

50376  
1994  
283

N° d'ordre : 1409

25 102 543

50376  
1994  
283

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

**Mohamed SAADI**

**LES URANYL-VANADATES BIDIMENSIONNELS DE CATIONS  
MONOVALENTS ET BIVALENTS**

soutenue le 23 novembre 1994 devant la commission d'examen

Président :	F. ABRAHAM
Rapporteurs :	M. TOUBOUL
	B. ELOUADI
Examineurs :	J.M. LEROY
	C. BREMARD
	M.F. DEBREUILLE-GRESSE
	C. DION

*A mes parents*

*A ma soeur*

*A mes frères*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (URA CNRS 452), dirigé par Monsieur J.C. BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L. à qui j'exprime mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur F. ABRAHAM, Professeur à l'U.S.T.L. qui a dirigé cette recherche, c'est grâce à sa compétence que ce travail a pu être réalisé. Je tiens à lui exprimer mon immense gratitude pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Monsieur M. TOUBOUL, Professeur à l'Université de Picardie, m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.*

*J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur B. ELOUADI, Professeur à l'Université de Paris XIII, qui a accepté d'être rapporteur de cette thèse.*

*Je suis reconnaissant à*

*- Madame M.F. DEBREUILLE-GRESSE, Ingénieur R & D à la COGEMA*

*- Monsieur J.M. LEROY, Professeur à l'E.N.S.C.L.*

*- Monsieur C. BREMARD, Directeur de Recherche au LASIR*

*d'avoir aimablement accepté de faire partie du jury.*

*Je ne saurais oublier Monsieur C. DION, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., pour l'encadrement dont j'ai bénéficié et surtout le soutien moral qu'il n'a cessé de m'apporter durant la réalisation de cette thèse. Je tiens à lui exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués.*

*De plus, je tiens à remercier :*

*- Monsieur P. CONFLANT, Professeur à l'E.N.S.C.L. à qui je dois tous mes clichés de diffraction X à haute température.*

*- Mesdames L. BURYLO et I. MASTRODICASA pour la réalisation pratique de ce mémoire.*

*Que tous mes camarades et le personnel du laboratoire trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.*

# SOMMAIRE

	<b>pages</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>CHAPITRE A</b> <b>LES URANYL - VANADATES DE CATIONS MONOVALENTS</b> <b><math>MUO_2VO_4 \cdot xH_2O</math> (<math>M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4</math>)</b>	
<b>I. Introduction et Bibliographie</b>	
I-1) Introduction	5
I-2) Bibliographie	6
<b>II. Synthèse, stabilité et caractérisation des phases anhydres et hydratées avec</b>	<b>11</b>
<b>M= Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH<sub>4</sub></b>	
II-1) Synthèse à l'état solide : M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag	11
II-2) Stabilité et hydrates	12
a) Composés MUV avec M = K, Rb, Cs, Tl, Ag	12
b) Composé de sodium : NaUV	14
c) Composé de lithium : LiUV	18
II-3) Synthèses en solution : M = Na, K, Rb, Tl, Ag, NH <sub>4</sub>	21
a) Synthèses sous pression normale	21
b) Synthèses hydrothermales	24
II-4) Stabilité thermique de NH <sub>4</sub> UV	26
II-5) Affinement des paramètres de mailles	30
a) Affinement des paramètres de mailles des composés MUV (M = K, Rb, Cs, Tl, NH <sub>4</sub> )	30
b) Affinement des paramètres de maille de NaUV	31
c) Détermination et affinement des paramètres de maille de AgUV	31
d) Détermination et affinement des paramètres de maille de LiUO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub>	31
e) Détermination et affinement des paramètres de maille de LiUO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	32

<b>III. Etude structurale et caractérisation infrarouge</b>	35
III-1) Etude structurale sur monocristaux de MUV (M = Na, K, NH <sub>4</sub> )	35
a) Obtention des monocristaux	35
b) Détermination de la structure	37
III-2) Affinement des structures de AgUV, TIUV, RbUV par la méthode de Rietveld	45
a) Généralités sur la méthode de Rietveld	45
b) Appareillage utilisé	49
c) Conditions expérimentales	49
d) Affinement des structures de MUV (M = Ag, Tl, Rb)	49
III-3) Description de la structure de MUV avec (M = Na, K, Rb, Tl, Ag, NH <sub>4</sub> )	56
III-4) Spectres de poudre des composés MUV (M = Na, K, Rb, Tl, Ag, NH <sub>4</sub> )	65
III-5) Caractérisation infrarouge des composés MUV (M = K, Rb, Cs, Tl, NH <sub>4</sub> , Ag), NaUV,4H <sub>2</sub> O et LiUO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O	68
<b>IV. Solution solide Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>UO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub></b>	72
IV-1) Synthèse	72
IV-2) Evolution de la maille cristalline	72
<b>V. Conductivité électrique</b>	76
V-1) Mesure de conductivité de la solution solide Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> UO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub>	
a) Carnotite KUV (x = 1)	77
b) NaUV (x = 0)	77
c) Solution solide Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> UO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub>	78
V-2) Conductivité comparées des phases MUV pures (M = Li, Rb, Cs, Tl, Ag)	80
V-3) Autres essais	83
<b>VI. Réactions d'échange</b>	84
VI-1) Echanges en milieu fondu	84
a) Echange à partir de NaUV	84
b) Echange à partir de KUV	87
c) Action des sels fondus sur LiUO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub>	89
VI-2) Echange en solution	90
a) Essais de synthèse de HUV,xH <sub>2</sub> O	90
b) Essais de synthèse de NH <sub>4</sub> UV	91
c) Essais de synthèse de AgUV,xH <sub>2</sub> O	92

**CHAPITRE B**  
**LES URANYL - VANADATES DE CATIONS BIVALENTS**

<b>I. Introduction et bibliographie</b>	97
I-1) Introduction	97
I-2) Bibliographie	98
<b>II . Synthèse des uranyl-vanadates de Sr, Ba, Pb, Co, Ni et des phases inédites de Cu, Zn, Cd</b>	102
II-1) a) Synthèse par réactions d'échange	102
b) Synthèse par voie hydrothermale des phases de Cd, Zn, Cu	103
c) Essais de synthèse à l'état solide	104
II-2) Stabilité des hydrates des phases de Cu, Cd, Zn	105
a) Composé de cuivre	105
b) Composé de Cadmium	108
c) Composé de zinc	110
<b>III . Détermination des mailles et affinement des paramètres de mailles de</b>	113
<b><math>M(UO_2)_2V_2O_8, 4H_2O</math> ; M = Cu, Zn, Cd</b>	
III-1) Détermination	113
III-2) Affinement	114
<b>IV . Etude structurale de <math>Cd(UO_2)_2V_2O_8, 4H_2O</math> et caractérisation infrarouge</b>	117
IV-1) Essais de préparation de monocristaux de $M(UO_2)_2V_2O_8, 4H_2O$ ; M=Cu,Cd	121
IV-2) Détermination structurale de $Cd(UO_2)_2V_2O_8, 4H_2O$	122
IV-3) Description de la structure de $Cd(UO_2)_2V_2O_8, 4H_2O$	126
IV-4) Caractérisation infrarouge de $M(UO_2)_2V_2O_8, 4H_2O$ ; M=Cu,Zn,Cd,Sr,Pb	134
<b>V . Essais de synthèse à partir de <math>Bi^{3+}</math></b>	137
V-1) Essais de synthèse d'Uranyl-Vanadates de $Bi^{3+}$	137
a) Synthèse en milieu aqueux	137
b) Essais de synthèse à l'état Solide	138
V-2) Synthèse de $BiVO_4$ à basse température	139

## **CHAPITRE C**

### **L'ORTHOVANADATE D'URANYLE : $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$**

<b>I . Mise en évidence de <math>(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>142</b>
I-1) Obtention en solution à pression atmosphérique	142
I-2) Obtention par voie hydrothermale	143
<b>II . Détermination de la structure de <math>(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>145</b>
II-1) Détermination de la maille	145
II-2) Collecte des intensités	145
II-3) Description de la structure	150
<b>III . Synthèse de <math>(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>156</b>
III-1) Synthèse par voie solide	156
III-2) Synthèse en solution	157
<b>IV . Stabilité et hydrates</b>	<b>158</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>161</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>165</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>171</b>

## **INTRODUCTION**



Les matériaux présentant une structure en couches font l'objet d'une attention particulière de la part des chimistes du solide. Le caractère bidimensionnel des structures leur confère en effet des propriétés remarquables dans les domaines de l'intercalation / désintercalation, des échanges ou encore de la conductivité ionique.

C'est ainsi que, dans le domaine des conducteurs anioniques, les matériaux les plus performants sont dérivés de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (1,2,3), composé constitué de l'alternance de couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  et de couches  $\text{VO}_{3,5} \square_{0,5}^{2-}$  déficitaires en oxygène. La substitution partielle du vanadium par de nombreux éléments conduit à la série de matériaux appelés BIMEVOX (4-12). Les premières études sur ces matériaux ont été réalisées au LCPS ; ils font actuellement l'objet de nombreuses recherches, tant dans les laboratoires français qu'étrangers (13-16).

Dans de nombreux conducteurs cationiques, le squelette est constitué de polyèdres oxygénés autour d'un métal de transition ou de post transition et de polyanions le plus souvent tétraédriques ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{VO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ , ...); citons, par exemple, les NASICON.

Le conducteur protonique le plus étudié est sans aucun doute HUP, l'hydrogénophosphate d'uranyle, sa structure est constituée de couches  $[\text{UO}_2\text{PO}_4]_n^{n-}$  formées d'ions uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$  et de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  (17-20). Les molécules d'eau et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont situés dans des espaces intercouches. De nombreux composés  $\text{M}_{1/p}^{\text{P}^+}[\text{UO}_2\text{PO}_4]^-$  ont également été étudié d'un point de vue structural.

