THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3ème CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

René DELOBEL

Licencié ès-Sciences Assistant à l' E.N.S.C.L.

ETUDE STRUCTURALE DES HYDRATES

DES SULFATES D'URANYLE ET D'URANIUM IV.

soutenue le 15 juillet 1970 devant la Commission d'examen.

MM, G. TRIDOT

Président

J.M. LEROY

Examinateur

P. BARCHEWITZ Membre invité

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H.LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOUT, BROCHART, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P.GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre

M. BEAUFILS Jean-Pierre

M. BECART Maurice

M. BLOCH Vincent

M. BONNEMAN Pierre

M. BONTE Antoine

M. BOUGHON Pierre

M. BOURIQUET Robert

M. CORSIN Pierre

M. DECUYPER Marcel

M. DEDECKER Paul

M. le Doyen DEFRETIN René

M. DEHORS

M. DELATTRE Charles

M. DURCHON Maurice

M. FOURET René

M. GABILLARD Robert

M. GLACET Charles

M. GONTIER Gérard

M. HEUBEL Joseph

M. LIEBAERT

M. MONTREUIL Jean

M. MORIAMEZ Michel

M. MARTINOT LAGARDE

M. PEREZ Jean-Pierre

M. PHAM MAU QUAN

M. POUZET Pierre

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène

M. TILLIEU Jacques

M. TRIDOT Gabriel

M. VIDAL Pierre

M. VIVIER Emile
M. WATERLOT Gérard

M. WERTHEIMER Raymond

Astronomie et Calcul Numérique

Chimie Générale

I.U.T. Lille

Psychophysiologie

Chimie Industrielle

Géologie Appliquée

Mathématiques

Biologie Végétale

Paléobotanique

Mathématiques

Mathématiques

Directeur du laboratoire de Biologie

Maritime de Wimereux

Automatique

Géologie Générale

Biologie Animale

Physique

Electronique

Chimie Organique

Mécanique des Fluides

Chimie Minérale

I.U.T. Lille

Chimie Biologique

I.U.T. Valenciennes

Mécanique des Fluides

Physique

Mathématiques

I.U.T. Lille

Mathématiques

Physique

Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.

Automatique

Biologie Animale

Géologie et Minéralogie

Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean

M. LUCQUIN Michel

M. LEBRUN André

M. PARREAU Michel

M. SAVARD Jean

M. SCHALLER François

M. SCHILTZ René

Mathématiques Chimie Physiques

Chimie Physique C.U.E.E.P.

Mathématiques

Chimie Générale

Biologie Animale

Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean

M. BODART Marcel

M. BOUISSET Simon

M. CELET Paul

M. CONSTANT Eugène

M. DELHAYE Michel

M. DERCOURT Jean-Michel

M. DEVRAINNE Pierre

M. GUILLAUME Jean

Mme LENOBLE Jacqueline

M. LINDER Robert

Melle MAROUET Simone

M. MONTARIOL Frédéric

M. PROUVOST Jean

M. VAILLANT Jean

Physique

Biologie Végétale Physiologie Animale

Géologie Générale

Electronique

Chimie Physique et Minérale ler Cycle

Géologie et Minéralogie

Chimie Minérale

Biologie Végétale

Physique

Biologie Végétale

Mathématiques

Chimie Minérale Appliquée Géologie et Minéralogie

Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de Fonctions)

M. ABBAR

M. AUBIN Thierry

M. BEGHIN Paul

M. BILLARD Jean

M. BKOUCHE Rudolphe

M. BOILLET Pierre

M. BOILLY Bénoni

M. BONNOT Ernest

M. BRIDOUX Michel

M. CAPURON Alfred

M. CARREZ Christian

M. CHOQUET Marcel

M. CORTOIS Jean

M. COULON Jean-Paul

Mme DRAN Raymonde

M. GOUDMAND Pierre M. GRUSON Laurent

M. GUILBAULT Pierre

M. HERMAN Maurice

M. HUARD de la MARRE Pierre

M. JOLY

Melle KOSMANN Yvette

M. LABLACHE COMBIER Alain

M. LACOSTE Louis

I.U.T. Amiens

Mathématiques Pures

Mécanique des Fluides

Physique

Mathématiques

Physique

Biologie Animale

Biologie Végétale

I.U.T. Béthune

Biologie Animale

Calcul Numérique

I.U.T. Lille

Physique

Electrotechnique

Chimie Organique

Chimie Physique

Mathématiques

Physiologie Animale

Physique

Calcul Numérique

Biologie Animale

Mathématiques

Chimie Générale

Biologie Végétale

M. LANDAIS Jean

M. LAURENT François

M. LEHMANN Daniel

Mme LEHMANN Josiane

M. LEROY Jean-Marie

M. LEROY Yves

M. LOUAGE Francis

M. LOUCHEUX Claude

M. MAES Serge

M. MAIZIERES Christian

M. MESSELYN Jean

M. MIGEON Michel

M. MONSIGNY Michel

M. MONTEL Marc

M. MONTUELLE Bernard

Mme MORIAMEZ BOULLET Claude

M. NICOLE Jacques

M. PANET Marius

M. PAQUET Jacques

M. PARSY Fernand

M. PONSOLLE

M. POVY Jean-Claude

M. RACZY

M. ROOS Philippe

M. ROY Jean-Claude

M. SAADA Georges

M. SALMER Georges

M. SMET Pierre

M. SEGUIER Guy

M. THOMAS Daniel

M. WATERLOT Michel

Mme ZINN JUSTIN Nicole

Chimie Organique

Automatique

Mathématiques

Mathématiques

E.N.S.C.L.

I.U.T. Lille

Sciences Appliquées

Chimie Physique

Physique

Automatique

Physique

Sciences Appliquées

Chimie Biologique

Physique

I.U.T. Lille

I.U.T. Valenciennes

E.N.S.C.L.

Electrotechnique

Sciences Appliquées

Mécanique des Fluides

C.S.U. Valenciennes

Sciences Appliquées

Radioélectricité

I.U.T. Lille

Psychophysiologie

Physique

Electronique

Physique

I.U.T. Béthune

C.S.U. Valenciennes

Géologie Générale

Mathématiques

A mon Maître

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A Monsieur le Professeur LEROY

Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L.

Témoignage de ma respectueuse gratitude

A mes Parents

A ma Femme

Témoignage d'affection

Les travaux qui font l'objet du présent mémoire ont été effectués sous la direction de Monsieur le Professeur J.M. LEROY au Laboratoire de Catalyse et Physico Chimie des Solides du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L. dirigé par Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Nous remercions notre Maître, Monsieur le Professeur G. TRIDOT de nous avoir accueilli dans ses Laboratoires et de nous avoir fait nommer Assistant. Ses conseils éclairés et sa bienveillante direction nous ont constamment aidé et encouragé. Qu'il veuille bien trouver ici la preuve de notre immense gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur P. BARCHEWITZ, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous voudrions exprimer à Monsieur le Professeur J.M. LEROY, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L., notre profonde et respectueuse gratitude pour la bienveillante sollicitude dont il nous a constamment entouré et pour les conseils qu'il n'a cessé de prodiguer. Nous le prions de recevoir l'hommage de notre très vive reconnaissance.

Mademoiselle OLIVIER, Messieurs GASPARD et BENOIT ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous les en remercions bien vivement.

Que tous nos camarades et le personnel du laboratoire soient ici assurés du plaisir que nous avons eu de travailler parmi eux.

La mise en évidence par J.M. LEROY (1) de deux séries d'hydrates du sulfate d'uranyle, phénomène unique à notre connaissance, nous a incité à entreprendre un examen approfondi des hydrates des sulfates d'uranium IV et VI.

L'étude structurale suggère naturellement l'appel à la diffraction X, technique actuellement la plus efficace pour la détermination de structure. Néanmoins, dès l'instant où la molécule contient à la fois des atomes d'hydrogène et d'uranium, les résultats obtenus sont incomplets car les atomes légers diffractent mal le rayonnement X.

Parmi les autres techniques à notre disposition, la spectroscopie infra rouge semble la plus indiquée. Cette méthode ne permettra pas de placer les atomes à l'intérieur de la maille mais, par contre, elle nous conduira à mettre en évidence les groupements atomiques présents à l'intérieur d'une molécule, les interactions entre ces divers groupements...donc d'ébaucher un édifice cristallin.

L'étude infra rouge sera effectuée à la fois sur les hydrates et les deutérohydrates. Les fréquences de vibration d'un groupement donné étant fonction de la masse des atomes,il est ainsi possible de caractériser les bandes dues aux molécules d'eau.

L'absence de données cristallographiques sur les sels du sulfate d'uranyle nous a conduit à adopter la méthode des vibrations séparées. Par contre, pour le sulfate uraneux tétrahydraté nous avons effectué l'analyse en groupe facteur ce qui a permis un dénombrement complet des modes de vibration dans le cristal.

Les résultats et les techniques de nos expériences sont rassemblés dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE DES HYDRATES DU SULFATE D'URANYLE.

- Préparation
- Etude thermogravimétrique
- Etude infra rouge des hydrates et deutérohydrates
- Etude cristallographique de ${\rm UO_2SO_4}$, 4 ${\rm H_2O}$.

CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE DES HYDRATES DU SULFATE URANEUX.

- Mise au point de la préparation
- Etude thermogravimétrique
- Etude infra rouge du sulfate uraneux tétrahydraté : analyse en groupe-facteur, dénombrement des modes de vibration.
- Etude infra rouge du monohydrate et du sulfate uraneux anhydre.

RESUME ET CONCLUSIONS.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ЕТ

METHODES ANALYTIQUES

La thermogravimétrie est l'une de nos techniques expérimentales de base car les hydrates intermédiaires sont obtenus par trempe des échantillons correspondant aux paliers des courbes thermopondérales.

La composition des produits isolés est contrôlée par l'analyse chimique, l'examen radiocristallographique permet de caractériser les phases.

La spectrophotométrie dans l'infra rouge constitue notre méthode fondamentale pour l'étude structurale.

L'obtention de certains hydrates sous forme monocristalline nous a permis une étude cristallographique plus poussée et a nécessité l'emploi des chambres de Laue et de Weissenberg.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

L'étude des déshydratations est effectuée à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. 59. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- les creusets, larges et cylindriques, permettent d'utiliser des quantités importantes de produit sur une faible épaisseur.
- la substance est broyée au mortier d'agate afin d'obtenir un état de division important.
- un chauffage relativement lent permet d'approcher des conditions d'équilibre et d 9 obtenir ainsi une meilleure définition du phénomène. Nous avons adopté une vitesse de chauffe de 80° /heure.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Cette technique si simple en apparence se heurte à plusieurs difficultés. Un chauffage trop rapide donne un pic bien net mais décalé vers les températures élevées, par contre un programme trop lent conduit à une courbe écrasée et les phénomènes sont pratiquement invisibles. Un compromis est donc nécessaire.

Les différences entre les propriétés thermiques de la substance à analyser et du produit de référence inerte provoquent une dérive de la ligne de base. Pour atténuer ce phénomène il est nécessaire de prendre les masses de substance dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques.

La cellule de mesure, construite au Laboratoire, est réalisée à l'aide de couples en fil A.T.E./B.T.E., 5/10 mm des Aciéries d'Imphy qui possèdent une réponse pratiquement linéaire et surtout une grande sensibilité.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 SIEMENS.

Méthode Debye-Scherrer.

Nous l'avons surtout utilisée comme moyen d'identification rapide des phases. L'échantillon finement broyé au mortier d'agate est placé sur un support entre 2 bandes de ruban adhésif.

Les diagrammes ont été obtenus à l'aide d'une chambre du type GUINIER (Chambre Nonius) équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la raie $K \alpha_1 \quad \text{du cuivre} \qquad \lambda = 1,5405 \text{ Å}.$

Les spectres Debye-Scherrer sont indexés lorsque la détermination des paramètres a pu être effectuée sur un monocristal. La méthode est utilisée comme un moyen de vérification.

Méthode de Laue en retour.

Elle conduit à l'orientation du monocristal sélectionné suivant un axe fondamental du réseau.

Méthode du cristal tournant.

Elle permet la détermination de la période de répétition le long d'un axe fondamental du réseau.

Méthode de Weissenberg.

Elle permet l'exploration des diverses sections du réseau réciproque perpendiculaire à l'axe choisi pour la rotation.

ANALYSE SPECTROPHOTOMETRIQUE DANS L'INFRA ROUGE.

Appareillage.

Nous avons utilisé les spectrophotomètres à double faisceau BECKMAN I R 8 à réseau explorant la région de 7 à 15 μ et PERKIN-ELMER 21 à prisme CsBr explorant la région 15 - 30 μ .

Echantillonnage.

Il existe trois possibilités pour l'étude infra rouge par absorption des échantillons solides : le pastillage avec KBr ou CsBr, l'émulsion dans l'huile de paraffine ou le fluoroluble et la mise en solution dans un solvant adéquat . La difficulté de trouver un solvant qui n'absorbe pas dans les mêmes régions que celles du sel à étudier, ne nous a pas permis de retenir cette technique. Les deux premières méthodes énoncées précédemment ont donc été retenues. Il nous a d'ailleurs semble impératif de les utiliser simultanément, n'excluant pas à priori une réaction entre KBr et les sels d'uranyle. L'expérience nous a d'ailleurs confirmé qu'une telle réaction intervenait au bout d'un temps cependant relativement long.

Pastillage dans KBr.

Cette technique consiste à compresser, sous quelques $250~\rm kg~par~m^2$, un mélange intime et finement divisé de KBr (environ $300~\rm mg$) et du composé à étudier (environ $3~\rm a~5~mg$).

Emulsion dans le "nujol".

Les produits à étudier sont mis en suspension dans une huile de paraffine très pure "Nujol" puis placés entre 2 lames monocristallines de chlorure de sodium. Cette technique présente 2 avantages : d'une part l'échantillon se trouve en couche très fine et très régulière, d'autre part il est protégé de l'humidité atmosphérique.

METHODES ANALYTIQUES

DOSAGE DE L'URANIUM.

L'uranium apparaissant sous forme de sulfate, la méthode de choix est la transformation du composé à analyser en oxyde U308. Il est cependant nécessaire d'effectuer la calcination à l'air en 2 étapes, d'abord à 1000°C puis à 850°C jusqu'à poids constant.

