}$  correspond à la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$ .

$R_{ij}$  et  $b$  sont des constantes issues des tables.

De manière générale,  $b$  vaut  $0,37\text{\AA}$ . Par contre, Burns [BUR-97] a démontré que dans le cas de l'uranium sous forme uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) avec un degré d'oxydation  $\text{U}^{6+}$ ,  $R_{ij} = 2,051\text{\AA}$  et  $b = 0,519\text{\AA}$ .







## RESUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

La cristallographie des composés à base de lanthanide s'est révélée très importante et notamment dans le domaine des matériaux du nucléaire. Les lanthanides sont non seulement des produits de fission importants mais sont de bons simulants des actinides (III).

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude des vanadates d'uranyle et de lanthanide. Par voie solide, un seul composé a pu être obtenu. Sa structure est bâtie sur des feuillets simples uranophane  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$  et des feuillets doubles  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_7)_2]^+$ , particulièrement originaux, formés par deux feuillets se déduisant des feuillets uranophane par remplacement d'un atome d'uranium sur deux par le lanthane. Par synthèse hydrothermale, les phases  $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ont été obtenues et leur structure est basée sur l'empilement de couches de type carnotite  $\infty^2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$  liées entre elles par la terre rare.

La seconde partie est l'étude du système amine – lanthanide – oxalate. Les oxalates de diamines et de lanthanide obtenus par croissance cristalline par diffusion dans un gel appartiennent à la série d'oxalates appelée "quadratique", leur structure est basée sur un enchaînement bi-dimensionnel de polyèdres  $\text{LnO}_8(\text{H}_2\text{O})$  reliés par des ions oxalates et formant des cycles "carrés". Par synthèse hydrothermale, deux arrangements structuraux, de même formule générale  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sont obtenus : bi-dimensionnel mais contrairement au cas précédent, l'enchaînement est fortement déformé et tri-dimensionnel. Enfin, l'utilisation de monoamines toujours en conditions hydrothermales permet d'obtenir des oxalates de néodyme sans amines.

## ENGLISH SUMMARY OF THE THESIS

Lanthanide-based compounds play an important role in various properties (optical, magnetic ...) but also in the field of nuclear materials (matrices for packing of actinides, fission products, actinide (III) simulating...).

The first part of this work is devoted to the study of uranyl-vanadate and lanthanide. By solid reaction, only one compound could be obtained. Its structure is built on simple sheets uranophane  $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]^-$  and double layers  $\infty^2[\text{La}(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_7)_2]^+$ , particularly original, by replacement of half the uranium atoms by lanthanum atom. By hydrothermal synthesis, the phase  $\text{TR}(\text{VUO}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  were obtained, their structure is based from the stacking of carnotite type layers  $\infty^2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$  linked together by the rare earth.

The second part concerns the study of the system amine-lanthanide-oxalate. Oxalates diamines and lanthanide obtained by crystal growth in a gel belongs to the series of oxalates named "quadratic", their structure is based on sequence two-dimensional of polyhedra  $\text{LnO}_8(\text{H}_2\text{O})$  linked by oxalate ions and forming "square" rings. By hydrothermal synthesis, two compounds of the same general formula  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_3)_2)_{0,5}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  but with different structural arrangements, two-dimensional and three-dimensional are obtained. Finally, using monoamine still under hydrothermal conditions, original neodymium oxalates and hydroxy-oxalates without amine were obtained.