D'importants minerais d'uranium sont constitués d'uranyl-vanadates. Ces uranyl-vanadates ont une composition qui rappelle celle des phosphates  $\text{M}_{1/p}^{\text{P}^+}[\text{UO}_2\text{PO}_4]^-$ , cependant comme le montre une étude structurale de la phase de césium  $\text{CsUO}_2\text{VO}_4$  (21,22), la constitution des feuillets  $[\text{UO}_2\text{PO}_4]_n^{n-}$  est différente : les ions uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$  y sont associés à des entités  $\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$ .

La structure en couches de ces composés et leur analogie avec HUP nous ont incité à reprendre leur étude, notamment d'un point de vue synthèse, structure et propriétés.

Dans le présent travail, nous limitons notre investigation à l'étude des composés de rapport  $\text{U}/\text{V}=1$ .

Le premier chapitre est consacré aux composés  $M_2^I(UO_2)_2V_2O_8$  qui s'apparentent à la Carnotite avec  $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4$ .

Le second chapitre est réservé principalement aux dérivés de métaux bivalents :  $M^{II}(UO_2)_2V_2O_8$  avec  $M = Zn, Cd, Cu...$

Les études portent sur la synthèse à l'état solide, la synthèse en solution et par voie hydrothermale. Elles débouchent sur l'obtention de composés connus ou nouveaux.

L'étude de la stabilité et notamment de la déshydratation de nombreux hydrates permet d'isoler d'autres hydrates inédits ainsi que des phases anhydres qu'il est parfois impossible de synthétiser par réaction à l'état solide.

Toutes ces espèces sont clairement caractérisées tant par diffraction X que par IR.

L'obtention de monocristaux par fusion du solide ou par voie hydrothermale permet de mener à bien de nombreuses études structurales. Dans d'autres cas, elles sont effectuées par la méthode d'affinement de Rietveld.

Les possibilités de réactions d'échange, liées à la structure en feuillets, sont testées, tant en milieu aqueux, qu'en milieu fondu.

La conductivité électrique est également mesurée en fonction de la température sur les composés des cations monovalents. Une attention particulière est portée aux composés de sodium et de potassium et à leur solution solide  $Na_{1-x}K_xUO_2VO_4$  ( $0 < x \leq 1$ ).

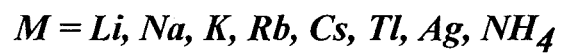
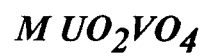
Dans le cas des métaux bivalents étudiés (Cu, Cd, Zn), les molécules d'eau des espaces interfeuillets complètent le polyèdre de coordination du métal.

Le dernier chapitre décrit la synthèse et la structure d'une phase originale, l'orthovanadate d'uranyle  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  ; obtenue fortuitement lors d'essais de synthèse de  $H_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot xH_2O$  ; l'équivalent pour le vanadium de HUP,  $xH_2O$ .

Cet orthovanadate est en fait un uranyl-vanadate d'uranyle et par analogie avec les phases précédentes et HUP, il peut être formulé  $(UO_2)_{0.5}[UO_2VO_4] \cdot 2.5H_2O$ .

## ***CHAPITRE A***

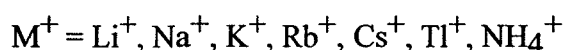
### ***LES URANYL-VANADATES DE CATIONS MONOVALENTS***



# I. INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE

## I-1) Introduction

Les groupements uranyle et vanadique s'associent le plus souvent dans le rapport  $U/V = 1$  pour former l'anion  $[UO_2VO_4]^-$  dont les sels anhydres ou plus ou moins hydratés sont connus pour les cations monovalents suivants :



Différents indices (possibilités d'échanges cationiques, ébauches structurales,...) tendent à prouver que ces composés sont constitués de feuillets  $[UO_2VO_4]_n^{n-}$  résultant de l'association d'anions uranyl-vanadiques.

Pour des raisons d'ordre structural qui seront exposées plus loin, il est préférable de désigner aujourd'hui ces feuillets par l'écriture  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$

Les cations sont situés entre les feuillets et devraient présenter une certaine mobilité qui fait, d'un point de vue de chimie du solide, tout l'intérêt de ces composés. C'est ce rapport entre la structure et la conductivité cationique ou les possibilités de réactions d'échange que nous allons tenter de mettre en lumière au cours du présent chapitre.

Nous nous intéressons aux composés  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  (avec  $M$  = cation monovalent) sur le plan de

- la synthèse à l'état solide et en solution,
- la recherche de nouveaux composés,
- la détermination de la stabilité des différentes espèces anhydres et hydratées,
- la caractérisation des phases par diffraction X et par infrarouge,
- l'établissement de la structure de certains composés et d'une manière générale, l'approfondissement des connaissances structurales de toute cette famille de composés,
- la recherche de solutions solides entre phases isotypes,
- la mesure de la conductivité électrique en fonction de la température,
- l'étude des possibilités de réactions d'échange en milieu fondu et en solution.

## I-2) Bibliographie

Le chimiste français A. Carnot découvre en 1887 le premier représentant de cette famille : l'uranyl-vanadate d'ammonium.

Cherchant à mettre au point une méthode de dosage du  $V^{5+}$  en solution aqueuse, il observe la précipitation des ions vanadiques par les ions uranyles en présence d'ions ammonium et attribue au composé jaune citron isolé, la formule  $NH_4UO_2VO_4 \cdot 0,5H_2O$  (23)

Pour lui rendre hommage, le nom Carnotite est donné en 1889 à une variété minéralogique d'uranyl-vanadate de potassium plus ou moins hydratée de formule :  $K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 1-3H_2O$ .

La Carnotite constitue un minerai secondaire d'uranium très important. Aux Etats-Unis, où elle est particulièrement abondante, notamment dans le Colorado et l'Utah, elle représente la principale ressource minière en uranium et vanadium. Elle est exploitée en Australie. Dernièrement, elle a été découverte au Maroc et en petites quantités, en France, dans le département de Saône et Loire (Mines des Brosses en Grury).

Récemment, d'autres variétés minéralogiques qui s'apparentent à la Carnotite ont été identifiées :

- en 1972, une variété considérée comme Carnotite de Thallium est décrite en URSS (24), la composition massique en % est la suivante :

$K_2O$  : 8,00% ;  $Tl_2O$  : 4,13 ;  $Na_2O$  : 0,26 ;  $CaO$  : 0,14 ;  $MgO$  : 0,16 ;  $Fe_2O_3$  : 1,18 ;  $SiO_2$  : 0,35 ;  $V_2O_5$  : 21,92 ;  $P_2O_5$  : 0,24 ;  $UO_3$  : 60,73 ;  $H_2O$  : 1,33 ;

- M.A. Aleksseeva et *al.* découvrent en URSS, en 1974, une variété riche en sodium la Strelkinite de formule :  $Na_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 6H_2O$  (25) ;

- en 1982, un autre minéral, la Margaritasite (26) de formule  $[Cs_{1.38}(H_3O^+)_{0.35}K_{0.29}](UO_2)_{1.99}(V_2O_8)_{1.00} \cdot 1,07H_2O$  est mis en évidence au Mexique.

En ce qui concerne la synthèse de ces composés, elle est réalisée pour la première fois en 1924 pour la Carnotite et son analogue sodique que nous appelons par extension Carnotite de sodium.

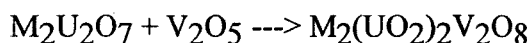
Canneri et Pestelli (27) procèdent par fusion du mélange de  $\text{UO}_3$  (ou d'un sel d'uranyle à anion volatil) et d'un grand excès du métavanadate alcalin approprié. Après refroidissement, la dissolution dans l'eau chaude du métavanadate alcalin en excès permet de recueillir les cristaux de carnotites insolubles.

Dans le but d'obtenir des monocristaux utilisables pour des études structurales, Sundberg et Sillen (28) proposent de fondre un mélange de carbonate de potassium, d'hémipentoxyde de vanadium et de diuranate d'ammonium dans un grand excès de carbonate de potassium. Les auteurs obtiennent des monocristaux de  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ , mais également un autre uranyl vanadate non identifié.

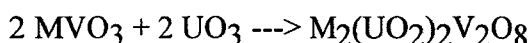
Barton (29) en 1958 définit les spectres X des composés  $\text{M}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  avec  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ , dont il réalise la synthèse en utilisant la méthode de Canneri et Pestelli.

Une étude plus systématique (30) montre que la synthèse à l'état solide de  $\text{M}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  avec  $\text{M} = \text{Na}$  et  $\text{K}$  peut être effectuée dès  $600^\circ\text{C}$  par réaction dans les proportions stoechiométriques des différents mélanges suivants :

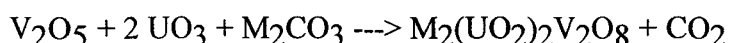
- mélange binaire de diuranate alcalin  $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) et d'hémipentoxyde de vanadium :



- mélange binaire de métavanadate alcalin  $\text{MVO}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) et de trioxyde d'uranium :



- mélange ternaire  $\text{UO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$ , l'oxyde alcalin étant formé par décomposition in situ du carbonate  $\text{M}_2\text{CO}_3$  avec  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$  et  $\text{Li}$  :



La synthèse de la phase d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  n'est évidemment possible qu'en solution. Après Carnot, de nombreux auteurs l'ont reprise. Le point de discordance se situe au niveau du nombre de molécules d'eau d'hydratation du composé.

Blair (31) considère exacte la formule de Carnot et utilise la réaction de précipitation pour doser l'uranium tandis que Lewis (32), en 1940, établit que le précipité séché à 105°C est un hydrate à 3H<sub>2</sub>O.