DOSAGE DU SOUFRE.

Le soufre, présent sous forme sulfate, est dosé par précipitation à chaud des ions sulfuriques à l'état de sulfate de baryum. La réaction est effectuée en milieu chlorhydrique, par une solution de chlorure de baryum à 5 %. Après un léger chauffage pendant une douzaine d'heures, le précipité est filtré, lavé à l'eau bouillante puis calciné à 800°C.

C H A P I T R E I I

ETUDE DES HYDRATES

Les résultats contradictoires, relevés dans la littérature avaient conduit J.M. LEROY (1) à mener un examen approfondi des hydrates du sulfate d'uranyle.

Cette étude a révélé l'existence de deux séries d'hydrates bien caractérisés :

Série A UO_2SO_4 , 4 $H_2O \rightarrow UO_2SO_2$, 3 H_2O , A $\rightarrow UO_2SO_4$, 1 H_2O , A $\rightarrow UO_2SO_4$ Série B : 2 UO_2SO_4 , 7 $H_2O \rightarrow UO_2SO_4$, 3 H_2O , B $\rightarrow UO_2SO_4$, 1 H_2O , B $\rightarrow UO_2SO_4$

Le seul sel commun est le sulfate anhydre. La préparation, sans précautions, du sulfate d'uranyle, conduit à un mélange des deux séries et explique les nombreux degrés d'hydratation signalés dans les travaux antérieurs.

Seul le trihydrate a fait l'objet d'études cristallographiques, d'après SCHULTZ-SELLACK (2), STARITZKY et TRUITT (3), GORDON et DENISOV (4), il cristallise dans le système monoclinique, TRAILL (5) lui attribue une structure orthorhombique.

L'existence de deux séries d'hydrates, phénomène unique à notre connaissance, nous a incité à entreprendre une étude structurale au moyen des techniques RX et IR.

PREPARATION

PREPARATION DES HYDRATES.

Le sulfate d'uranyle est préparé, suivant la méthode préconisée par J.M. LEROY (1), par chauffage vers 50°C d'une solution 4 N d'acide sulfurique contenant du trioxyde d'uranium finement broyé en proportion stoechiométrique. Après solubilisation du trioxyde, la cristallisation est conduite suivant deux méthodes différentes.

- Dans la première, la solution est concentrée à la température de 40° jusqu'à consistance sirupeuse, puis mise à cristalliser. Il se forme rapidement des cristaux jaunes, les analyses, chimique et cristallographique, confirment qu'il s'agit du tétrahydrate $\rm UO_2SO_4$, 4 $\rm H_2O$.
- Dans le deuxième mode opératoire, la concentration est beaucoup moins poussée. Au bout de quelque temps, il y a apparition de cristaux jaunes dans la solution abandonnée à température ambiante. L'analyse chimique et le spectre R X confirment qu'il s'agit de l'hémiheptahydrate 2 UO₂SO₄, 7 H₂O

Les différences observées ont permis de classer ces 2 sels chacun en tête d'une série appelée :

A pour UO_2SO_4 , 4 H_2O

B pour 2 UO_2SO_4 , 7 H_2O

PREPARATION DES HYDRATES DEUTERES.

- Le sulfate d'uranyle anhydre est mis en solution dans l'eau lourde puis la cristallisation est conduite suivant les deux méthodes précédemment exposées. Nous obtenons respectivement les sels UO₂SO₄, 4 D₂O et 2 UO₂SO₄, 7 D₂O.
- La réhydratation du sel anhydre sous courant d'azote préalablement desséché puis saturé de vapeur d'eau lourde à température de 20°C, a permis de préparer le tétrahydrate deutéré.

REMARQUES RELATIVES A LA DEUTERATION

Dans l'étude de solides contenant de l'eau lourde nous devons considérer la réaction :

 $H_2O + D_2O \leftarrow 2 HDO$

de constante d'équilibre voisine de 4.

Il est donc impossible, même avec de l'eau lourde à $99,7\,\%$ de D_2O , d'éviter la formation de HDO, de même cette dernière molécule n'est pas isolable.

Ces phénomènes seront visibles dans les spectres I R des hydrates deutérés.

ETUDES PAR A. T. G. ET A. T. D.

La thermogravimétrie et l'A.T.D. auront pour nous un but essentiellement préparatif. Ces méthodes permettront de mettre en évidence l'existence d'hydrates intermédiaires et de les isoler par trempe aux différents paliers de la courbe thermopondérale.

DECOMPOSITION THERMIQUE DU TETRAHYDRATE (Fig. 1)

La courbe thermopondérale, tracée pour un programme de chauffe de 80°/heure sous courant d'azote sec, présente 2 paliers bien nets : 1'un CD de 80° à 120°, l'autre FG au-delà de 360°. Les pertes successives de 1 et de 2 mo-lécules d'eau indiquent l'existence du trihydrate au premier palier et du sel anhydre au second. Le point anguleux révèle l'existence du monohydrate difficile à isoler compte tenu de son affinité pour l'eau.

Les clichés RX caractérisent chacune de ces phases.

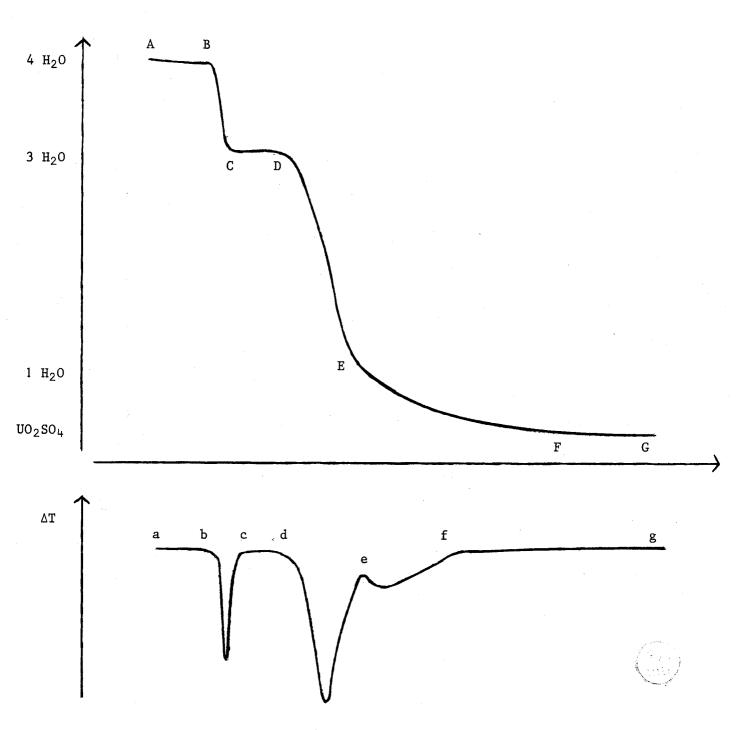


Figure 1.
Sulfate d'uranyle tétrahydraté : décomposition thermique

DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'HEMIHEPTAHYDRATE, (Fig. 2)

La courbe d'analyse thermogravimétrique effectuée dans les mêmes conditions opératoires que celle relative au tétrahydrate, présente 3 paliers bien nets: BC de 50°C à 95°C, DE de 140° à 180°C et le troisième au-delà de 180°C. Les pertes successives de 1/2, 2 et 1 molécule d'eau indiquent l'existence du trihydrate, du monohydrate et du sel anhydre.

Les clichés RX caractérisent chacune de ces phases.

REMARQUES.

- Les analyses, chimique et cristallographique, indiquent un seul point commun entre ces 2 séries d'hydrates : le sel anhydre.
- l'instabilité des monohydrates, due, à leur facile réhydratation, nécessite leur manipulation dans une boîte à gants, desséchée par de l'anhydride phosphorique.
- Les conditions d'analyses, thermogravimétrique et thermique différentielle, sont rigoureusement identiques pour les hydrates ou deutérohydrates.
- Le sel anhydre est obtenu par chauffage prolongé d'un hydrate supérieur sous courant d'oxygène à une température de 450°C ce qui lui confère une grande stabilité.

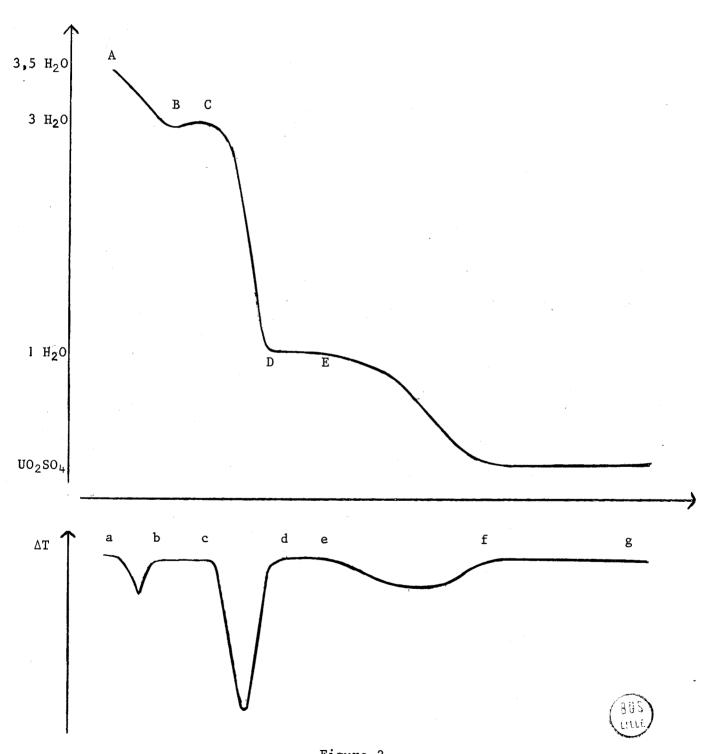


Figure 2. Hémiheptahydrate du sulfate d'uranyle : décomposition thermique

ETUDE INFRA ROUGE

DES HYDRATES DU SULFATE D'URANYLE

La formule globale ${\rm UO_2SO_4}$ n ${\rm H_2O}$ laisse entrevoir plusieurs types de structure possibles suivant la nature chimique de l'eau.

En effet, l'hydrogène peut exister soit sous forme de molécules d'eau proprement dites : eau de cristallisation ou de coordination, soit sous forme d'eau de constitution, soit encore sous ces deux formes. L'eau de constitution intégrée dans la molécule provoque un bouleversement de la structure lors de la déshydratation.

Caractériser la structure moléculaire UO_2SO_4 , n H_2O revient donc essentiellement à déterminer la nature chimique de l'eau présente. Cette étude est possible par spectroscopie I R à l'encontre des techniques R X qui sont en général "aveugles" à l'hydrogène.

ASPECTS SPECTROSCOPIQUES DU PROBLEME.

L'interprétation des spectres de vibrations de composés cristallins doit tenir compte des interactions entre les mouvements des groupes d'atomes dans le réseau cristallin. En effet, la forme des modes vibrationnels dépend de la symétrie propre du groupement étudié, mais aussi de celle du site dans lequel se trouve le groupement. Cette dernière symétrie est souvent inférieure à celle du groupe d'atomes. L'interprétation théorique complète n'est donc pas possible car la structure cristalline des solides étudiés est inconnue : nous nous contenterons d'appliquer la théorie de l'approximation des vibrations séparées. Nous admettons donc que les bandes correspondant aux vibrations de l'anion peuvent être différenciées de celles dues aux vibrations du cation et des molécules d'eau. Cette hypothèse des vibrations séparées n'exclut pas la complexité des spectres car de nombreux facteurs interviennent, tels que :

- la présence des trois groupements UO2, SO4 et H2O.
- la dissymétrie de ces groupements qui se traduira par la levée de dégénérescence, d'où une augmentation du nombre de bandes.

- l'effet de couplage entre les vibrations de groupements identiques d'une même maille.

Dans ces conditions, une méthode d'interprétation des spectres ne sera acceptable que si elle permet la dissociation des 3 facteurs précédemment énoncés. L'examen des spectres sera effectué en deux étapes :

- la première permet d'attribuer les bandes à leur groupement respectif; elle se fera en général facilement en utilisant l'effet isotopique. En effet, l'important déplacement des bandes de vibration permettra de reconnaître sans ambiguité celles dues aux molécules d'eau.
- la seconde consiste à dissocier, pour chacune de ces catégories de bandes, l'effet de déformation de l'effet de couplage entre groupements identiques d'une même maille. Cette dissociation sera à priori délicate à effectuer, néanmoins, les effets de couplages provoquent généralement une évolution très peu intense des bandes de vibration par rapport aux effets de déformation.

Ces principes posés, l'application de l'hypothèse des vibrations séparées à l'étude des spectres des hydrates du sulfate d'uranyle permet un premier classement des vibrations en 3 groupes.

VIBRATIONS DUES AU GROUPEMENT SO4

Aspect théorique du problème.

Un ensemble non linéaire formé par N atomes possède 3 N - 6 degrés de liberté, il y a donc 3 N - 6 = 9 vibrations fondamentales possibles pour l'ion SO_{L}^{-1} .

Cet ion forme un tétraèdre régulier dans lequel le soufre occupe le centre et les 4 oxygènes les sommets.

Les vibrations normales se répartissent, comme l'indique la table des caractères, suivant les 5 espèces A_1 , A_2 , E, F_1 , F_2 .

A₁ et A₂: Vibrations simples respectivement symétrique et antisymétrique

E : Vibration doublement dégénérée.

F₂ et F₁: Vibrations triplement dégénérées.

et

Le nombre de vibrations normales appartenant à chaque espèce est donné par la relation :

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^{k} g_i \chi_i^{*(\gamma)} \chi_i^{(\Gamma)}$$
 avec

: l'ordre du groupe c'est-à-dire le nombre d'opérations de symétrie possibles.

 $\sum_{i=1}^{k}$: la sommation sur les k classes

g; : le nombre d'opérations de symétrie dans la classe i

*(Y) : le caractère de l'espèce de symétrie, obtenu dans la table des caractères du X groupe ponctuel dont fait partie la molécule étudiée.

 χ_{i}^{Γ} : le caractère de la représentation réductible

- si n $^{(\gamma)}$ représente le nombre de vibrations appartenant à l'espèce de symétrie

 $\chi_{i}^{\Gamma} = \chi_{v}$ (R) = (N_R - 2)(1 + cos $\frac{2 \text{ km}}{n}$) pour les opérations propres E, C_{n}^{k} ,....

$$\chi_{i}^{\Gamma} = \chi_{v}^{(R)} = -N_{R}(1 + 2 \cos \frac{2 k \pi}{n})$$
 pour les opérations impropres s_{n}^{k} , s_{1} , $i \equiv s_{2}$

 N_{R} représentant le nombre d'atomes restant fixes dans l'opération de symétrie R.

- Si n $^{(\gamma)}$ représente le nombre de composantes du moment dipolaire pour l'espèce

$$\chi_{i}^{\Gamma} = \chi_{\mu}(R) = (1 + 2 \cos \frac{2 k\pi}{n})$$

La table des caractères du groupe Td s'établit comme suit :

C d	Е	8 C ₃	3 C ₂	6 S ₄	6 ^σ d
A ₁	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	- 1 .	- 1
E	2	- 1	2	О	О
F ₁	3	0	- 1	1	- 1
F ₂	3	0	- 1	- 1	1

Résumons dans un tableau les différentes valeurs nécessaires du calcul de n (Y)

	E	$4 \text{ C}_{3}^{1} 4 \text{ C}_{3}^{2}$	3 C ₂	3 S ₄ 3 S ₄	6 ^o d
g _i	1	8	3	6	6
Opération	propre	impropre	propre	impropre	impropre
2 kπ n	0	$\frac{2^{\pi}}{3}$	π	$\frac{\pi}{2}$ $\frac{3^{\pi}}{2}$	π
$\cos \frac{2 k\pi}{n}$	1	$-\frac{1}{2}$	- 1	0	- 1
N _R	5	2	1	1	3
X _v (R)	9	0	1	- 1	3
X _μ (R)	3	0	- 1	- 1	• 1

Nous pouvons en déduire le nombre de vibrations appartenant à chaque espèce.

Nombre de vibrations appartenant à l'espèce $\mathbf{A}_{\mathbf{l}}$:

$$n_v(A_1) = \frac{1}{24} (1x1x9 + 3x1x1 + 8x1x0 + 6x1x-1 + 6x1x3)$$
 $n_v(A_1) = 1$

Par un calcul identique nous trouvons :

$$n_v(A_2) = 0$$
, $n_v(E) = 1$, $n_v(F_2) = 2$ et $n_v(F_1) = 0$.

En conclusion le groupement SO, possède 4 vibrations distinctes :

1) de type A_1 : vibration de valence totalement symétrique de fréquence v_1

1 de type E : vibration de déformation doublement dégénérée de fréquence v2

1 de type F_2 : vibration de déformation triplement dégénérée de fréquence v_3

1 de type F₂ : vibration de valence triplement dégénérée de fréquence V4

$$\Gamma_{v} = A_{1} + E + 2 F_{2}$$

HERZBERG (6) attribue à ces fréquences de vibration les valeurs : :

$$v_1 = 981 \text{ cm}^{-1}$$
 $v_2 = 451 \text{ cm}^{-1}$ $v_3 = 1104 \text{ cm}^{-1}$ $v_4 = 613 \text{ cm}^{-1}$

Il faut maintenant déterminer, parmi ces 3 types de vibrations celles actives en I R.

Pour l'espèce F2 le nombre de composantes du moment dipolaire est de :

$$n_{\mu}(F_2) = \frac{1}{24} (1x3x3 + 3x1x-1 + 8x0x0 + 6x-1x-1 + 6x1x1) = 1.$$

Un calcul identique pour les autres espèces montre que :

$$n_{\mu}(A_1) = 0$$
, $n_{\mu}(A_2) = 0$, $n_{\mu}(E) = 0$, $n_{\mu}(F_2) = 0$

En résumé, le groupement tétraédrique isolé SO_4 , de symétrie \mathcal{E}_d , possède 4 modes de vibrations. Seules les vibrations d'espèce F_2 , triplement dégénérées, sont actives en I.R., donc le spectre d'un groupement SO_4 isolé comportera 2 bandes d'absorption.

Résultats expérimentaux

Le tableau suivant rassemble les données des spectres

			T ·			T	
	νι		ν ₂		ν3	\)4
	1000	tf		1035	F	606	F
UO ₂ SO ₄ , 4 H ₂ O (A)				1130	F		
				1220	F		
	1005	m		1050	m	607	F
UO ₂ SO ₄ , 3 H ₂ O (A)				1125	m		
2 47 2				1200	m		
					bande iplée		
				1100	F	610	m
UO ₂ SO ₄ , 1 H ₂ O (A)				large	bande		
	1000	tf	large bande	1070	F	603	m
UO ₂ SO ₄ ,3,5 H ₂ O(B)	·		centrée sur	1160	. F	620	m
			448 m		bande ublée	640	m
			large bande	1070	F	603	m
UO ₂ SO ₄ ,3 H ₂ O (В)	1020	m	centrée sur	1160	F	620	m
	-		447 m	1220	Tf	641	m
			large bande		,	603	f
UO ₂ SO ₄ , H ₂ O(B)			centrée sur	1100	F.	621	Tf
			454 f	large	bande	641	f
	1 Q52	m	463 F	1100	F	639	F
UO ₂ SO ₄			456 f	1180	\mathbf{F}	621	F
	•		bande dédoublée	1240	F	600	F

L'examen des résultats expérimentaux conduit aux considérations suivantes :

- la vibration de valence symétrique v_1 , théoriquement inactive en IR, est présente dans la plupart des sels étudiés. Cette bande est nettement caractérisée pour les trihydrates et le sel anhydre, son intensité décroît pour les hydrates 4 H2O A et 3,5 H2O B et devient nulle pour les monohydrates.
- la vibration de déformation v_2 doublement dégénérée, théoriquement inactive en IR, se manifeste dans les différents spectres de la série B, par contre elle est toujours absente dans les spectres de la série A. Cette vibration v_2 est caractérisée par une large bande centrée aux environs de 445 cm⁻¹. L'intensité de cette bande diminue nettement pour le monohydrate. Pour le sel anhydre, nous observons une bande bien dédoublée mais décalée vers les plus petites longueurs d'onde par rapport aux bandes de la série B.
- la vibration de déformation v_3 d'espèce F, donc triplement dégénérée, l 2 3 est caractérisée par 3 bandes dans tous les spectres de la série A : v_3 v_3 v_3 son intensité décroît en fonction du degré de déshydratation.

Les trois bandes sont observées dans la série B, cependant la bande v_3 apparaît faiblement. Pour le monohydrate B, on ne distingue pratiquement qu'une large bande unique, centrée sur la valeur $1100~\rm cm^{-1}$. Pour le sel anhydre, cette vibration se manifeste par une large bande détriplée.

- la vibration de valence V4 d'espèce F, donc elle aussi triplement dégénérée, se caractérise pour les sels de la série B par 3 pics d'intensité décroissante en fonction du degré de déshydratation. Les spectres de la série A présentent simplement deux bandes pour le tétrahydrate et une seule pour le tri et monohydrate. Le sel anhydre, commun aux deux séries, se caractérise par une large bande très nettement détriplée.

Interprétation

L'ensemble des données expérimentales exposées ci-dessus permet d'envisager une évolution de la symétrie propre de l'anion, évolution qui apparaît particulièrement importante chez le trihydrate de la série B.

Cette évolution ne peut s'expliquer que par l'existence de différents types de liaisons entre les oxygènes de l'anion et le reste de la molécule.

Or, considérant la forte charge de l'uranium dans les sels étudiés (état d'oxydation + 6) ainsi que l'existence de plusieurs molécules d'eau, il semble dès lors probable que les oxygènes du groupement SO₄ sont, pour les uns, reliés directement à l'atome d'uranium par liaisons fortement ioniques tandis que les autres ne sont liés au reste de la molécule que par ponts hydrogènes. En ce qui concerne les hydrates supérieurs relatifs à chacune des 2 séries l'allure des spectres indique une évolution plus faible de la symétrie tétraédrique de l'ion.

Quant au monohydrate de la série B, l'ensemble des données expérimentales indique une symétrie tétraédrique presque parfaite pour cet ion dans la molécule. Ce phénomène est encore plus accentué pour le monohydrate A du fait de la disparition de la bande \vee_2 ; dans ce cas, la symétrie de site reste identique à la symétrie moléculaire.

Cet exemple de symétrie parfaite nous permet d'obtenir une valeur des fréquences v_3 et v_4 actives en IR pour des groupements SO_4 non déformés. Il est intéressant de souligner que cette vérification n'a été jusqu'à présent effectuée que dans quelques complexes : nos valeurs confirment les travaux d'HERZBERG (6).

La levée de toutes les dégénérescences chez le sel anhydre indique une action perturbatrice très importante du champ cristallin sur la molécule.

VIBRATIONS DUES AU GROUPEMENT URANYLE UO2

Aspect théorique du problème.

La structure de l'ion uranyle a fait l'objet de nombreux travaux dont les conclusions sont assez contradictoires : selon la méthode de détermination utilisée l'ion apparaît tantôt angulaire, tantôt linéaire.

Les spectres de diffraction X confirment une structure linéaire pour l'acétate double d'uranyle et de sodium, et le fluorure d'uranyle (7, 8). Des chaînes linéaires O - U - O apparaissent dans les réseaux de l'oxyde et de certains uranates.

Les spectres IR des variétés solides hydratées (9, 10, 11) et les spectres Raman des solutions concentrées mettent en évidence un ion uranyle angulaire.

Considérons théoriquement le spectre IR de l'ion ${\rm UO}_2^{2^+}$ respectivement dans l'une ou l'autre des structures proposées.

UO2 + linéaire

L'ensemble moléculaire formé par 3 atomes disposés linéairement possède 3 N - 5 = 4 degrés de liberté, c'est-à-dire 4 vibrations fondamentales possibles.

L'ion linéaire ${\rm UO}_2^{2^+}$ appartient au groupe de symétrie $\mathbf{Z}_{\rm wh}$ qui possède une infinité d'éléments et de classes de symétrie, c'est un groupe continu qui a une infinité de représentations irréductibles. Dans ce cas les vecteurs déplacements sont séparables en 2 ensembles : ceux qui sont parallèles à l'axe de la molécule et ceux qui sont perpendiculaires à cet axe.

Aucune opération de symétrie ne peut mélanger ces ensembles donc :

$$\Gamma = \Gamma \Gamma$$

est une représentation de dimension N = 3 associée aux déplacements parallèles à l'axe de la molécule.

 $\Gamma_{\!\!\!1}$ est une représentation de dimension 2 N = 6 associée aux déplacements perpendiculaires.

On constate, en faisant coïncider l'axe de symétrie principal avec l'axe de la molécule, que seules les espèces de symétrie Σ correspondent à $\Gamma_{\!\!\!\perp}$ et que seules les espèces de symétrie Π correspondent à $\Gamma_{\!\!\!/\prime}$, soit :

$$\Gamma = m \tilde{\Sigma}_{\mathbf{g}}^{+} + m \Sigma_{\mathbf{u}}^{+}$$

Après élimination des translations et des rotations :

$$\vec{\Gamma}_{v} = \Sigma_{g}^{+} + \Sigma_{u}^{+} + \Pi_{u}$$

Seules les vibrations d'espèce Σ $\overset{+}{u}$ et \mathbb{I}_{u} seront actives en IR d'où :

$$L^{n} = \Sigma_{+}^{n} + \Pi^{n}$$

donc le spectre d'un groupement linéaire de symétrie $\mathcal{Z}_{\infty}_{
m h}$ se caractérise par 2 fréquences de vibration $^{
m V}$ l et $^{
m V}$ 3 .

Remarque.

Si l'on admet que les fréquences sont harmoniques et que f est la constante de force élastique dans la direction de liaison U - O (m et m u étant les masses atomiques respectives de l'oxygène et de l'uranium) les fréquences se formulent :

$$v_1 = \frac{f}{m} \qquad v_3 = \frac{f}{m} \quad (1 + 2 - \frac{m}{m})$$

$$\frac{v_3}{v_1} = 1 + 2 \frac{m_0}{m_1} = 1,07$$

UO₂ angulaire

La molécule triangulaire appartient au groupe de symétrie $\mathcal{E}_{2\, v}$: les 3 vibrations normales se répartissent suivant les 4 espèces Al, A2, Bl, B2

La table des caractères s'établit comme suit :

	Е	C ₂	σ _{xy}	$\sigma_{\mathbf{x}\mathbf{z}}$
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	- 1	- 1
Bl	1	- 1	1	- 1
B ₂ .	1	- 1	- 1	1

Résumons en un tableau les différentes données nécessaires au calcul de la valeur n $^{(\gamma)}$.

				
	E	C ₂	σ xy	σ xz
g _i	1	1	1	1
Opération	propre	propre	impropre	impropre
2 k π n	o	- 1	- 1	1
N _R	3	1	3	1
X _v (R)	3	1	3	1
X _μ (R)	3	- 1	1	.1

Nous pouvons en conclure le nombre de vibrations appartenant à chacune des espèces.

Nombre de vibrations appartenant à l'espèce A1

$$n_v(A_1) = \frac{1}{4} (1x1x3 + 1x1x1 + 1x1x3 + 1x1x1)$$
 $n_v(A_1) = 2$

de même :

$$n_v(A_2) = 0$$
 $n_v(B_1) = 1$ et $n_v(B_2) = 0$.