Morette (33), en 1950, opérant dans des conditions un peu différentes (mélange de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> et de sel d'uranyle) confirme de nouveau la formule de Carnot tandis que Barton (29) en 1958, suivant la méthode décrite par Murata (34) considère le composé (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> anhydre. Il en donne le spectre X avec seulement sept raies car le produit est mal cristallisé. C'est toujours ce seul spectre qui figure dans le fichier JCPDS pour ce composé (n°11-297).

Reprenant la méthode de Morette, en 1976, Botto et Baran (35) obtiennent un produit mal cristallisé considéré comme : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.5H<sub>2</sub>O.

Sur le plan structural, la première étude paraît en 1949. Sundberg et Sillen (28) s'intéressent à la Carnotite et proposent un arrangement en feuillets [UO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup> entre lesquels s'insèrent les cations alcalins. Ils considèrent que le vanadium a un environnement tétraédrique d'atomes d'oxygène VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dans le motif [UO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

G. Donnay et J.D.H. Donnay (36) confirment, en 1955, les paramètres de la maille monoclinique définie par Sundberg et Sillen ainsi que le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c.

En 1957, D.E. Appleman effectue un premier travail structural concernant la Carnotite (37). L'existence du groupement V<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>6-</sup> (au lieu de VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) est pour la première fois suggérée.

Barton (29), en 1958, publie un article très important concernant la synthèse de la Carnotite et de ses analogues de Na, Rb, Tl et Cs. Il détermine, dans chaque cas, les paramètres de la maille élémentaire qui est toujours monoclinique.

En rassemblant et comparant ses résultats (tableau 1) avec ceux de divers échantillons naturels ou synthétiques de Carnotite et de composés analogues, nous constatons que la maille est toujours monoclinique (avec β ≈ 104°) et que deux paramètres b et c ne varient pas ou très peu alors que le troisième a est sensible à la taille du cation et au degré d'hydratation de l'échantillon.

Cette remarque très importante tend à prouver l'isotypie structurale de tous ces composés et l'existence de feuillets constituant le plan (100) et imposant des paramètres b et c constants.

En 1965, Appleman (21) n'ayant pu obtenir de bons cristaux de Carnotite publie la structure d'un analogue au césium :  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ .

Cette structure a été confirmée très récemment (1993) par affinement sur poudre, en utilisant la méthode de Rietveld appliquée à la diffraction des neutrons (22).

Les feuillets évoqués précédemment sont constitués d'enchaînement de bipyramides  $(\text{UO}_2)\text{O}_5$  et d'entités  $\text{V}_2\text{O}_8$  constituées de deux pyramides à base carrée  $\text{VO}_5$  reliées par une arête.

Cette famille de composés doit être représentée par la formulation :  $\text{M}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ .

Par analogie avec l'écriture adoptée :  $\text{HUP},4\text{H}_2\text{O}$  pour désigner l'hydrogène phosphate d'uranyle  $\text{HUO}_2\text{PO}_4,4\text{H}_2\text{O}$ , composé également à structure en feuillets, qui est le meilleur conducteur protonique connu à ce jour, nous emploierons par la suite le symbolisme  $\text{MUV}.x\text{H}_2\text{O}$  pour représenter les composés  $\text{M}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8.x\text{H}_2\text{O}$ .



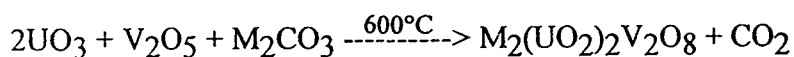
Tableau 1 : Données cristallographiques des composés  $M_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot xH_2O$

Composés	Symétrie	Z	G.S	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	Ref
$Na_2(UO_2)_2V_2O_8$ synthétique	Monocl.	2		6,131	8,351	10,362	100,58	(29)
$Na_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 6H_2O$ Strelkinite	orthorh.	8	Pnmm ou Pnm2	32,72	8,36	10,64		(25)
$K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$ Carnotite	Monocl.	2	$P2_1/c$	6,91	8,41	10,47	103,7	(29)
$K_2(UO_2)_2U_2O_8$ synthétique	Monocl.	2	$P2_1/c$	6,59	8,41	10,47	103,8	(29)
$Rb_2(UO_2)_2V_2O_8$ synthétique	Monocl.	2		6,93	8,43	10,49	105,4	(29)
$Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$ synthétique	Monocl.	2	$P2_1/c$	7,32	8,45	10,51	106,05	(29)
$(Cs,K,H_3O^+)_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot H_2O$ Margaritasite	Monocl.	2	$P2_1/c$	7,252	8,425	10,514	106,01	(26)
$Tl_2(UO_2)_2V_2O_8$ synthétique	Monocli	2		6,82	8,41	10,48	105,3	(29)
$Tl_2(UO_2)_2V_2O_8$ variété minéralogique	Orthorh.			6,91	8,42	10,19		(24)
$(NH_4)_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$ synthétique	Monocl.	2	$P2_1/c$	6,90	8,48	10,43	102,6	(35)

## II. SYNTHÈSE, STABILITÉ ET CARACTÉRISATION DES PHASES ANHYDRES ET HYDRATÉES AVEC M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH<sub>4</sub>

### II-1) Synthèse à l'état solide : M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag

Nous employons le procédé le plus rationnel cité dans la littérature consistant à faire réagir un mélange stoechiométrique (30). Pour éviter la synthèse d'espèces intermédiaires (M<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou MVO<sub>3</sub>), nous partons du mélange stoechiométrique ternaire UO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui réagit suivant le schéma :



La décomposition du carbonate est réalisée in situ. La qualité des produits de départ est contrôlée par diffraction X et leur état d'hydratation réel est mesuré par ATG afin d'assurer aux mélanges mis à réagir des proportions exactes.

Il existe de très nombreuses variétés de trioxyde d'uranium (UO<sub>3</sub>) anhydres et plus ou moins hydratées. Le trioxyde jaune commercial (Prolabo-rectapur) que nous utilisons correspond pondéralement à l'hydrate UO<sub>3</sub>.1H<sub>2</sub>O. L'oxyde U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prolabo RP) peut également être utilisé ; l'uranium est totalement réoxydé au degré +6 au cours du processus de synthèse.

L'hémipentaoxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> résulte de la calcination à l'air du métavanadate d'ammonium purifié par précipitation. Il est parfaitement anhydre et conservé à l'étuve. Son spectre X est conforme aux indications de la littérature [fiche JCPDS 9-387].

Les carbonates : M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont des produits commerciaux : [(M = Li et Na : Prolabo RP) ; (M = Cs, Ag, Tl : Aldrich) ; (M = Rb : Johnson Matthey)]. Ils sont anhydres ; cependant, pour ôter d'éventuelles traces d'eau, nous les portons 24h à l'étuve avant chaque utilisation. Le carbonate de potassium est un hydrate à 1,5H<sub>2</sub>O (Prolabo RP). Il est déshydraté et conservé à l'étuve.

Les produits de départ, pesés dans les proportions stoechiométriques, sont finement broyés et mélangés intimement dans un mortier d'agate jusqu'à obtention d'une poudre bien homogène. Celle-ci est introduite dans un creuset d'alumine, puis portée progressivement à 600°C, température à laquelle elle est maintenue pendant 24 h. De nouveau broyée, elle est remise au four pendant 24 h. Nous avons vérifié par quelques manipulations en nacelles d'or et de platine, qu'il n'y avait pas réaction avec l'alumine

Les produits réagissent facilement et les réactions, suivies par diffraction X et variations pondérales, s'avèrent quantitatives dans ce laps de temps qui est relativement court pour des réactions solide-solide.

## **II-2) Stabilité et hydrates**

### **a) Composés MUV avec M = K, Rb, Cs, Tl, Ag**

Les produits obtenus ont une couleur jaune-citron à l'exception de AgUV qui est jaune paille.

Le cliché de diffraction X pour CsUV correspond parfaitement aux indications du fichier JCPDS (fiches n°11-337).

Par contre les spectres de KUV, RbUV et TlUV présentent en plus des raies indiquées dans le fichier JCPDS (fiches n°11-338, 11-336 et 11-308), d'assez nombreuses autres raies, même assez intenses que nous indexons parfaitement. L'absence ou plus simplement l'atténuation de certaines raies peut-être liée à un phénomène d'orientation préférentielle fréquemment observé dans cette famille de composés à caractère bidimensionnel.

Pour la phase d'argent il s'agit d'un composé inédit que nous obtiendrons également par d'autres voies.

Ces différentes phases, toutes parfaitement anhydres, abandonnées plusieurs mois à l'air, à température ambiante, ne donnent aucun signe d'hydratation, même placées dans une atmosphère "humide".

En dehors de AgUV qui fond de manière incongrue à 850°C, avec formation notamment de  $U_3O_8$  solide toutes ces phases sont thermiquement très stables, leurs températures de fusion sont supérieures à 1000°C. Elle valent respectivement 1081°C pour TIUV, 1185°C pour KUV, 1225°C pour RbUV et 1230°C pour CsUV (fig A.1).