Le groupement UO_2 , angulaire et isolé, possède 3 modes de vibration distincts :

$$\Gamma_{v} = 2 A_1 + B_2$$

1 de type Al : vibration de valence symétrique de fréquence vl

1 de type A_2 : vibration de déformation symétrique de fréquence ν_2

1 de type B₂ : vibration de valence antisymétrique de fréquence V₃

Le domaine d'existence de chacune de ces vibrations pour l'ion ${\rm UO_2^2}^+$ serait selon CONN et WU (9), LECONTE et FREYMAN (10) :

$$v_1 = 860 \text{ à } 890 \text{ cm}^{-1}$$
 $v_2 = 950 \text{ à } 960 \text{ cm}^{-1}$ $v_3 = 210 \text{ cm}^{-1}$

Le nombre de composantes du moment dipolaire appartenant à l'espèce $A_{\rm l}$ est de :

$$n_{\mu}(A_{\downarrow}) = \frac{1}{4} (1x1x3 + 1x1x1 + 1x1x1)$$
 $n_{\mu}(A_{\downarrow}) = 1$

de même :

$$n_{\mu}(A_2) = 0$$
 $n_{\mu}(B_1) = 1$ et $n_{\mu}(B_2) = 1$

Seules les espèces A1, B1 et B2 sont donc actives en IR. :

$$\Gamma_{u} = A_{1} + B_{1} + B_{2}$$

En résumé, les considérations théoriques relatives à l'ion $UO_2^{2^+}$ montrent que le spectre IR se composera :

- de 2 bandes d'absorption IR pour un ion linéaire
- de 3 bandes d'absorption IR pour un ion angulaire

Résultats expérimentaux.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	ν1	ν ₂	$\frac{v_2}{v_1}$
UO ₂ SO ₄ 4 H ₂ O (A)	850 m	935 F	1,100
UO ₂ \$O ₄ , 3 H ₂ O (A)	850 m	930 F	1,094
UO ₂ SO ₄ , 1 H ₂ O (A)	850 f	935	1,100
UO ₂ SO ₄ , 3,5 H ₂ O (B)	850 m	935 F	1,100
UO ₂ SO ₄ , 3 H ₂ O (B)	860 m	940 F	1,093
UO ₂ SO ₄ , 1 H ₂ O (B)	850 f	935 F	1,100
UO2 S O4	830 m	925 F 795 F	1,114

Interprétation

Cas des hydrates

Le spectre de chacun des 6 hydrates comprend les 2 bandes v_1 et v_2 (nous ne pouvons considérer la bande v_3 puisqu'elle se trouve dans une gamme de longueur d'onde inaccessible à nos appareils).

La fréquence de valence symétrique v_1 théoriquement inactive en ÎR, dans le cas d'un ion UO_2^{2+} linéaire, est très prononcée pour les 2 hydrates supérieurs des deux séries. Par contre, pour les monohydrates, cette bande de vibration de fréquence v_1 est très peu intense, voire même inexistante.

Ces résultats nous permettent de conclure à la linéarité presque parfaite de l'ion $\mathrm{UO}_2^{2^+}$ chez les sels monohydratés, par contre, tous les autres hydrates possèdent un ion $\mathrm{UO}_2^{2^+}$ angulaire.

Nous pouvons remarquer, dans le cas de certains hydrates, en particulier chez le trihydrate, l'existence d'un doublet à 925 - 940 cm⁻¹ qui indique une symétrie très faible de l'environnement du groupement uranyle dû à une action importante du champ cristallin qui crée, de plus, un effet de couplage entre les vibrations de déformation symétrique.

Cas du sel anhydre.

Le sel anhydre se distingue des sels hydratés :

- par l'apparition d'une bande nouvelle, intense, située à 795 cm⁻¹
- par un léger décalage des bandes de valence symétrique et antisymétrique vers les plus grandes longueurs d'onde (décalage de 10 à $20~{\rm cm}^{-1}$)

Cependant, le spectre de $UO_2\,SO_4$ possède des points communs avec ceux des sels hydratés :

- la fréquence de valence symétrique, théoriquement inactive en IR dans le cas d'un ion UO_2^{2+} linéaire, est très intense.
 - le doublet à 925 940 cm⁻¹ existe

L'ensemble des résultats relatifs au sel anhydre confirme une structure angulaire de l'ion UO_2^{2+} .

Un fait essentiel a retenu notre attention : l'apparition à $795~\rm cm^{-1}$ d'une bande non prévue théoriquement dans le cas d'un ion ${\rm UO_2}^{++}$ isolé. Ce phénomène peut s'expliquer de différentes manières.

Nous considérons tout d'abord plusieurs types d'ions UO_2^{2+} de structure différente dans la maille fondamentale : les bandes observées correspondent alors aux vibrations assymétriques de groupements différents. Nous pouvons énoncer cette hypothèse car l'étude monocristalline du tétrahydrate, développée à la fin du chapitre, indique une symétrie orthorhombique avec 8 molécules par maille.

Nous envisageons, dans un deuxième temps, un seul type d'ion UO_2^{2+} dans la molécule mais de structure angulaire, ce qui rend la vibration symétrique active en IR. La première bande à 935 cm $^{-1}$ est, dans ce cas, attribuée à la vibration de valence antisymétrique, les 2 autres résultent d'un éclatement de la

bande de vibration symétrique sous l'influence du champ cristallin. En effet l'action du champ crée une nette différence entre fréquences de vibrations couplées symétriquement (en phase) et fréquences de vibration couplées antisymétriquement, ce qui peut donc expliquer un éclatement de la bande de vibration symétrique, c'est-à-dire l'apparition d'une nouvelle bande à 795 cm⁻¹.

Remarquons qu'une connaissance du groupe spatial de symétrie de la molécule $\rm UO_2SO_4$ permettrait un dénombrement des vibrations sur la molécule pris dans son ensemble. Ceci aurait permis de trancher sur la nature de la vibration à 795 cm $^{-1}$. L'étude n'a pu être approfondie car l'obtention d'un monocristal s'est avérée impossible avec les techniques utilisées.

VIBRATIONS DUES AUX MOLECULES D'EAU.

Aspect théorique

Les nombreux travaux sur les hydrates de sels minéraux permettent de classer les différentes molécules d'eau participant à l'édifice cristallin en 3 grandes catégories : l'eau de constitution, de cristallisation et de coordination.

Eau de constitution

Le départ d'eau par chauffage d'un cristal n'implique pas nécessairement la préexistence des molécules H_2O : elles peuvent en effet se former lors de la décomposition. Il existe seulement dans la structure des ions OH^- ou OH^{3+} . Ceci implique que dans un cristal contenant de l'eau de constitution, le départ d'eau nécessite la "démolition" de la molécule. Le spectre IR sera donc fortement perturbé par le départ d'une telle molécule.

Le spectre IR du groupement OH dans une phase condensée se compose :

- d'une bande due à la vibration de valence v_{OH} située dans la région 3000 3600 cm $^{-1}$. Expérimentalement les absorptions sont multiples, ce qui s'explique par la présence de ponts hydrogènes 0 H 0 de longueurs différentes ou encore par effets de couplage.
- d'une bande relative à la vibration de déformation plane $^{\delta}$ OH dans la région 1200 600 cm $^{-1}$. Cependant, comme pour la vibration de valence on

observe en général toute une série de bandes. Cette multiplicité est certainement due à l'existence de plusieurs distances M - 0 (12) (M = métal). La fréquence de déformation diminue lorsque le caractère ionique de la liaison M - 0 croît.

- d'une bande correspondant à la vibration de déformation hors du plan τ_{OH} . Cette vibration n'apparaît que très rarement, dans les spectres IR ce qui laisse supposer une fréquence de vibration très élevée.

Eau de cristallisation

Sous cette forme on définit les molécules d'eau maintenues dans le réseau cristallin soit à l'anion par liaisons hydrogène, soit au métal par liaisons de coordinence, soit encore sous ces deux formes.

Le spectre IR correspondant peut se définir en deux classes : celle des bandes dues aux mouvements internes de la molécule d'eau et celle des bandes dues aux mouvements de la molécule considérée comme un ensemble rigide.

Pour calculer les bandes IR dues aux vibrations internes de la molécule d'eau, il suffit de reprendre l'étude faite pour le groupement UO_2 angulaire (groupe de symétrie $\mathcal{E}_{2,1}$)

HERZBERG (6) indique les valeurs de ces différentes fréquences de vibration :

$$v_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$$
 $v_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ $v_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$

Ces valeurs sont données dans le cas d'une molécule H_2O libre, c'est-àdire sous forme gaz.

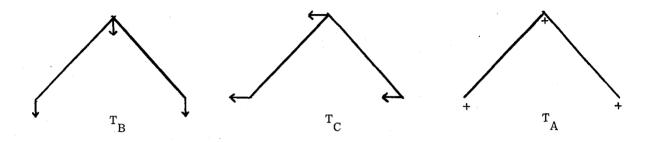
Pour définir les bandes IR dues au mouvement de la molécule considérée comme un ensemble rigide, il faut tout d'abord diviser les oscillations en deux types : les translations et les librations.

Les oscillations correspondent à des torsions autour de 3 axes qui sont les axes d'inertie principaux de la molécule libre.

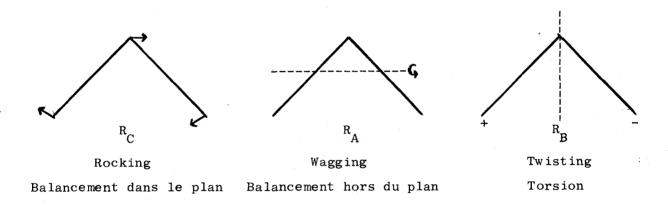
Pour les états plus ou moins condensés, la rotation est plus difficile autour des axes perpendiculaires à l'axe C₂ car la molécule d'eau est polaire. De plus, comme la rotation modifie l'orientation du dipôle moléculaire dans le champ créé par les voisins, il apparaît des couples de rappel. La rotation libre est impossible et seules des oscillations rotation de faible amplitude sont permises (libration ou rotation empêchées).

Les vibrations intermoléculaires se schématisent :

Mouvements de translations gênées (vibration de valence et de déformation des liaisons H).



Mouvements de librations (rotations gênées)



La schématisation de ces mouvements montre que seules les librations autour de A et C,c'est-à-dire "Rocking" et "Wagging" sont actives pour des transitions dipolaires,donc en IR. Les fréquences de librations se situent en général dans la région 400 - 800 cm⁻¹, les bandes relatives aux mouvements de translation se rencontrent dans un domaine de fréquence inférieur.

Eau de coordination

La dénomination eau de coordination indique que l'eau se trouve dans la première sphère de coordination du métal. Cette coordination des molécules d'eau explique un grand nombre de structures d'hydrates. Les modes de vibration "Wagging", "Twisting" et "Rocking" seront activés par la coordination du métal. Récemment GAMO (13) a assigné les bandes observées entre 880 et 650 cm⁻¹ dans

différents sels inorganiques au "Wagging" ou "Rocking" de l'eau de coordination. SARTORI, FURLANI, DOMANI (14) attribuent respectivement aux "Rocking", "Wagging" et fréquence de vibration métal oxygène, les valeurs 900, 768 et 673 cm⁻¹.

Deutération

Les données précédentes indiquent que la seule possibilité de caractériser les types de molécule d'eau est l'étude de la fréquence de vibration métaloxygène et surtout des fréquences de libration. Le domaine d'existence de ces dernières fréquences correspond à celui de la vibration $\vee 3$ du groupement SO_4 . Les conclusions définitives sur l'existence ou non de bandes dues aux vibrations de la molécule d'eau ne pourront être émises qu'après deutération, car elle translatera les bandes dans un rapport variable suivant leur nature. Il est donc nécessaire d'étudier maintenant le rapport de translation.

Comme les molécules isotopiques ont la même structure électronique, la fonction potentielle sous laquelle les atomes sont en mouvement est identique ; mais à cause de différences dans les masses, les fréquences de vibration sont différentes.

Un calcul théorique relatif aux fréquences normales de vibration d'une molécule de type XY_2 donne les résultats suivants :

$$\lambda_{3} = 4 \pi^{2} v_{3}^{2} = \left(\frac{1}{my} + \frac{2}{mx} \sin^{2} \alpha\right) \left(a_{11} - a_{12}\right)$$

$$\lambda_{1} + \lambda_{2} = 4 \pi^{2} \left(v_{1}^{2} + v_{2}^{2}\right) = \left(\frac{1}{my} + \frac{2}{mx} \cos^{2} \alpha\right) \left(a_{11} + a_{12}\right) + \frac{2 a_{33}}{my} + \frac{4 a_{13}}{my} \sin \alpha$$

$$\lambda_{1} \lambda_{2} = 16 \pi^{4} v_{1}^{2} v_{2}^{2} = \frac{2(2 my + mx)}{v_{x}^{2}} \cos^{2} \left[\left(a_{11} + a_{12}\right)a_{33} - 2 a_{13}^{2}\right]$$

$$a_{11} = C^{t}$$
 de force de valence
 $a_{12} = C^{t}$ d'interaction longueur longueur
 $a_{33} = C^{t}$ de force de déformation

L'angle est variable mais reste voisin de 105°.

Rapport des fréquences pour la vibration v3

$$\left(\begin{array}{c} v_{3} \\ \hline v_{3} \\ \hline v_{3} \\ H_{2}O \end{array}\right)^{2} = \frac{m_{H} (m_{O} + 2 m_{D} \sin^{2}\alpha)}{m_{D} (m_{O} + 2 m_{H} \sin^{2}\alpha)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Pour les fréquences v₁ etv₂

$$\frac{{}^{\vee_{1}} {}_{D_{2}O} {}^{\vee_{2}} {}_{D_{2}O}}{{}^{\vee_{1}} {}_{H_{2}O} {}^{\vee_{2}} {}_{H_{2}O}} = \frac{{}^{m_{H}} (2 {}^{m_{D}} + {}^{m_{O}})}{{}^{m_{D}} (2 {}^{m_{H}} + {}^{m_{O}})} = 0,277$$

Les résultats précédents indiquent que le déplacement des fréquences est fonction du rapport des masses des isotopes. La translation devient importante pour les éléments de masse atomique faible d'où l'intérêt d'utiliser l'effet isotopique avec l'hydrogène.

La deutération ne provoque pas de déplacement des bandes dans le domaine basses fréquences, c'est-à-dire de 800 cm⁻¹. Les molécules d'eau ne présentent donc pas de mouvement de libration, cela signifie qu'il n'y a pas de liaisons de coordination entre l'oxygène des molécules d'eau et l'atome d'uranium.

La présence d'eau de coordination chez les hydrates du sulfate d'uranyle n'est pas envisageable. Dans tous les spectres et plus particulièrement dans ceux des monohydrates, il existe deux bandes, la plus large dans la région 3300 - 3600 cm⁻¹ et l'autre entre 1630 - 1640 cm⁻¹; Ces bandes sont déplacées par deutération dans le rapport prévu par la théorie.