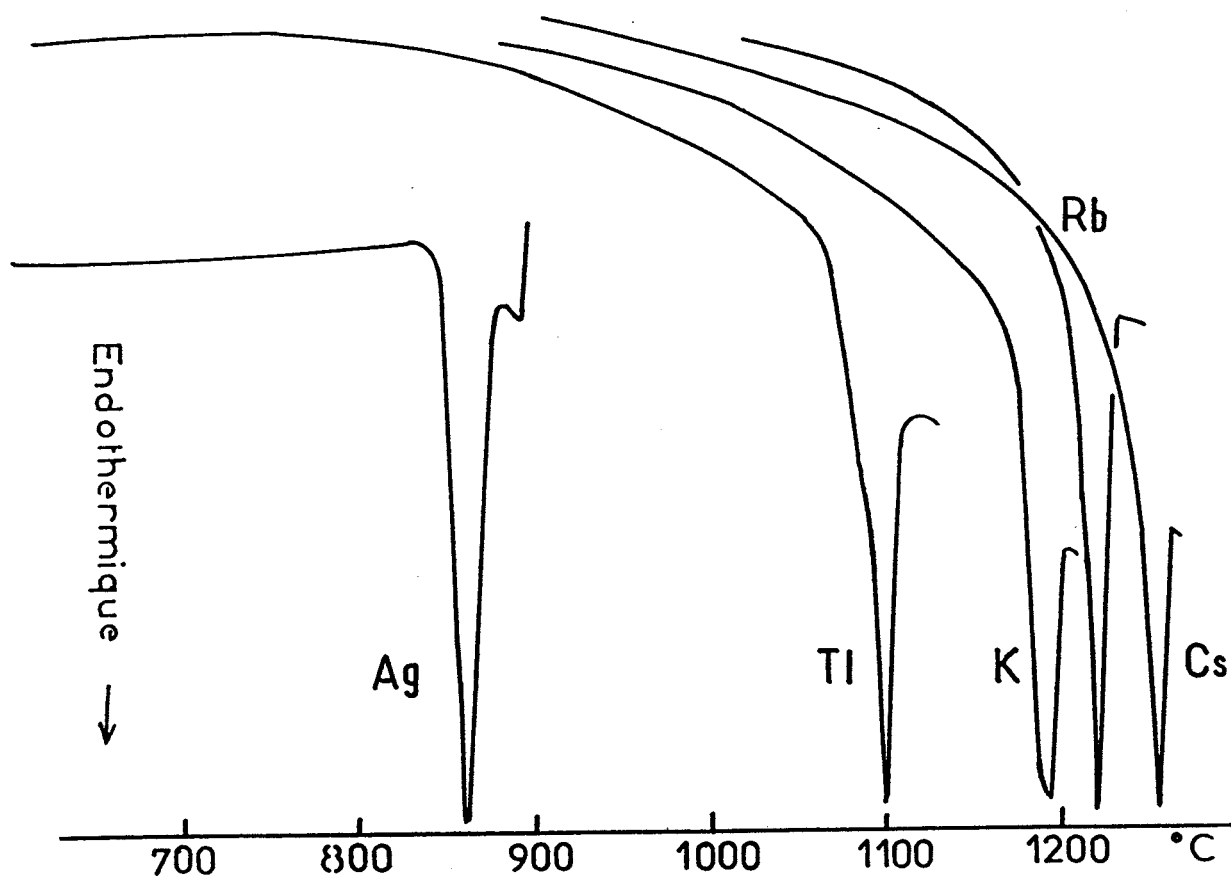


Figure A.1 : Courbes ATD de MUV ( $M = Ag, Tl, K, Rb$  et  $Cs$ )

## b) composé de sodium : NaUV

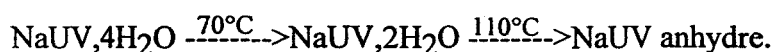
Le spectre X de l'échantillon obtenu après réaction diffère de celui de Barton (29) relatif à NaUV anhydre et de celui de Alesksseeva (25) concernant la variété minéralogique NaUV,6H<sub>2</sub>O.

Il correspond à un hydrate inédit, NaUV,4H<sub>2</sub>O qui se forme rapidement à l'air, à température ambiante, à partir de l'espèce anhydre.

La perte de masse, lors de la réaction de synthèse, déterminée par pesée dès la sortie du four, est conforme à la formation de l'espèce anhydre. Le suivi pondéral du produit abandonné à l'air, à température ambiante, indique un gain de masse, tendant vers une valeur limite constante, qui correspond à la formation de l'hydrate NaUV,4H<sub>2</sub>O.

La courbe ATG (fig.A.2) relative à la déshydratation de ce dernier indique une perte massique totale d'eau de 8% en accord avec la formule NaUV,4H<sub>2</sub>O.

Cette même courbe, tracée avec un programme de chauffe de 0,5°C/mn montre que la déshydratation s'effectue en deux étapes selon le processus.



L'hydrate à 4H<sub>2</sub>O commence à se décomposer dès 70°C pour donner l'hydrate inédit à 2H<sub>2</sub>O qui lui même commence à perdre son eau dès 110°C pour former l'espèce anhydre NaUV.

Lors de cette expérience, après obtention de la phase anhydre, le chauffage du four a été coupé et l'enregistrement pondéral permet de suivre la réhydratation. Celle-ci s'effectue en quelques heures sous air à température ambiante. Le fait inattendu est qu'il y a directement formation de l'hydrate NaUV,4H<sub>2</sub>O.

L'enregistrement de la déshydratation de NaUV,4H<sub>2</sub>O avec un programme plus rapide, 1°C/mn permet toujours de voir clairement l'existence de NaUV,2H<sub>2</sub>O.

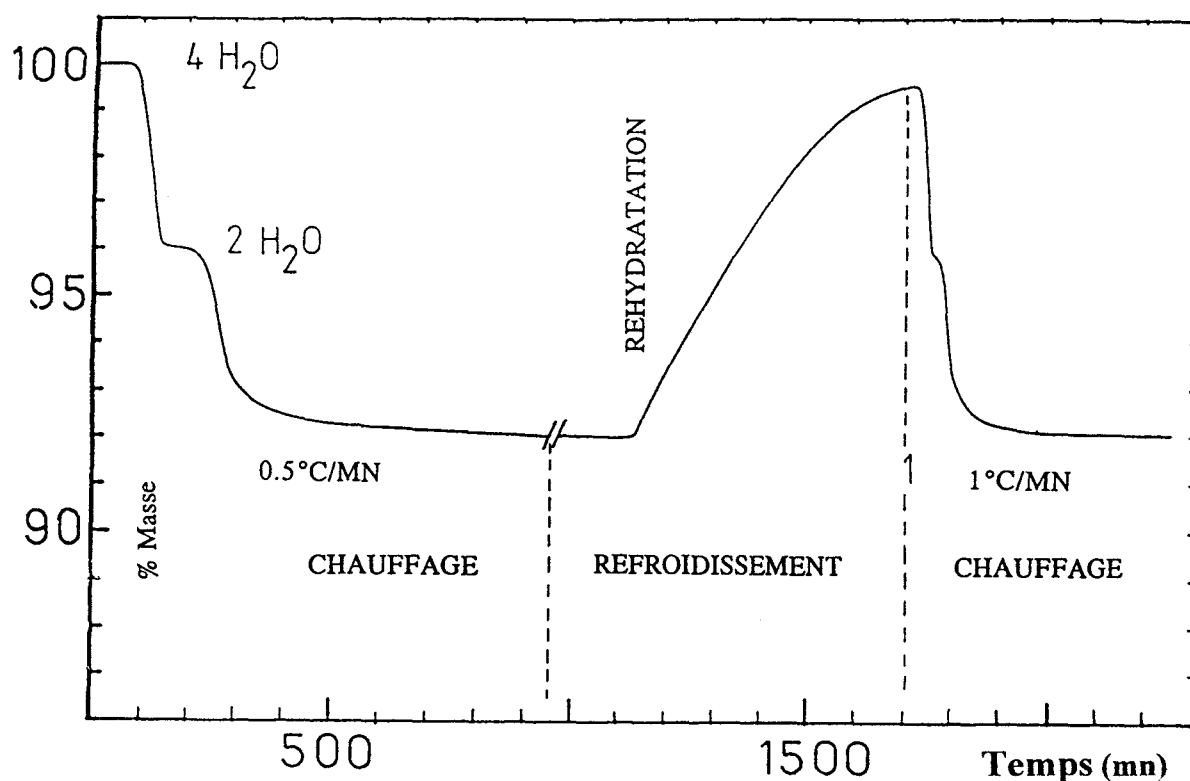


Figure A.2 : Courbe ATG de NaUV,4H<sub>2</sub>O

L'analyse par diffraction X en fonction de la température, à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné, (fig.A.3) confirme ces résultats. Les spectres de NaUV,4H<sub>2</sub>O, de NaUV,2H<sub>2</sub>O et de l'espèce NaUV anhydre sont parfaitement observés. L'espèce anhydre possède un cliché proche de celui donné par Barton (29). Le cliché de DXHT montre que la réhydratation est quasi immédiate dès le retour à l'ambiante. C'est la phase NaUV, 4H<sub>2</sub>O qui se reforme directement comme l'a déjà montré la courbe d'ATG.

Les températures de déshydratation sont légèrement différentes ; ces décalage sont dus, d'une part, à une vitesse de chauffage différente, et d'autre part, à la position des thermocouples pour les deux expériences

La figure (A.4) représente le suivi de la déshydratation de NaUV, 4H<sub>2</sub>O en fonction de la température au moyen du diffractomètre Siemens D5000, équipé d'une chambre chauffante Anton Paar HTK1600. Les spectres sont enregistrés à différentes températures par pas de 10°C ou moins dans la zone sensible des hydrates. L'évolution des spectres confirme les résultats précédents.