Remarquons que l'on n'obtient pas une deutération à 100 % même en prenant de grandes précautions; la substance contient toujours un pourcentage non négligeable d'hydrogènes, il subsiste donc dans le spectre des bandes de vibration OH. Il n'est d'ailleurs pas sans intérêt de noter que la position de ces bandes OH est beaucoup mieux définie que dans les composés non deutérés. Cela peut s'expliquer par le fait que, plus la deutération est forte, plus les groupements OH sont en petit nombre et donc isolés au milieu de groupements OD dont les fréquences de vibration sont nettement différentes; il ne peut dès lors y avoir de couplages entre les vibrations de groupements OH et l'on observe ainsi des fréquences OH non perturbées et donc beaucoup mieux caractérisées.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	∨ он					ν ₂ (H ₂ 0)	
UO ₂ SO ₄ , 4 H ₂ O (A)	3500 f	large bande 3300 F	2740 epm			1625	F
UO ₂ SO ₄ , 3 H ₂ O (A)	3490 f	large bande 3300 F	2730 Tf	2380 f	2170 f	1630	F
UO ₂ SO ₄ , 1 H ₂ O (A)	3500 f	large bande 3300 F				1620	F
UO ₂ SO ₄ ,3,5 H ₂ O (B)	3550 f	large bande 3320 F	2920 epm	2340 f		1630	F
UO ₂ SO ₄ , 3 H ₂ O (В)	3560 f	large bande 3420 F	2910 epm	2360 f		1630	F
UO ₂ SO ₄ , 1 H ₂ O (B)	3560 f	large bande 3520 F	3180 epm	2900 f		1610	F

	^V ОН	ν od	ν ₂ Η ₂ Ο	ν ₂ (D ₂ 0)
UO ₂ SO ₄ , 4 D ₂ O (A)	3500 f 3350 large bande F	2580 f 2500 large bande F	1620 F	1425 F
UO 2SO 4, 3 D 2O (A)	3500 f 3330 large bande F	2560 f 2390 large bande F	1620 F	1425 F
UO ₂ SO ₄ , 1 D ₂ O (A)	3500 f 3350 large bande F	2565 f 2380 large bande F	1615 F	1420 F
UO ₂ SO ₄ ,3,5 D ₂ O (B)	3580 f 3430 F 2890 f	2640 Tf 2500 F 2220 epm	1630 F	1430 F
UO ₂ SO ₄ , 3 D ₂ O (B)	3560 f 3430 large bande F 2880 f	2625 f 2490 large bande F 2350 epm 2220 epm	1630 F	1425 F
UO ₂ SO ₄ , 1 D ₂ O (B)	3580 Tf 3520 f bande 3480 forte 3160 epm 2930 epm	2630 Tf 2590 f large F 2550 bande 2340 epm 2130 epm	1615 F	1415 F

La présence d'eau de cristallisation est confirmée pour tous les hydrates du sulfate d'uranyle.

Après avoir considéré l'ensemble des sels hydratés, nous allons maintenant mettre en évidence les différences entre les deux séries d'hydrates.

Les spectres relatifs à la série A se caractérisent par une forte bande d'absorption dans la région 3 µ. La fréquence de vibration de valence antisymétrique est caractérisée vers 3500 cm⁻¹. Par contre la fréquence de vibration de valence symétrique ne peut être précisée.

Les bandes de vibration de déformation relatives aux sels de la série B sont identiques en fréquence et en intensité à celles de la série A. Par contre, les fréquences de vibration de valence présentent un étalement beaucoup plus important et un certain nombre d'épaulements apparaissent.

Cet étalement des bandes de vibration de valence peut s'expliquer tout d'abord par l'existence de liaisons hydrogène plus ou moins intenses entre les molécules d'eau et le réseau cristallin ainsi que par effets de couplage dus à l'action du champ cristallin.

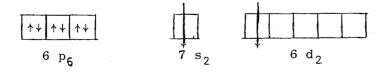
Nous pouvons donc considérer que l'influence du champ cristallin est beaucoup plus intense chez les hydrates de la série B, ce qui permet d'envisager une symétrie de site plus basse pour les sels de cette série.

CONCLUSIONS GENERALES RELATIVES A L'ETUDE INFRA ROUGE.

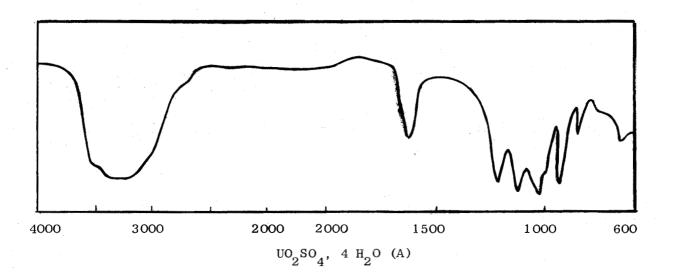
La bonne concordance entre les données théoriques et les résultats expérimentaux quant au dénombrement des vibrations justifie l'hypothèse des vibrations séparées prises comme base de travail.

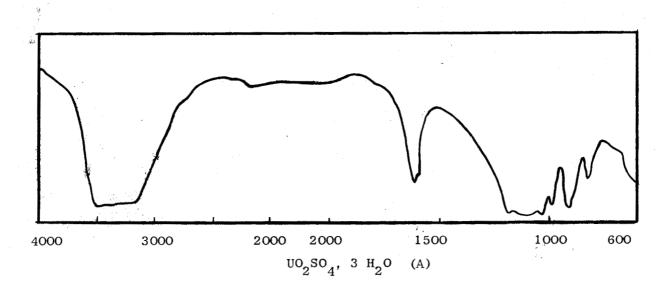
L'existence effective des groupements UO2, SO4 et H2O étant confirmée dans tous les sels étudiés, il nous faut envisager les relations entre ces divers groupements.

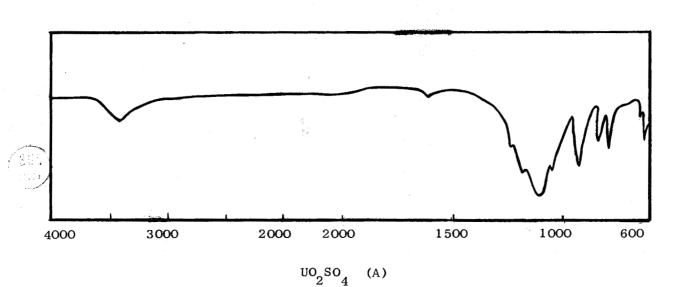
La configuration électronique de l'ion UO_2^{++}



permet à priori d'envisager une structure sous forme complexe car la couche d







La présence d'eau de cristallisation est confirmée pour tous les hydrates du sulfate d'uranyle.

Après avoir considéré l'ensemble des sels hydratés, nous allons maintenant mettre en évidence les différences entre les deux séries d'hydrates.

Les spectres relatifs à la série A se caractérisent par une forte bande d'absorption dans la région 3 μ . La fréquence de vibration de valence antisymétrique est caractérisée vers 3500 cm $^{-1}$. Par contre la fréquence de vibration de valence symétrique ne peut être précisée.

Les bandes de vibration de déformation relatives aux sels de la série B sont identiques en fréquence et en intensité à celles de la série A. Par contre, les fréquences de vibration de valence présentent un étalement beaucoup plus important et un certain nombre d'épaulements apparaissent.

Cet étalement des bandes de vibration de valence peut s'expliquer tout d'abord par l'existence de liaisons hydrogène plus ou moins intenses entre les molécules d'eau et le réseau cristallin ainsi que par effets de couplage dus à l'action du champ cristallin.

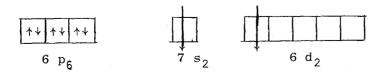
Nous pouvons donc considérer que l'influence du champ cristallin est beaucoup plus intense chez les hydrates de la série B, ce qui permet d'envisager une symétrie de site plus basse pour les sels de cette série.

CONCLUSIONS GENERALES RELATIVES A L'ETUDE INFRA ROUGE.

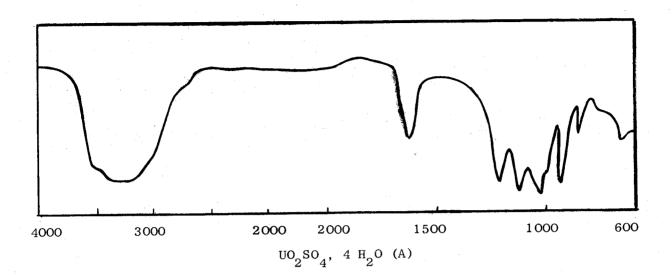
La bonne concordance entre les données théoriques et les résultats expérimentaux quant au dénombrement des vibrations justifie l'hypothèse des vibrations séparées prises comme base de travail.

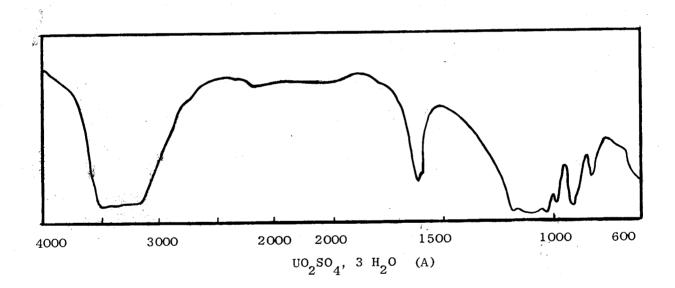
L'existence effective des groupements UO2, SO4 et H2O étant confirmée dans tous les sels étudiés, il nous faut envisager les relations entre ces divers groupements.

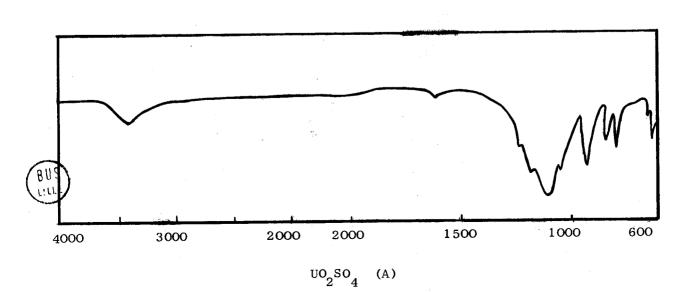
La configuration électronique de l'ion $U0_2^{++}$

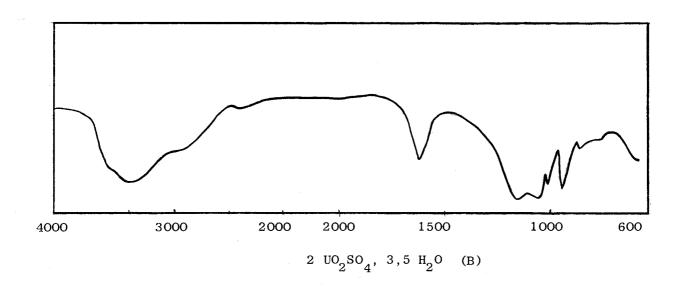


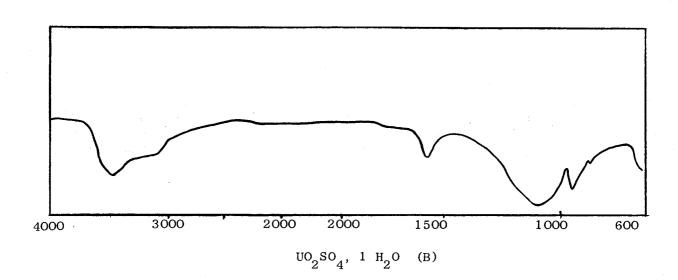
permet à priori d'envisager une structure sous forme complexe car la couche d

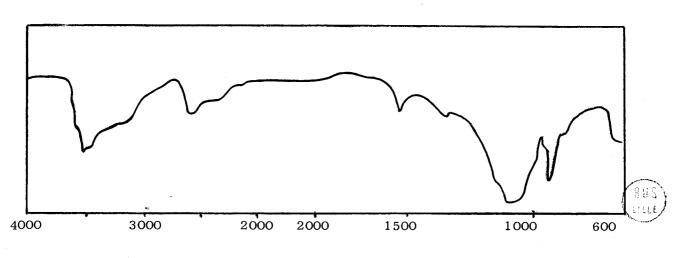












 ${\rm UO_2^{SO}_4}$, 1 ${\rm D_2^{O}}$ (B)

n'est pas saturée. G. CHOTTARD (15) a récemment avancé cette hypothèse pour les hydrates du nitrate d'uranyle. Toutefois les résultats de l'étude infra rouge, en particulier l'absence de bandes de libration, ne permettent pas de conclure en faveur d'une telle structure en ce qui concerne les hydrates de sulfate d'uranyle.

La forte charge des ions uranium (état d'oxydation + 6) permet d'envisager les liaisons à caractère essentiellement ionique entre l'atome métal et les divers groupements reliés entre eux par des liaisons hydrogène plus ou moins intenses.

Les courbes thermopondérales qui présentent plusieurs paliers de déshy-dratation justifient cette hypothèse : en effet plus les molécules d'eau sont liées à l'édifice cristallin, c'est-à-dire plus les liaisons hydrogène et le caractère ionique de la liaison U - O sont intenses, plus la température de déshy-dratation est élevée. Nous pouvons considérer la première molécule d'eau comme de l'eau libre, uniquement liée par de faibles liaisons hydrogène.

L'éclatement des bandes de vibrations de valence justifie par ailleurs l'existence de liaisons hydrogène de force variable. En effet l'établissement d'un pont hydrogène change la constante de force de la liaison OH et par là même, la fréquence de vibration. La large "bande à 3 μ " peut être considérée comme l'enveloppe des divers pics correspondant à une fréquence propre de vibration de la liaison O - H

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

DU SULFATE D'URANYLE TETRAHYDRATE

L'obtention de monocristaux de sulfate d'uranyle tétrahydraté a permis son étude cristallographique.

Les monocristaux apparaissent, au cours de la concentration à température constante, sous forme d'aiguilles cristallines d'environ 75 mm de long. Les faces sont facilement repérables. Un cliché de poudre effectué après broyage de l'échantillon montre qu'il s'agit bien de la phase UO₂SO₄, 4 H₂O.

L'examen du monocristal par la méthode du cristal tournant met en évidence un axe de symétrie binaire dirigé suivant l'aiguille. L'étude des strates correspondantes par la méthode de Weissenberg conduit à attribuer à $\rm UO_2SO_4$, 4 $\rm H_2O$. une maille de symétrie orthorhombique et de paramètres :

$$a = 18,97 \text{ Å}$$

$$b = 6,96 \text{ Å}$$

$$c = 11,25 \text{ Å}$$

La densité, déterminée à la température de $20\,^{\circ}\text{C}$, dans un picnomètre classique en prenant comme liquide de référence le tétrachlorure de carbone, est $d_{20\,^{\circ}\text{C}}=3,875$.

La dimension de la maille étant déterminée, le nombre de molécules s'obtient par la formule $n = \frac{V \times d}{M} \times N = 8,07$. Il faut admettre la valeur n = 8 pour le nombre d'uranium par maille.

C H A P I T R E I I I

ETUDE STRUCTURALE

DES HYDRATES DE SULFATE URANEUX

MISE AU POINT DE LA PREPARATION

La méthode de COPENHAFFER (16) semble la plus intéressante parmi toutes celles préconisées pour la préparation des hydrates du sulfate uraneux. Néanmoins, la mise en oeuvre de la préparation est longue.

Nous proposons une méthode inédite basée sur la réduction électrolytique des solutions de sulfate d'uranium VI.

Rappelons dans un premier temps les résultats relatifs à l'étude de la réduction des ions uranyles en milieu acide (17).

(1)
$$U(VI) / U(V)$$
 $UO_2^{++} + e$ $+$ UO_2^{+} $E = + 0,06 V$

(2)
$$U(V) / U(IV)$$
 $UO_2^+ + 4 H^+ + e^- + U^{4+} + 2 H_2O$ $E = + 0,55 V$
(3) $U(IV) / U(III)$ $U^{4+} + e^- + U^{3+}$ $E = -0,64 V$

(3)
$$U(IV) / U(III)$$
 $U^{4+} + e^{-} + U^{3+}$ $E = -0.64 \text{ V}$

(4)
$$U(VI) / U(IV)$$
 $UO_2^+ + 4 H^+ + 2 e^- \leftarrow U^{4+} + 2 H_2O E = + 0.31 V$

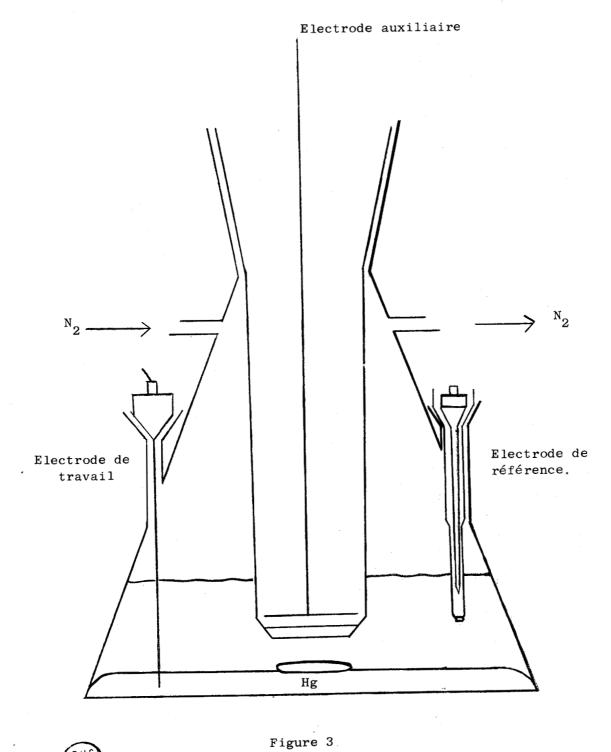
Seuls les systèmes (1) et (3) sont assez rapides à une électrode de mesure et la réaction en milieu acide peut être schématisée par :

$$2 UO_{2}^{+} + 4 H^{+} UO_{2}^{++} + U^{4+} + 2 H_{2}O$$

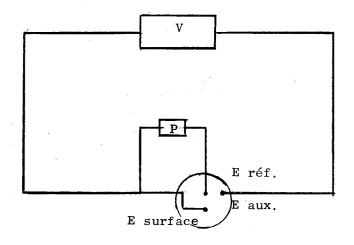
Donc à potentiel constant, légèrement inférieur au passage U(V) - U(III), nous sommes en présence de solutions d'uranium (IV). Le polarogramme d'une solution 10^{-3} en sulfate d'uranyle dans H_2SO_4 N/10 indique l'existence des solutions d'uranium IV aux environs de - 1 V.

En conclusion, les solutions d'U(IV) pourront être préparées par réduction électrolytique sur cathode de mercure, de solutions de sulfate d'uranyle, à un potentiel de - 1 V.

Une cellule d'électrolyse a été mise au point pour obtenir une certaine quantité de produit (fig. 3). Nous avons adopté un montage classique à 3 électrodes ; un potentiel V est imposé au moyen d'une alimentation stabilisée de puissance P = VI, aux bornes de la cellule.



$$V = E_S - E_{aux} + Ri$$
 avec :



E_S = potentiel de l'électrode à la surface de laquelle a lieu la réaction (cathode)

E aux. = potentiel de l'électrode auxiliaire (anode)

R = résistance intérieure de la cellule

= intensité traversant la cellule

Le problème est de maintenir $(E_S - E_{aux})$ constant. Il faut ainsi compenser la chute ohmique par des variations de la tension appliquée en vérifiant que le potentiel de l'électrode de travail reste constant par rapport à celui de l'électrode de référence.

Les équations (1) et (2) montrent que pour augmenter le courant d'électrolyse il faut diminuer la résistance interne de la cellule, ce qui nécessite des électrodes de large surface, espacées par une faible distance.

La cathode est constituée par une large nappe de mercure et l'anode par une feuille de platine de large surface, isolée par un pont du compartiment électrolytique afin d'éviter l'oxydation de la solution.

La solution de départ titre 10^{-2} atome gramme de sulfate d'uranyle dans $\rm H_2SO_4$ N/10. L'appareil ne permet pas de se placer instantanément dans la zone de potentiel désiré. Dès lors il nous a fallu suivre l'évolution de la réduction puis maintenir le potentiel aux environs de - 1 V dès l'apparition d'un composé vert.

L'électrolyse terminée, le produit est récupéré, lavé et séché. L'analyse chimique indique qu'il s'agit du sulfate uraneux tétrahydraté.

ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

La courbe d'analyse thermopondérale, tracée pour un programme de chauffe de 50°/1 sous courant d'azote sec et désoxygéné présente un palier bien net audelà de 380°C. (fig. 4).

La perte de 4 molécules d'eau indique l'existence du sel anhydre à ce palier.

Le point anguleux E révèle l'existence du monohydrate difficile à isoler compte tenu de son affinité pour l'eau.

Les clichés RX caractérisent chacune de ces phases.

Le sel anhydre est préparé par chauffage du tétrahydrate vers 450° sous courant d'azote sec et désoxygéné.

Le monohydrate est isolé par réhydratation contrôlée du sel anhydre.

PREPARATION DES HYDRATES DEUTERES.

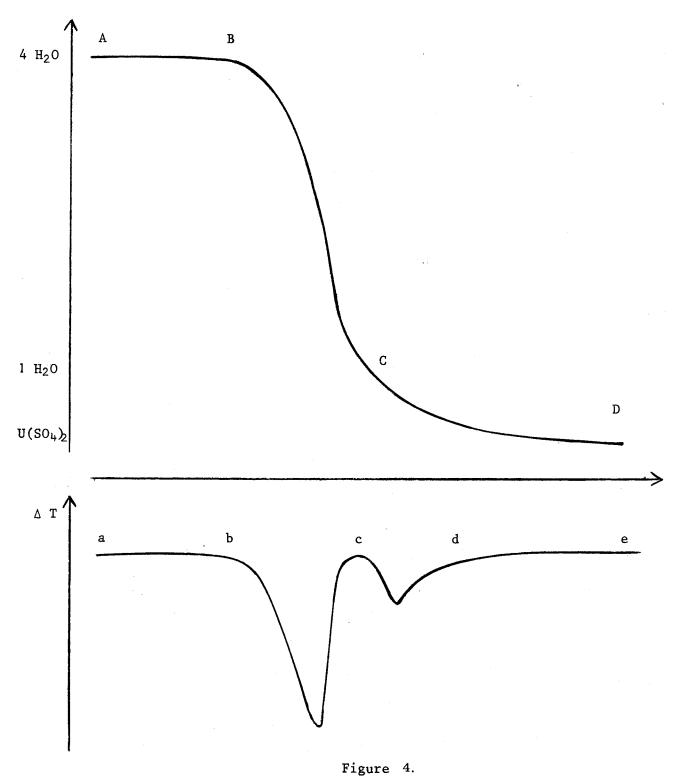
Les deutérohydrates sont obtenus par réhydratation contrôlée du sel anhydre.

ETUDE INFRA ROUGE DU SULFATE URANEUX TETRAHYDRATE : ANALYSE EN GROUPE-FACTEUR ; DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION.

Les données cristallographiques sur le tétrahydrate (18) permettent d'envisager une analyse en groupe facteur, seule méthode qui rende parfaitement compte des différents modes de vibration d'un solide cristallin.

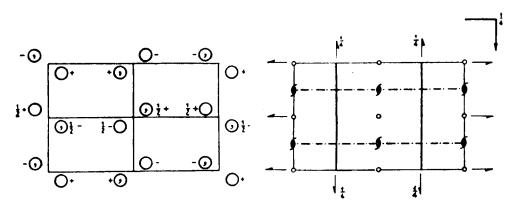
Le composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $P_{nma} = \sum_{2h}^{16}$. La maille élémentaire contient 4 molécules ; sa multiplicité est donc égale à 4 car pour les réseaux primitifs, les mailles élémentaires et réduites se confondent.

La consultation de la table internationale (fig. 5) relative au groupe d'espace P conduit aux résultats suivants.



Sulfate uraneux tétrahydraté : décomposition thermique

(1985) (1984)



Origin at I

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting possible reflections

8 d 1 $x,y,z; \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z; \bar{x},\frac{1}{2}+y,\bar{z}; \frac{1}{2}-x,\bar{y},\frac{1}{2}+z; \bar{x},\bar{y},\bar{z}; \frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z; x,\frac{1}{2}-y,z; \frac{1}{2}+x,y,\frac{1}{2}-z.$

possible reflections

0kl: k+l=2nh0l: No conditions hk0: h=2n

hkl: No conditions

hk0: h=2n h00: (h=2n) 0k0: (k=2n)00l: (l=2n)

General:

4 c m $x,\frac{1}{4},z;$ $\bar{x},\frac{3}{4},\bar{z};$ $\frac{1}{2}-x,\frac{3}{4},\frac{1}{2}+z;$ $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{4},\frac{1}{2}-z.$

4 b $\bar{1}$ 0,0, $\frac{1}{2}$; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$,0,0; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0.

4 a $\bar{1}$ 0,0,0; 0, $\frac{1}{2}$,0; $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$.

Special: as above, plus

no extra conditions

 $\begin{cases}
hkl: & h+l=2n; \quad k=2n
\end{cases}$

Symmetry of special projections

(001) pgm; a'=a/2, b'=b

(100) cmm; b' = b, c' = c

(010) pgg; c'=c, a'=a

Les uraniums se situent dans des sites 4 (c) c'est-à-dire de symétrie $\mathcal{C}_{_{\rm S}}$. Ainsi parmi tous les éléments de symétrie du cristal U(SO4) $_{_{\rm 2}}$, 4 H₂O il subsiste pour les atomes U un seul plan de symétrie.

Les groupements SO4 se trouvent dans des sites 8 (d) soit de symétrie \mathcal{E}_1 .

Il est raisonnable de penser que les molécules d'eau de cristallisation auront la symétrie des atomes d'oxygène qui les composent. Ainsi nous aurons :

- 8 groupements ${
 m H}_2{
 m O}$ situés dans des sites 8 (d) donc de site ${m \ell}_1$
- 8 groupements H_2O placés dans des sites 4 (c) qui se répartissent en 2 séries de 4 sites équivalents de symétrie (c) donc \mathcal{E}_{s} .

L'ensemble de ces données permet d'envisager un dénombrement relatif aux modes de vibrations du cristal.

Modes normaux de vibration

$$N_v = [3 \ Zp + 3 \ (Xp + Y)] - 3$$

le terme 3 Zp correspond aux modes normaux des groupements moléculaires H₂O.

 $Z = 4 \times 4$ molécules d'eau par maille

p = 3 atomes par molécule.

le terme 3(Xp + Y) est relatif aux modes normaux des groupements ioniques U $^{4^+}$ et $SO_4^{2^-}$.

 $X = 4 \times 2$ groupements polyatomiques SO₄

p = 5 atomes dans le groupement SO4

Y = 4 atomes d'uranium

le facteur 3 correspond aux modes acoustiques liés aux translations d'ensemble du cristal.

D'où N = 273 modes normaux de vibrations qui se répartissent en modes internes et externes.

Nombre de vibrations externes de translation :

$$N_{ext} T = [3 Z + 3 (X + Y)] - 3 = 81$$

Nombre de vibrations externes de libration ou rotation empêchée :

$$N_{oxt} = 3 Z + 3 X = 72$$

Nombre de vibrations internes :

$$N_{int.} = Z (3p - 6) + 3 (3p - 6) = 120$$

Ceci est un dénombrement succinct car il fait abstraction des différents types de vibrations possibles.

Détermination du nombre et de l'espèce des vibrations.

Deux méthodes permettent de rendre compte des différents modes de vibration d'un solide cristallin. Nous avons préféré la méthode HALFORD (18) qui donne plus de renseignements que celle préconisée par BHAGAVANTAM et VENKATARANYDU (19)

Principe

Dans un cristal, les molécules et les ions polyatomiques équivalents sont situés dans des sites de symétrie donnée.