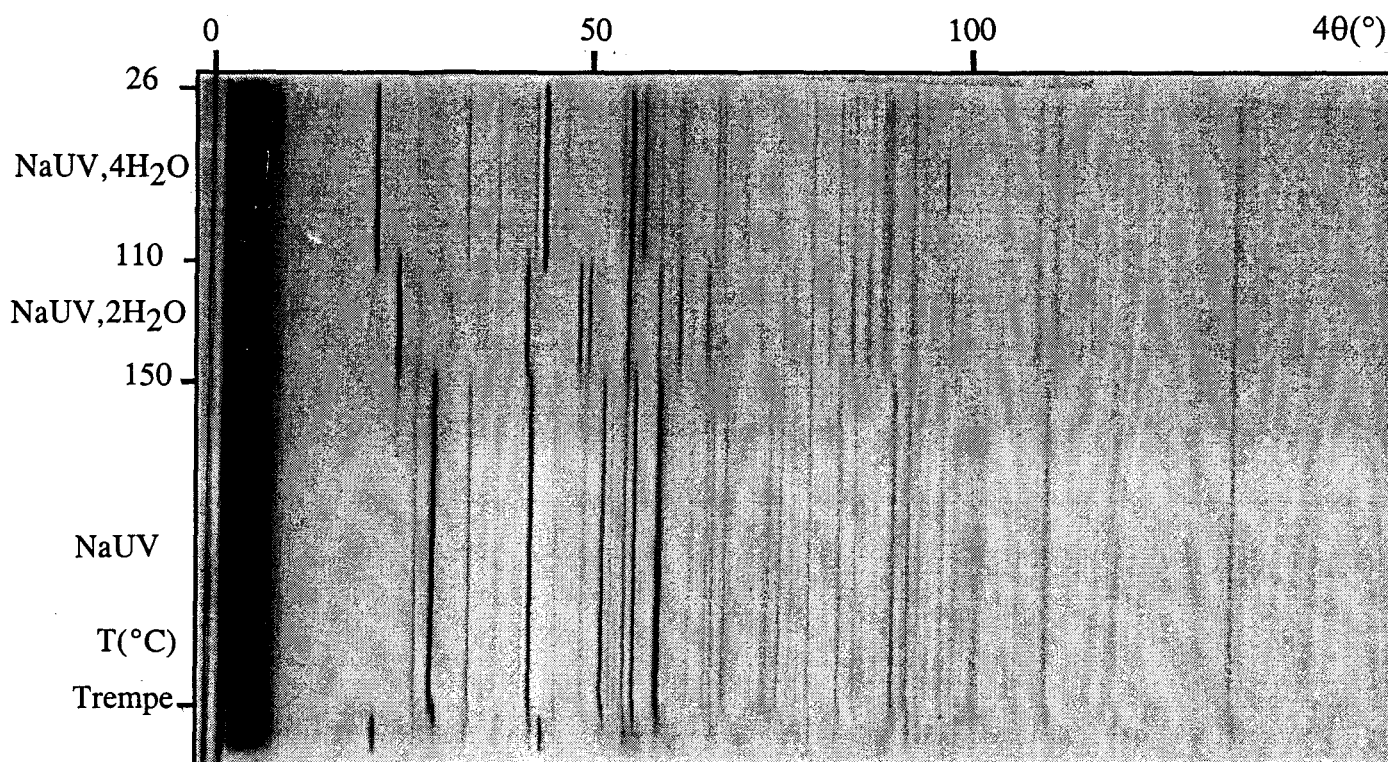


Figure A.3 : Cliché DXHT de NaUV,4H<sub>2</sub>O

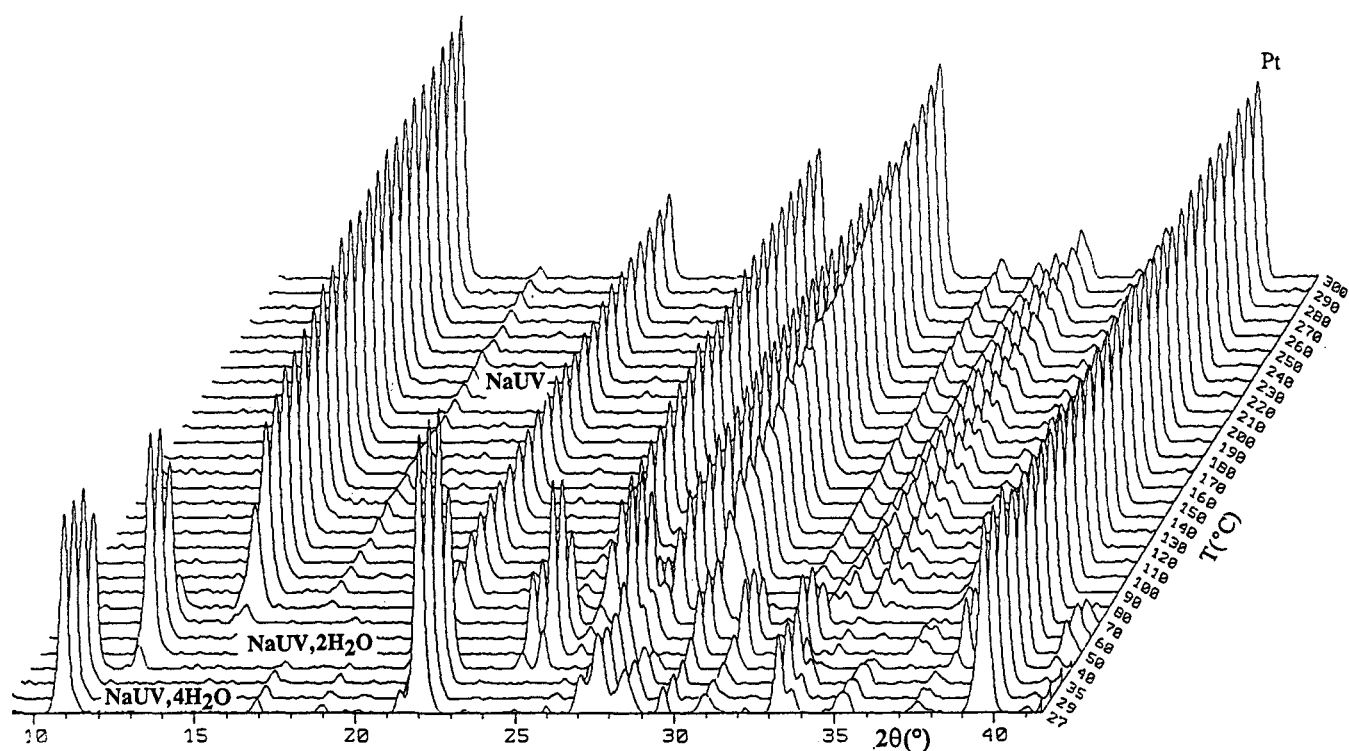


Figure A.4 : Evolution du diagramme de poudre de NaUV,4H<sub>2</sub>O  
en fonction de la température

La courbe d'ATD (fig.A.5) relative de  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  tracée avec un programme de  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ , présente trois pics endothermiques. Les deux premiers concernent les phénomènes de déshydratation précédemment décrits, le dernier est dû à la fusion de  $\text{NaUV}$  qui a lieu vers  $1000^\circ\text{C}$ .

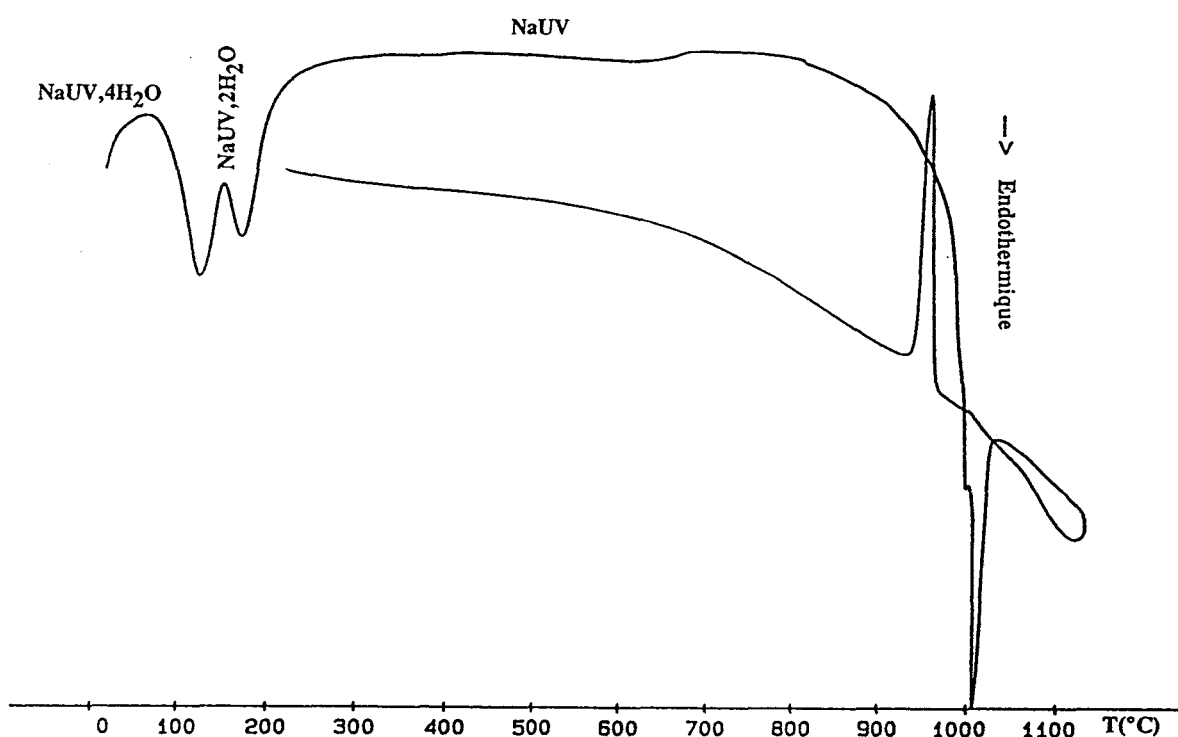


Figure A.5 : Courbe ATD de  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$

En conclusion : l'espèce stable à l'air à température ambiante est  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$ , qui, par déshydratation, donne  $\text{NaUV}, 2\text{H}_2\text{O}$  avant de se transformer en  $\text{NaUV}$  anhydre.

Les spectres de diffraction X de ces deux hydrates inédits sont rassemblés dans les tableaux I et II (voir annexe). Ils ont été enregistrés sur diffractomètre Siemens D5000.