HALFORD a montré que la symétrie de site est utilisable pour le dénombrement des modes de vibration à condition que les autres groupements de la maille soient considérés comme fixes dans leur position d'équilibre.

Détermination des modes internes de vibration.

Les mouvements des atomes d'une molécule isolée, par rapport à ses propres éléments de symétrie, sont classés suivant la méthode générale de dénombrement.

La molécule ou l'ion polyatomique est placé dans un site de symétrie donné, les mouvements sont alors classés par rapport aux éléments de symétrie du site, c'est-à-dire aux éléments communs au cristal et à la molécule. Ceci amène une première corrélation entre le groupe de symétrie de la molécule isolée et le groupe de site. Cette corrélation consiste à déterminer le nombre de représentations irréductibles du groupe de site dans le groupe moléculaire.

L'effet de site provoque en général un abaissement de symétrie donc un éclatement des modes dégénérés et une levée des interdictions formulées par les règles de sélection.

L'ensemble des vibrations de tous les ions ou molécules de même espèce se couplent dans la maille réduite, de façon symétrique ou antisymétrique par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie donc par rapport aux éléments du groupe facteur.

L'effet de couplage implique une corrélation entre le groupe de site et le groupe facteur. Cette corrélation consiste à déterminer le nombre de représentations irréductibles du groupe de site dans le groupe facteur.

Ces deux corrélations sont portées sur un diagramme dont la simple lecture nous permet de connaître l'évolution d'un mode de vibration de la molécule dans le cristal. Remarquons que les diagrammes de corrélations sont établis par le calcul mais la plupart figurent dans le DECIUS et WILSON (20).

Détermination des modes externes de vibration

Les molécules ou les ions polyatomiques, considérés comme des ensembles rigides, peuvent effectuer des mouvements de translation et de rotation empêchée (libration) dans leur site. Les modes normaux, associés à ces mouvements, sont déterminés par la symétrie du site occupé.

Ces mouvements se couplent de façon symétrique ou antisymétrique par rapport à tous les éléments de symétrie de la maille pour donner les modes externes. On utilise donc la corrélation entre le groupe facteur et le groupe de site.

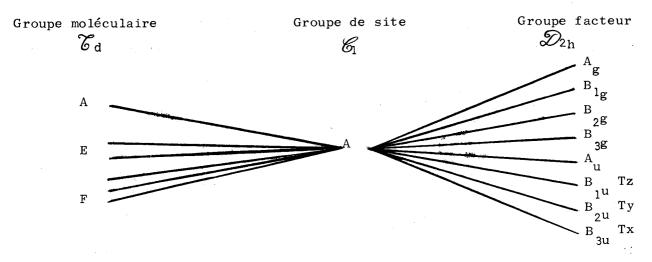
Détermination des modes de vibration internes pour chaque groupement à l'intérieur du cristal

- Groupements SO4

L'ion SO $_4^{2^-}$ possède à l'état isolé une symétrie $\mathbf{\mathcal{E}}$ d ; la représentation complètement réduite indique le nombre et l'espèce des vibrations :

$$\Gamma_{\mathbf{v}} = A_1 + E + 2 F_2$$

A partir des symétries connues : groupe moléculaire \mathcal{E} d, groupe de site \mathcal{E}_1 groupe facteur \mathcal{Q}_{2h} , nous pouvons établir le diagramme de corrélation. L'établissement de celui-ci est assez long, nous exposons uniquement le résultat final.



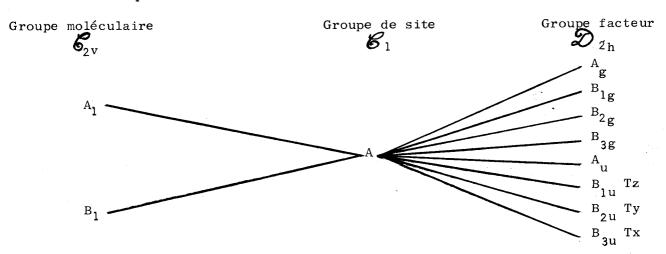
La vibration E, inactive en IR, conduit à 16 modes internes 2 $\frac{A}{g}$ $\frac{2}{1g}$ $\frac{B}{2g}$ $\frac{2}{3g}$ $\frac{B}{3g}$ $\frac{2}{u}$ $\frac{A}{u}$ $\frac{2}{u}$ $\frac{B}{2u}$ $\frac{2}{u}$ $\frac{B}{3u}$ dont 6 seront actifs en IR : $\frac{2}{u}$ $\frac{B}{2u}$ $\frac{2}{u}$ $\frac{B}{3u}$.

. - La vibration F, active en IR, conduit à 48 modes internes 6 A $_{g}$ $_{1g}$ $_{1g}$ $_{2g}$ $_{3g}$ $_{u}$ $_{1u}$ $_{2u}$ $_{3u}$ $_{3u}$ dont 9 sont actifs en IR : 3 B $_{u}$ $_{1u}$ $_{2u}$ $_{3u}$ $_{3u}$.

- Groupement H O

Le groupement H2O possède à l'état isolé la symétrie \mathcal{E}_{2^V} sa représentation réduite est : $\Gamma_V = 2~A_1~+~B_1$

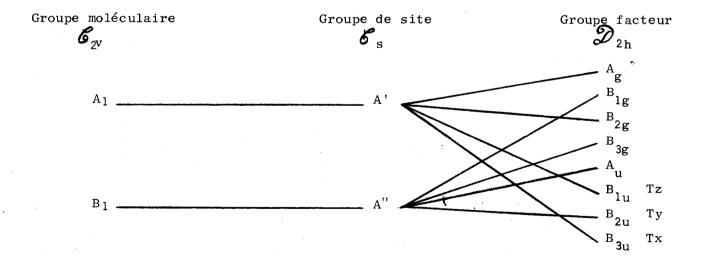
* Le diagramme de corrélation pour les 8 groupements H₂O possédant la symétrie de site **6** s'établit comme suit :



Il existe pour ces groupements H_2O une infinité de séries de 8 sites équivalents indiqués dans la table internationale relative au groupe P_{nma} .

- Les modes de vibrations A_1 , inactifs en IR, donnent 16 modes internes 2 A 2 B 2 B 2 B 2 B 2 B 2 B dont 3 sont actifs en IR B B B B 3 U 1 U 2 U 3 U
- La table internationale, relative au groupe d'espace P_{nma} , indique que les groupements H_2O de symétrie de site c_s se répartissent en une infinité de séries de 4 sites équivalents. Ils se trouvent dans des plans de position $(x \ \frac{1}{4} \ z)$, $(\bar{x} \ \frac{3}{4} \ z)$, $(\frac{1}{2} x, \ \frac{3}{4}, \ \frac{1}{2} + z)$, $(\frac{1}{2} + x, \ \frac{1}{4}, \ \frac{1}{2} z)$.

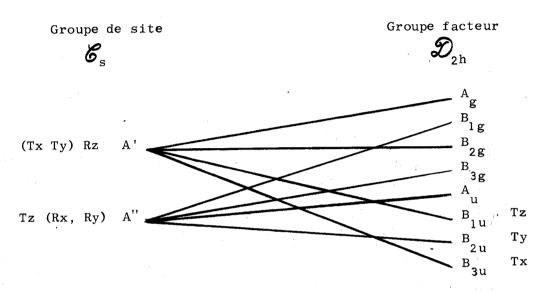
Nous devrions théoriquement dresser 2 tableaux de corrélation puisqu'il existe 2 séries de groupement H₂O. Nous avons les mêmes symétries pour chaque série donc les 2 tableaux seraient identiques. Il suffit d'en établir un seul et de multiplier les résultats par 2 dans le bilan.



- Les deux vibrations A_1 , actives en IR, conduisent à 8 modes internes A_1 , actives en IR : A_1 , actives en IR : A_2 et A_3 et A_4 et A_4 et A_5 et
- Le mode de vibration B1, actif en IR, conduit à 4 modes internes dont 1 est actif en IR : \mathbf{B}_{2u} .

Détermination des modes de vibrations externes.

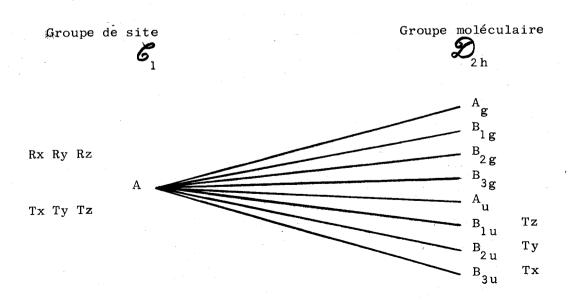
* Diagramme de corrélation pour les mons U4+



Bilan

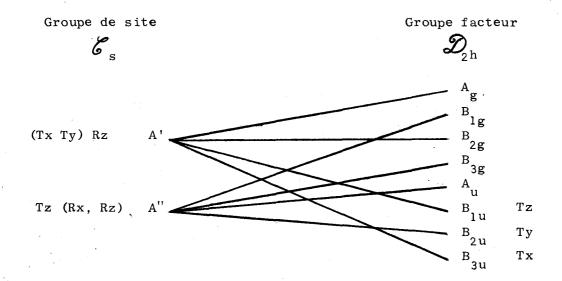
Pour les ions monoatomiques nous considérons uniquement les 3 translations suivant les 3 axes. Douze translations sont ainsi dénombrées dont 9 modes externes de translation : 2 A 2 B 2 B 2 B 3 B 3

* Diagramme de corrélation pour les ions SO_4^{2-} .



On peut dénombrer 24 modes externes de translation 3 A_g 3 B_{1g} 3 B_{2g} 3 A_u 3 B_{1u} 3 B_{2u} 3 B_{2u} 3 B_{3u} 6 B_{3u} 8 B_{3u} 8 B_{3u} 9 B_{3u}

- Le diagramme de corrélation pour les 8 groupements H_2O , situés dans les sites de symétrie \mathcal{E}_1 , est rigoureusement identique au diagramme précédent.
- Diagramme de corrélation pour les 2 séries de 4 groupements H₂O situés dans les sites de symétrie **E**_s. Comme pour la détermination des modes de vibration interne nous avons établi un seul diagramme, les résultats sont multipliés par deux pour effectuer le bilan.



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

Espèces de vibration	Nombre total de modes	Modes acoustiques	Modes e	xternes libration	Modes internes	Activité
Ag	36	0	12	8	16	Raman
Blg	33	O	9	10	14	Raman
B 2g	36	O	12	8	16	Raman
B 3g	33	O	9	10	14	Raman
A _u	33	О	9	10	14	Inactif
Blu	36	1	11	8.	16	IR
B 2u	33	1	8	10	14	IR
B _{3u}	36	1	11	8	16	IR
					- [
Total	276	3	81	72	120	
			153			

Nous retrouvons le résultat global établi en début de chapitre.

Pour chaque groupement du cristal, les diagrammes de corrélation entre le groupe moléculaire et le groupe de site permettent de déterminer l'activité des modes internes.

Modes internes de vibration des groupements SO_4^{2-} dans le cristal

La vibration A de l'ion isolé SO_{4}^{-} , inactive en IR, conduit à 1 mode de vibration A actif en IR dans le cristal ; de même la vibration E, inactive en IR, donne 2 modes de vibration A actifs et les vibrations F demeurent actives en IR.

En conclusion, l'effet de site, résultant de l'action du champ cristallin sur les groupements, provoque sur les ions ${\bf SO}_4^{--}$:

- une modification des règles de sélection : les modes A et E inactifs en IR dans le cas d'un groupement isolé deviennent actifs en IR pour un groupement

intégré dans le cristal

- une levée de dégénérescence : chaque mode F_2 actif en IR dans le cas d'un groupement isolé donne 3 modes actifs en IR pour un groupement intégré. Les séparations, dues aux effets de site, varient de $10~\rm cm^{-1}$ à $100~\rm cm^{-1}$, elles sont donc observables dans les spectres qui comporteront 4 séries de 1, 2, 3 et 3 bandes de vibration

Modes internes de vibrations des groupements H2O dans le cristal.

- * Pour les molécules d'eau situées dans les sites de symétrie **E**1 les vibrations A et B demeurent actives en IR dans le cristal.
- * Molécules d'eau situées dans les sites de symétrie \$\mathbb{E}_{S}\$

 Les 2 vibrations A, actives en IR dans le cas d'une molécule isolée, donnent 2 modes de vibration A' actifs en IR dans le cristal, de même la vibration B, active en IR dans le cas d'une molécule isolée, donne 1 mode de vibration A'' actif. L'effet de site ne perturbe pas les mouvements des groupements H2O situés dans les sites de symétrie \$\mathbb{E}_{S}\$.

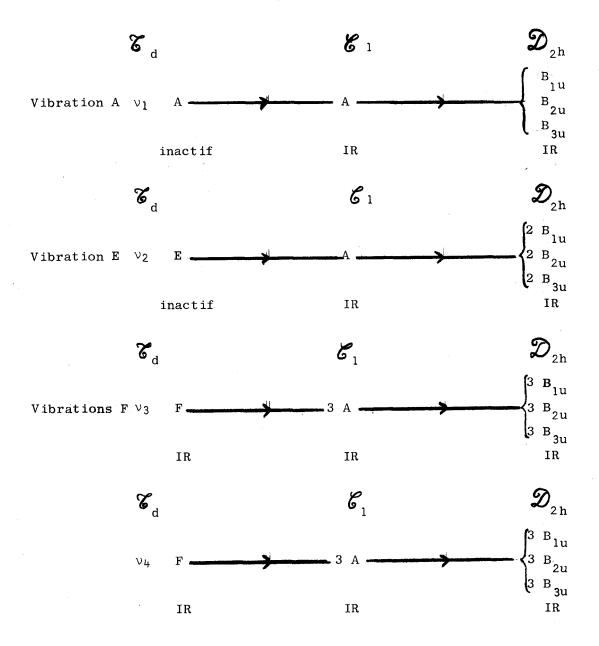
Remarque

L'existence de plusieurs types de molécules d'eau, perturbées différemment par l'action du champ cristallin, provoquera probablement un dédoublement ou un élargissement des raies fondamentales.

Après avoir envisagé l'effet de site, nous allons déterminer l'action de l'effet de couplage sur les modes de vibration internes de chaque groupement du cristal.

Action de l'effet de couplage sur les modes internes de vibration des groupements SO₄

La table de corrélation entre le groupe de site et le groupe facteur indique, pour la vibration A active en IR,8 modes A_g B_1 B_2 B_3 A_1 B_2 B_3 B_3 B_4 B_5 B_5 B_5 B_6 B_6



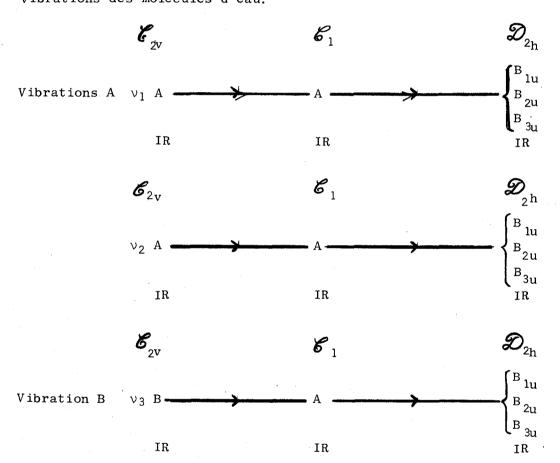
En conclusion, le spectre IR du groupement SO₄, intégré dans le cristal, se caractérise théoriquement par 4 séries fondamentales de bandes définies ci-dessus, soit au total 27 vibrations actives en IR.

Néanmoins les effets de couplages provoquent des séparations très faibles (inférieures à 10 cm⁻¹), inobservables dans les spectres obtenus avec des appareils de résolution moyenne. L'enregistrement fait apparaître uniquement l'enveloppe de ces vibrations, c'est-à-dire neuf bandes assez larges.

Action de l'effet de couplage sur les modes internes de vibrations des molécules H₂O.

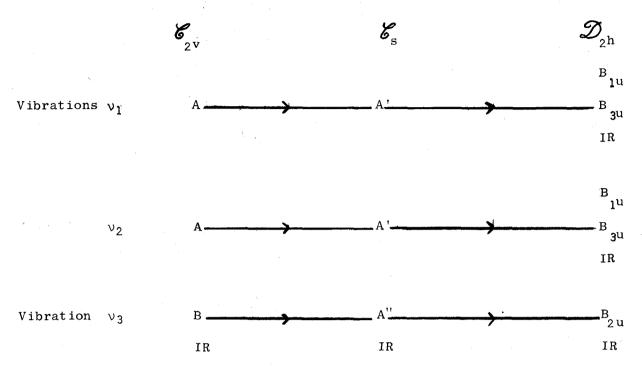
* Molécules d'eau possédant la symétrie de site 🞉 1

Schématisons les effets de site et de couplage sur les 2 modes de vibrations des molécules d'eau.



* Molécules d'eau possédant la symétrie de site 🐇

La table de corrélation indique pour le mode de vibration A' actif en IR, 4 modes A_g B_{1g} B_{1u} B_{3u} dont 2 sont actifs en IR: B_{1u} , B_{3u} ; de même pour la vibration A' 4 modes B_{1g} B_{3g} A_u B_{3u} , dont 1 actif en IR: B_{3u} .



En conclusion, le spectre IR des groupements H₂O doit se caractériser théoriquement par 3 séries de 3 bandes. Les effets de couplage sont en général inobservables, l'enregistrement comporte ainsi 3 larges bandes qui sont les enveloppes des vibrations de couplage.

Théoriquement nous observons un dédoublement des fréquences de vibration car les 2 types de molécules d'eau intégrées sont soumis à un champ cristallin de symétrie différente donc sont inégalement perturbés.

Expérimentalement la largeur des bandes ne permet d'observer le phénomène que dans le cas de perturbations très différentes. Dans ce cas les bandes de vibration sont effectivement dédoublées et en particulier les bandes de vibration de déformation.

L'existence de ponts hydrogène, confirmée par l'analyse cristallographique entraîne le glissement des raies fondamentales de l'eau. En effet, les liaisons hydrogène modifient la nature des constantes de force, donc les fréquences de vibration seront décalées.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés ci-dessous :

Cet ensemble de résultats confirme tout d'abord l'existence d'ions SO_4^- à l'intérieur de la molécule.

Ces groupements sont nettement perturbés par l'action du champ cristallin. L'effet de site ainsi que les effets de couplage sont donc assez intenses, ce qui signifie que la symétrie des ions SO_4^- évolue dans le contexte cristallin.

La présence de liaisons privilégiées entre un ou plusieurs oxygènes du groupement et le reste de la molécule est donc envisageable.

Les deux bandes de vibration ν_1 et ν_3 de l'eau ne sont pas séparables, la large bande enveloppe justifie la théorie exposée précédemment.

Le glissement en fréquence des bandes v_1 et v_3 , par rapport à celles de l'eau libre, milite en faveur de liaisons hydrogène avec le reste de la mo-lécule.

L'absence de bandes de libration permet de rejeter toute hypothèse d'eau de coordination. La très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les données théoriques confirme l'existence unique d'eau de cristallisation.

Le dédoublement de la bande v_2 permet d'affirmer que les molécules d'eau ont des positions différentes à l'intérieur du cristal.

En conclusion, la structure de la molécule $U(SO_4)_2$, 4 H₂O est constituée par un arrangement des groupements SO_4 et H₂O avec les atomes d'uranium à l'exclusion d'autres groupements.

La forte charge de l'ion U^{4+} milite en faveur de liaisons à caractère ionique entre le métal et les atomes d'oxygène des groupements SO_4 ou H_2O .

Les résultats de cette étude I.R. complétés par les analyses thermiques, permettent d'envisager les molécules d'eau liées par ponts hydrogène plus ou moins intenses, la liaison ionique U - O intervenant principalement pour la dernière molécule d'eau.

ETUDE INFRA ROUGE DU MONOHYDRATE ET DU SULFATE URANEUX ANHYDRE.

L'absence de données cristallographiques sur ces 2 sels ne permet pas l'analyse en groupe-facteur. L'étude est effectuée comme pour les sels d'uranyle : les molécules sont considérées comme un assemblage de groupements SO₄, H₂O et d'ions uraneux.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	U(SO ₄) ₂ , H ₂ O	U(SO ₄) ₂		
V1 SO ₄ V2 SO ₄ V3 SO ₄	1120 F (large)	1100 F (large)		
ν ₄ so ₄ ν ₂ Η 20	63 0 f 1630 F	642 f 542 f (large)		
ν ₁ H ₂ O ν ₃ H ₂ O	large bande centrée			

Les vibrations de valence symétrique v_1 et de déformation v_2 de l'ion SO_4 deviennent inactives en infra rouge. Une seule bande correspond à la vibration de déformation v_3 d'espèce F théoriquement triplement dégénérée. La vibration de

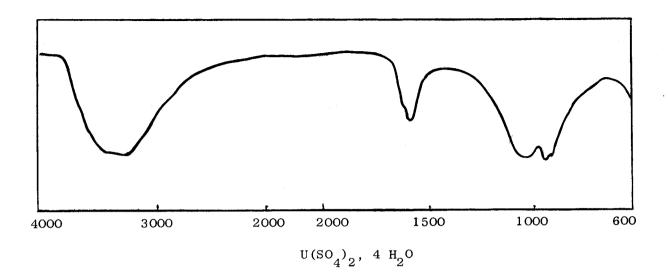
valence vu triplement dégénérée apparaît faiblement dédoublée dans le spectre.

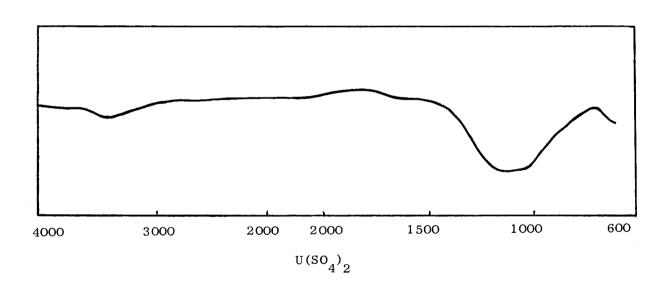
Cet ensemble de données permet d'envisager une très faible déformation de la symétrie \mathcal{E}_d de l'ion SO_4^{2-} pour chacun des 2 sels étudiés.

La seule présence des 2 bandes à $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ et 1630 cm^{-1} , bandes déplacées par deutération dans les rapports prévus théoriquement, confirme la présence d'eau de cristallisation dans le monohydrate.

L'hypothèse de départ concernant le nombre et la nature des groupements est vérifiée, il reste à envisager leur relation avec l'atome d'uranium. La forte charge de l'ion U⁴⁺ permet d'envisager des liaisons à caractère essentiellement ionique entre le métal et les atomes d'oxygène.

La large bande à 3200 cm⁻¹ confirme de plus la présence de liaisons hydrogène pour le monohydrate.







RESUME

ET.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons dans un premier temps entrepris l'étude structurale des 2 séries d'hydrates et deutérohydrates du sulfate d'uranyle ainsi que celle du sel anhydre commun aux deux séries : la spectrométrie d'absorption IR a été notre méthode de choix.

D'un point de vue général, cette étude fait ressortir l'existence des groupements H2O, SO₄ et UO₂ à l'exclusion de tout autre. Les groupements H₂O sont intégrés uniquement sous forme eau de cristallisation, la présence de ponts hydrogène est mise en évidence. Une structure à caractère essentiellement ionique entre le métal et les oxygènes des différents groupements est envisageable.

D'un point de vue plus particulier, il ressort que les hydrates supérieurs de la série B sont plus perturbés par l'action du champ cristallin que ceux de la série A, ce qui entraîne une symétrie angulaire pour l'ion ${\rm UO}_2^{2^+}$ ainsi qu'une évolution de la symétrie tétraédrique du groupement ${\rm SO}_{\rm h}$.

La première perte d'eau pour ces deux séries d'hydrate s'effectuant à basse température a permis de conclure que les premières molécules étaient faiblement liées.

Les divers groupements constituant le monohydrate B gardent leur symétrie propre dans l'édifice cristallin; ceci nous a permis de déterminer les valeurs des fréquences de vibration actives en IR pour un ion SQ_{+}^{-} isolé. L'anion UO_{2}^{2+} présente, dans cette molécule non perturbée, une symétrie linéaire qui doit correspondre à sa véritable nature à l'état isolé ; l'ion ne devient angulaire que sous l'action d'éléments extérieurs tel : champ cristallin, ponts hydrogène ...

Le sel anhydre est soumis à une action très intense du champ cristallin qui différencie notablement les fréquences de vibration couplées symétriquement (en phase) et les fréquences couplées antisymétriquement (en opposition de phase). Ce phénomène peut expliquer l'apparition de la bande à 795 cm⁻¹.

L'étude cristallographique a permis d'attribuer une structure orthorhombique avec 8 molécules par maille pour le sulfate d'uranyle tétrahydraté. La seconde étape de notre travail est relative à l'étude des hydrates du sulfate uraneux.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation du tétrahydrate, basée sur la réduction électrolytique des sulfates d'uranyle. Les données cristallographiques de $U(SO_4)_2$, $4~H_2O$ sont connues, nous avons entrepris une étude en groupe facteur d'où un dénombrement complet des modes de vibration dans le cristal.

Les fondements mêmes de ce calcul nous ont permis d'expliquer la largeur, en général importante, des bandes de vibration des composés minéraux cristallins, phénomène particulièrement important pour les molécules d'eau de cristallisation.

Une exploitation plus approfondie de cette théorie doit permettre d'obtenir des résultats très intéressants au point de vue structural. Un spectre de très haute résolution conduirait à l'observation des effets de couplage donc à la détermination du groupe d'espace. Par simple consultation des tables de corrélation, et internationales de cristallographie, il serait alors aisé d'en déduire la symétrie de site des différents groupements, c'est-à-dire leur position dans le cristal.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux consultés

- P. BARCHEWITZ, Spectroscopie Infra rouge, Gauthier-Villars, tome I, Paris, 1961 tome II, Paris, 1967.
- G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand Company Inc., 1950.
- WILSON, Decius, Cross Molecular vibrations, Mc Graw Hill Book, 1955.

Bibliographie.

- 1 J.M. LEROY, Thèse, Lille, 1966.
- 2 C. SCHULTZ SELLACK, Ber., 4, 1871, p. 12.
- 3 E. STARITZKY et A.L. TRUITT, A E C D, 3017, Décl., 1950.
- 4 B.E. GORDON et A.M. DENISOV, Ukrain. Khim. Zhur., 19, 1953, p. 368.
- 5 R.J. TRAILL, Amer. Miner., 37, 1952, p. 394.
- 6 G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, t. 2, p. 280.
- 7 FANKUCHEN, Physical Rev., 43, 1933, p. 1048.
- 8 ZACHARIASEN, Acta crystallogr., 1, 1948, p. 265-81.
- 9 G.T.T. CONN et C.K. WU, Trans. Faraday Soc., 34, 1938, p. 1483.
- 10 J. LECOMTE et R. FREYMANN, Bull. Soc. chim., 8, 1941, p. 622.
- 11 G. TRIDOT, thèse, Paris, 1955.
- 12 HARTER et GLEMSER, Z. Elecktrochem., 60, 1956, p. 746.
- 13 I. GAMO, Bull. chem. Soc. Jap., t. 34, 1961, p. 760-5, 1430-1.
- 14 SARTORI, FURLANI et DOMANI, J. Inorg. nucl. Chem., 8, 1958, p. 119.
- 15 G. CHOTTARD, J. FROISSARD, R. IMOLIK, Bull. Soc. chim., 11, 1967, p. 4331.
- 16 D.T. COPPENHAFFER, MC.W.-10, 1946 déclassé 1955.
- 17 G. CHARLOT, Les réactions électrochimiques, Masson, 1959, p. 107.
- 18 J.O. HALFORD, J. chem. Phys., t. 14, 1946, p. 395.
- 19 VENKATARAYUDU et BHAGAVANTAM, Proc. Indian Acad. Sci., 9 A, 1939, p. 224.
- 20 WILSON, DECIUS, CROSS, Molecular vibrations, Mc Graw Hill Book, 1955, p. 334-40.