L'espèce anhydre n'est pas stable sous air à température ambiante. De ce fait, il est impossible d'obtenir son spectre de diffraction X si on ne prend pas de précautions particulières, maintien de l'échantillon sous vide ou chauffage du support. C'est la raison pour laquelle le spectre qui lui a été attribué précédemment par Dion (30) se révèle être celui du mélange de  $\text{NaUV}$  et de  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$ .



Une question se pose : pourquoi Barton n'observe t'il que l'espèce anhydre ?

L'étude ultérieure de la solution solide  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$  nous apportera des éléments de réponse.

### c) Composé de lithium : LiUV

LiUV révèle une certaine analogie de comportement avec NaUV. Le produit anhydre n'est pas stable à l'air à température ambiante ; il fixe l'eau pour former  $\text{LiUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

L'existence de cet hydrate est confirmée par la courbe d'ATG (fig.A.6) effectuée sur un échantillon abandonné à l'air, à température ambiante jusqu'à poids constant. La perte d'eau totale est de 8%.

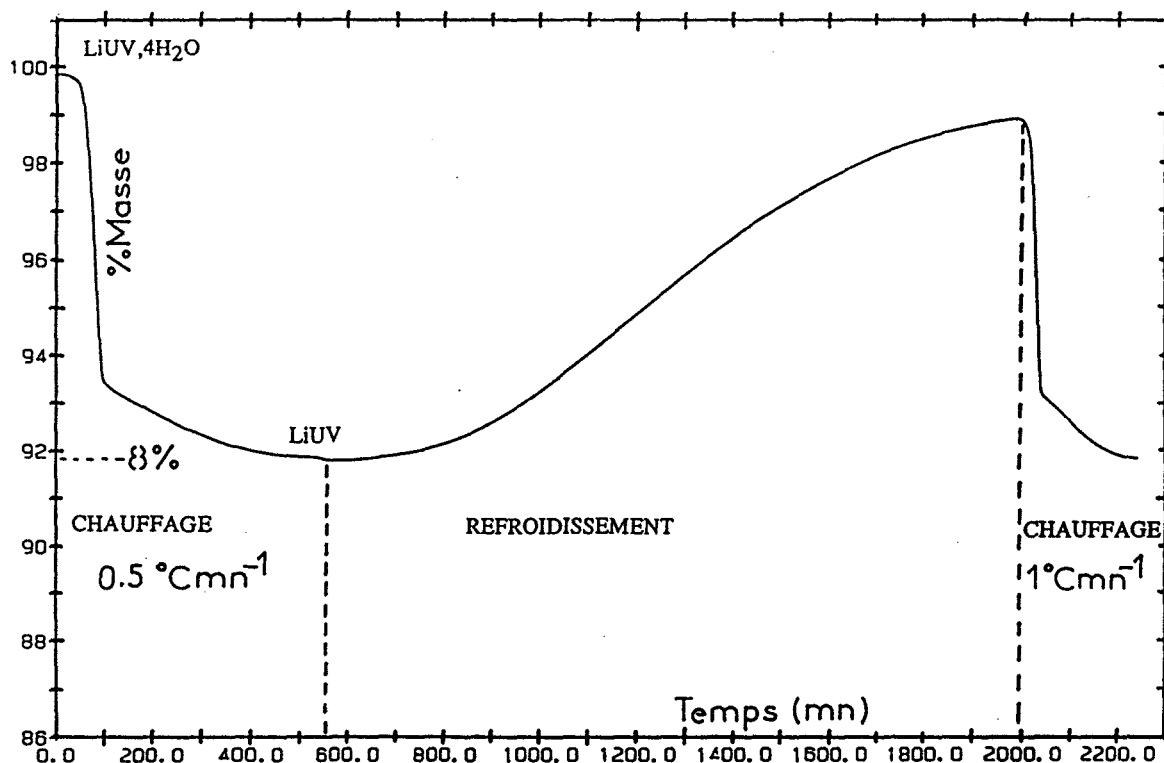
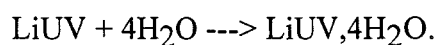


Figure A.6 : Courbe ATG de  $\text{LiUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

L'enregistrement de la réhydratation après coupure du chauffage du four (fig.A.6) illustre la réaction.



La réaction semble plus lente que dans le cas de NaUV et nécessite, d'après la courbe d'ATG, environ vingt heures pour être quantitative.

L'allure de la courbe de déshydratation semble indiquer une étape intermédiaire ; l'existence de celle-ci n'est pas confirmée par le spectre DXHT (réalisé entre 11 et 344°C en 40h) (fig.A.7) qui montre le passage direct de LiUV,4H<sub>2</sub>O à LiUV anhydre vers 175°C.

Après arrêt du chauffage le cliché montre également la réhydratation à l'état de LiUV,4H<sub>2</sub>O.

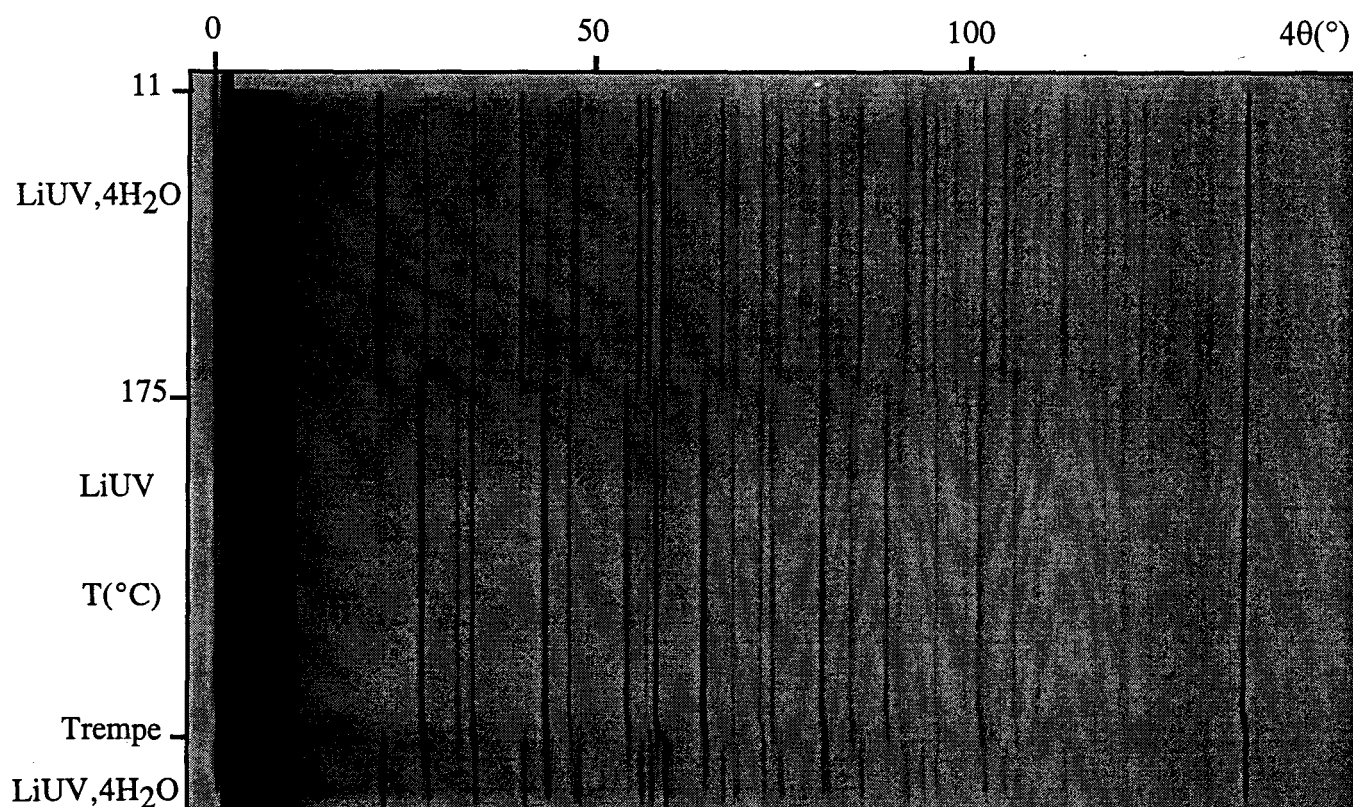
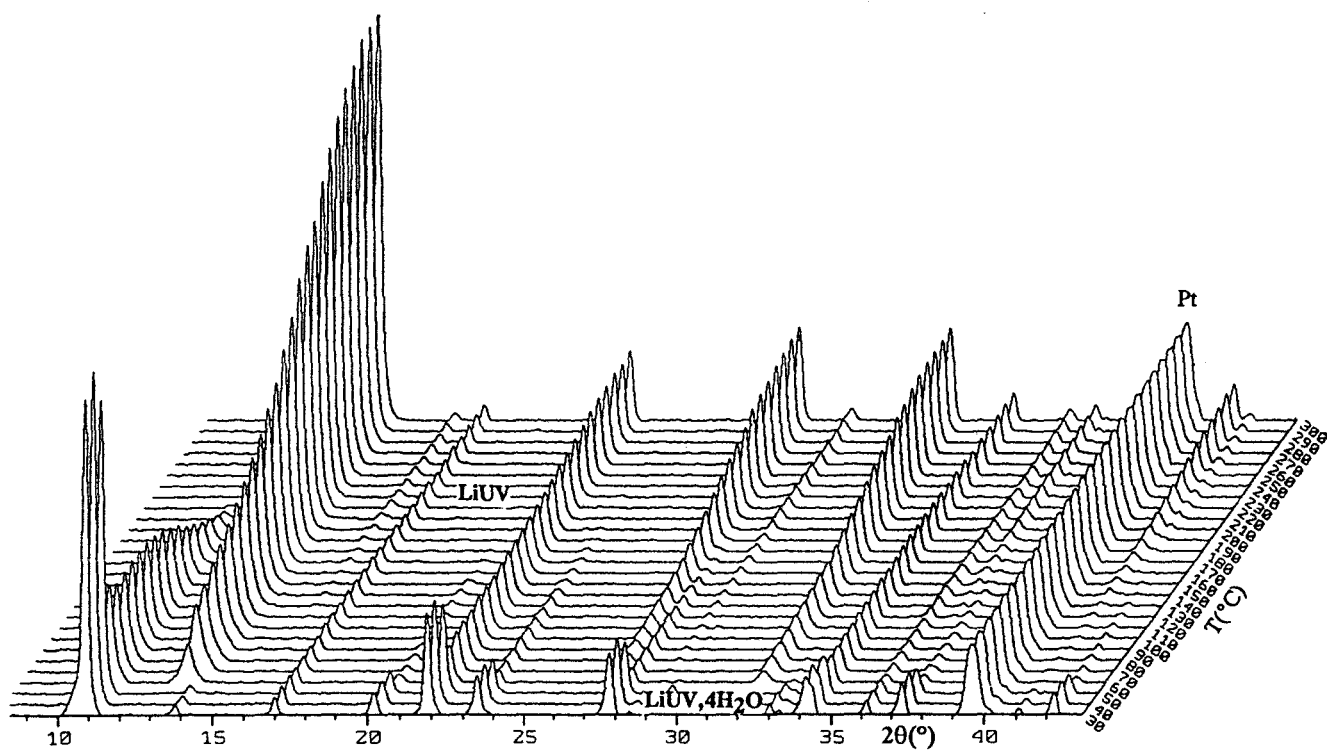


Figure A.7 : Cliché DXHT de LiUV,4H<sub>2</sub>O

Le phénomène de déshydratation a été suivi également au moyen du diffractomètre Siemens D5000. Le thermodiffractogramme (fig.A.8) confirme les résultats précédents.



**Figure A.8 : Evolution du diagramme de poudre de  $\text{LiUV},4\text{H}_2\text{O}$   
en fonction de la température**

### **II-3) Synthèses en solution : M = Na, K, Rb, Tl, Ag, NH<sub>4</sub>**

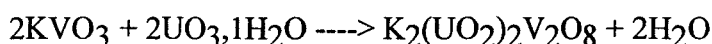
#### **a) Synthèses sous pression normale**

##### **α) Synthèse de la Carnotite**

La Carnotite est définie comme une variété minéralogique hydratée de formule  $K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 1-3H_2O$ . Son spectre X (fichier JCPDS n°8-317) est presque identique à celui de la variété anhydre synthétisée par Barton (29).

Dans le but d'obtenir des hydrates de KUV, l'essai suivant a été réalisé :

le mélange stoechiométrique de  $KVO_3$  (soluble et synthétisé préalablement par réaction à l'état solide entre  $K_2CO_3$  et  $V_2O_5$  à  $400^\circ C$ ) et  $UO_3 \cdot 1H_2O$  (peu soluble) est mis à réagir dans l'eau à  $60^\circ C$ , pendant 8 jours sous agitation. La réaction suivante a lieu :



Ce produit recueilli après plusieurs lavages à l'eau, filtration et séchage à l'air à température ambiante, a l'aspect d'une poudre jaune dont le spectre X est identique à celui de KUV anhydre synthétisé à l'état solide.

L'ATG réalisée sur ce produit n'indique aucune perte de masse et confirme le caractère anhydre déjà mis en évidence par diffraction X.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Barton (29). L'Auteur a montré qu'en solution, la synthèse directe de KUV se fait facilement et qu'il est d'ailleurs difficile, voire impossible d'éviter la précipitation de ce produit lorsqu'une solution contient des quantités appréciables de K(I), U(VI) et V(V) dans une zone de pH comprise entre 2 et 9.

En résumé, la préparation de KUV en solution est facile et conduit à la Carnotite anhydre.

### **β) Synthèse de NaUV,4H<sub>2</sub>O**

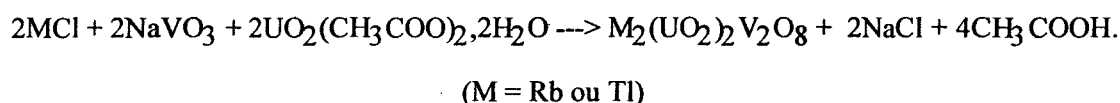
La synthèse en solution ne peut conduire, pour le dérivé sodé, qu'à un hydrate : soit NaUV,4H<sub>2</sub>O décrit précédemment, soit, éventuellement, une espèce s'apparentant à la variété minéralogique NaUV,6H<sub>2</sub>O appelée Strelkinite.

Le mélange à volumes égaux de NaVO<sub>3</sub>(0,1M), et d'acétate d'uranyle UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O (0,1M) qui a été préféré à UO<sub>3</sub>, 1H<sub>2</sub>O car beaucoup plus soluble, conduit, après deux jours de réaction à 60 °C, à un précipité jaune qui, après filtration et lavage, donne un spectre de diffraction X caractéristique d'un produit mal cristallisé dont les raies correspondent à celles de NaUV,4H<sub>2</sub>O.

### **γ) Synthèse de RbUV et TIUV**

Lors de l'étude structurale de ces composés (voir chap.A paragrapheIII), en utilisant la méthode d'affinement de Rietveld à partir de clichés X de poudres, nous avons été gênés par des phénomènes d'orientations préférentielles très importants. Afin de les réduire nous avons tenté la synthèse en solution pour obtenir des grains de plus petite taille et plus isotropes.

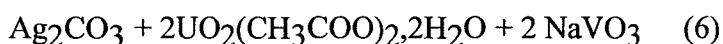
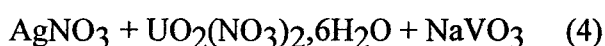
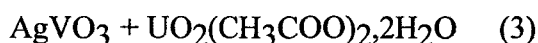
Le mélange stoechiométrique MCl (M = Rb ou Tl), NaVO<sub>3</sub> et acétate ou nitrate d'uranyle est introduit dans un bécher puis porté à 60°C pendant 8 jours sous agitation. Il se produit la réaction



L'analyse par diffraction X révèle la formation des espèces anhydres RbUV ou TIUV présentant des raies larges caractéristiques de produits mal cristallisés. Un traitement thermique approprié permet d'obtenir des produits bien cristallisés et présentant moins de phénomènes d'orientations préférentielles.

#### δ) Essais de synthèse de AgUV

En nous inspirant des méthodes utilisées précédemment, nous avons mis à réagir à 60°C, en solution aqueuse, avec agitation permanente, les mélanges stoechiométriques suivants :



Dans tous les cas il y a réaction. Le spectre du produit obtenu est très proche de la phase hydratée AgUV,2H<sub>2</sub>O que nous décrirons lors des réactions d'échange. Ces conditions ne permettent pas la synthèse de AgUV anhydre.

#### ε) Synthèse de NH<sub>4</sub>UV,xH<sub>2</sub>O

En raison de la fragilité thermique du groupement ammonium, cette phase ne peut évidemment être synthétisée qu'en solution.

Le premier essai de synthèse que nous avons effectué a été réalisé dans les conditions indiquées par Botto et Baran (35). On ajoute goutte à goutte une solution de nitrate d'uranyle 0,25M à 200 ml d'une solution contenant 0,5g de métavanadate d'ammonium : NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> et 6g d'acétate d'ammonium : NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO. Le mélange réactionnel est porté à 60°C pendant 4 jours sous agitation. Le cliché X est conforme aux indications du fichier JCPDS n°11-297 concernant NH<sub>4</sub>UV défini par Barton (29). Il témoigne d'un produit mal cristallisé.

## **b) Synthèses hydrothermales**

Cette voie a été explorée principalement dans le but d'obtenir d'autres hydrates ou des monocristaux. Les mélanges à réagir sont introduits dans des tubes de verre remplis aux 2/3 d'eau. Ces tubes sont scellés et portés généralement vers 180°C, dans un autoclave contenant lui-même de l'eau de façon à équilibrer la pression sur les parois de verre. La pression exercée est la tension de vapeur saturante de l'eau à cette température. D'après les tables et le calcul elle est de l'ordre de 20 atmosphères.

### **α) KUV**

Les produits sont mis à réagir à 180°C pendant 15 jours.

Les essais sont réalisés sur du KUV préparé antérieurement par réaction à l'état solide ainsi que sur les mélanges stoechiométriques ( $10^{-4}$  mole) suivants :  $KVO_3$  introduit à l'état solide et  $UO_3,1H_2O$  (peu soluble) ou l'acétate d'uranyle  $UO_2(CH_3COO)_2,2H_2O$  introduit à l'état solide ou encore  $UO_2(NO_3)_2,6H_2O$  introduit également à l'état solide.

Dans tous les cas, la réaction a lieu et conduit à la formation de KUV anhydre sous forme pulvérulente.

### **β) NaUV,4H<sub>2</sub>O**

Le but recherché est l'obtention de monocristaux. Les conditions de travail sont inchangées : 180°C, 15 jours.

Nous faisons subir le traitement hydrothermal à :

- du NaUV,4H<sub>2</sub>O résultant de l'hydratation à l'air à température ambiante de NaUV synthétisé par voie solide.

- des mélanges stoechiométriques divers :

$Na_2U_2O_7$  (solide et peu soluble) avec  $V_2O_5$  (solide et peu soluble)

$NaVO_3$  (solide et soluble) et  $UO_3,1H_2O$  (solide et peu soluble).

Dans tous les cas nous obtenons une poudre bien cristallisée de NaUV,4H<sub>2</sub>O mais pas de monocristaux.

L'expérience menée à partir du mélange stoechiométrique  $\text{NaVO}_3$  et  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  permet la formation de fines aiguilles de  $\text{NaUV}_4\text{H}_2\text{O}$ . En introduisant ces aiguilles comme germes dans une expérience identique, il se forme des cristaux jaune citron de  $\text{NaUV}_4\text{H}_2\text{O}$  en forme de plaquettes allongées de longueur 0,2mm environ.

Malheureusement, malgré leur bel aspect, ces cristaux ne sont pas de qualité suffisante pour une étude structurale.

### $\gamma$ ) $\text{AgUV}$

Toujours dans le double but de préparer soit des hydrates soit des monocristaux, toutes les expériences réalisées précédemment en solution sont reprises par voie hydrothermale.

Tous les résultats se sont révélés négatifs, même sur le plan de la synthèse. Dans tous les cas, on obtient des mélanges hétérogènes de phases jaune, orange et noire difficiles à identifier.

### $\delta$ ) $\text{NH}_4\text{UV}$

Le traitement hydrothermal appliqué à la phase  $\text{NH}_4\text{UV}$  mal cristallisée, préparée précédemment sous pression normale, améliore considérablement la qualité de son état de cristallisation.

Le spectre présente des raies bien fines et de nombreuses raies supplémentaires (qui s'indexent bien) par rapport aux indications du fichier JCPDS (n°11-297) (qui rappelons le, ne donne que sept raies pour définir ce composé).

D'autres essais sont réalisés dans les mêmes conditions (180°C-15j) en partant de mélanges stoechiométriques de métavanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  et soit de  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , soit d'acétate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , soit enfin de nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Dans tous les cas, nous obtenons  $\text{NH}_4\text{UV}$  anhydre et bien cristallisé, mais jamais de monocristaux utilisables pour une étude structurale.



Cependant, il a été possible, comme nous le verrons ultérieurement d'obtenir fortuitement et par une voie détournée des monocristaux de  $\text{NH}_4\text{UV}$  qui ont permis l'étude structurale.

#### **II-4) Stabilité thermique de $\text{NH}_4\text{UV}$**

La courbe d'ATG (fig A.9) est enregistrée entre 25 et 600°C, avec un programme de chauffe de 0,5°C/min, sur 25,15 mg de matière.

Le produit est stable jusque 300°C environ. Entre 300 et 450°C, nous observons une perte de masse de 6,7% qui correspond exactement au processus



En fin de réaction, on obtient du pyrovanadate d'uranyle identifié par son spectre de diffraction X, qui correspond à celui de Botto et Baran (35) ainsi qu'à celui attribué par Bobo à l'oxyde de  $\text{UVO}_{5,5}$  (38). La structure de cette phase vient d'ailleurs d'être établie au laboratoire par affinement, par la méthode de Rietveld, du spectre de poudre (39).

Cette courbe montre clairement que le composé que nous avons synthétisé est parfaitement anhydre. Nous confirmons en tous points les résultats de Barton (29).

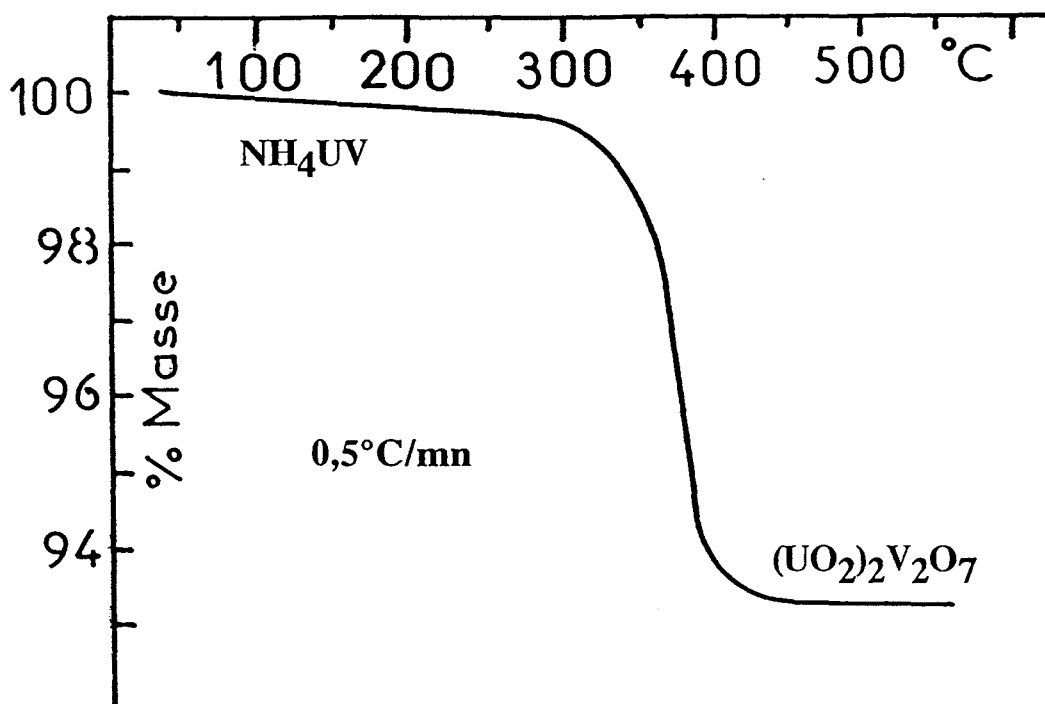
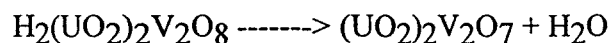
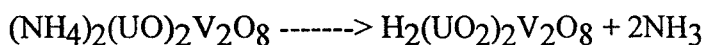


Figure A.9 : Courbe ATG de  $\text{NH}_4\text{UV}$

Une étude plus fine du processus de décomposition thermique a été reprise dans le but de voir s'il n'était pas possible de séparer le départ d'ammoniac de celui d'eau et d'isoler l'espèce intermédiaire "acide"  $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  (soit HUV) au cours du processus :



La courbe de DSC (fig.A.10) tracée avec un programme de  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$  entre 25 et  $580^\circ\text{C}$  sur un échantillon de 30 mg indique deux phénomènes presque concomitants.

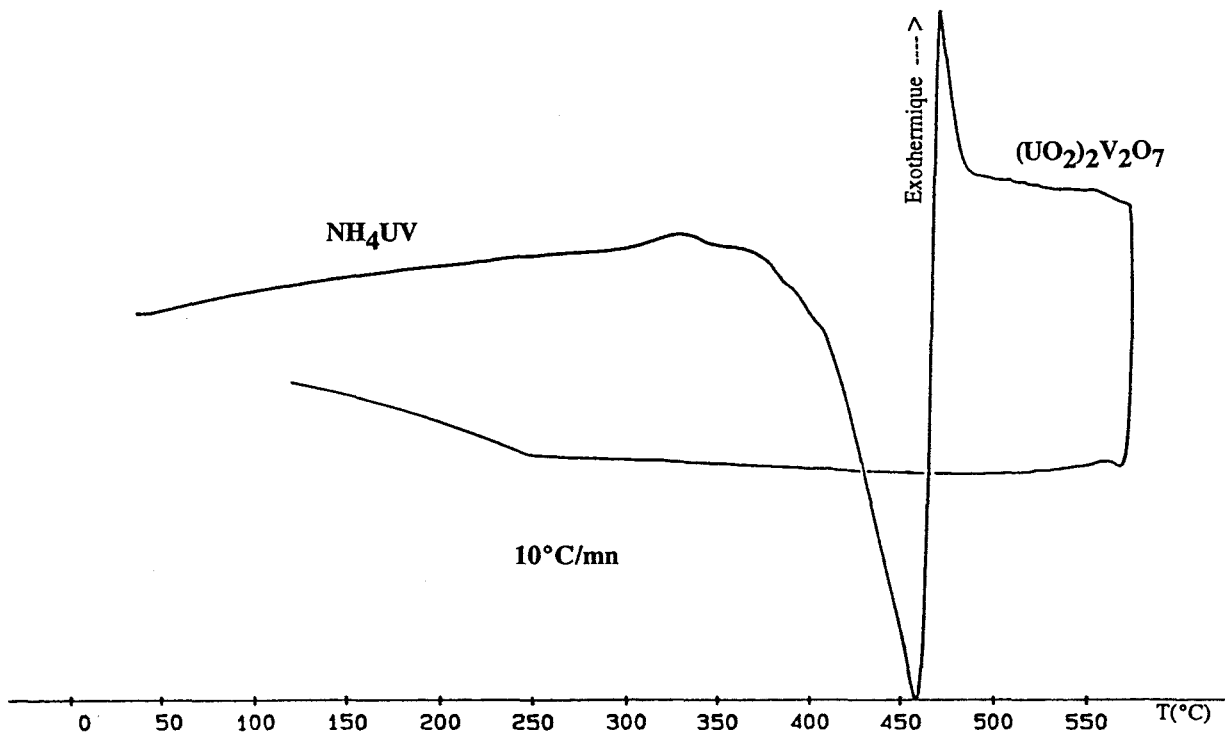


Figure A.10 : Courbe DSC de  $\text{NH}_4\text{UV}$

Le cliché de DXHT (fig.A.11) réalisé avec un programme de chauffe de  $0,25^\circ\text{C}\text{mn}^{-1}$  entre 25 et  $602^\circ\text{C}$  permet de visualiser une espèce intermédiaire que nous considérons être  $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  ou plus simplement HUV.

Les raies assez larges indiquent un mauvais état de cristallisation. Le domaine d'existence de la phase est très réduit, ce qui rend son obtention extrêmement difficile par cette voie.

Le suivi du même phénomène sur le diffractomètre Siemens (fig.A.12) D5000 en effectuant des enregistrements à différentes températures entre  $280$  et  $460^\circ\text{C}$  par pas de  $5^\circ\text{C}$  permet de mieux visualiser l'espèce instable intermédiaire HUV.

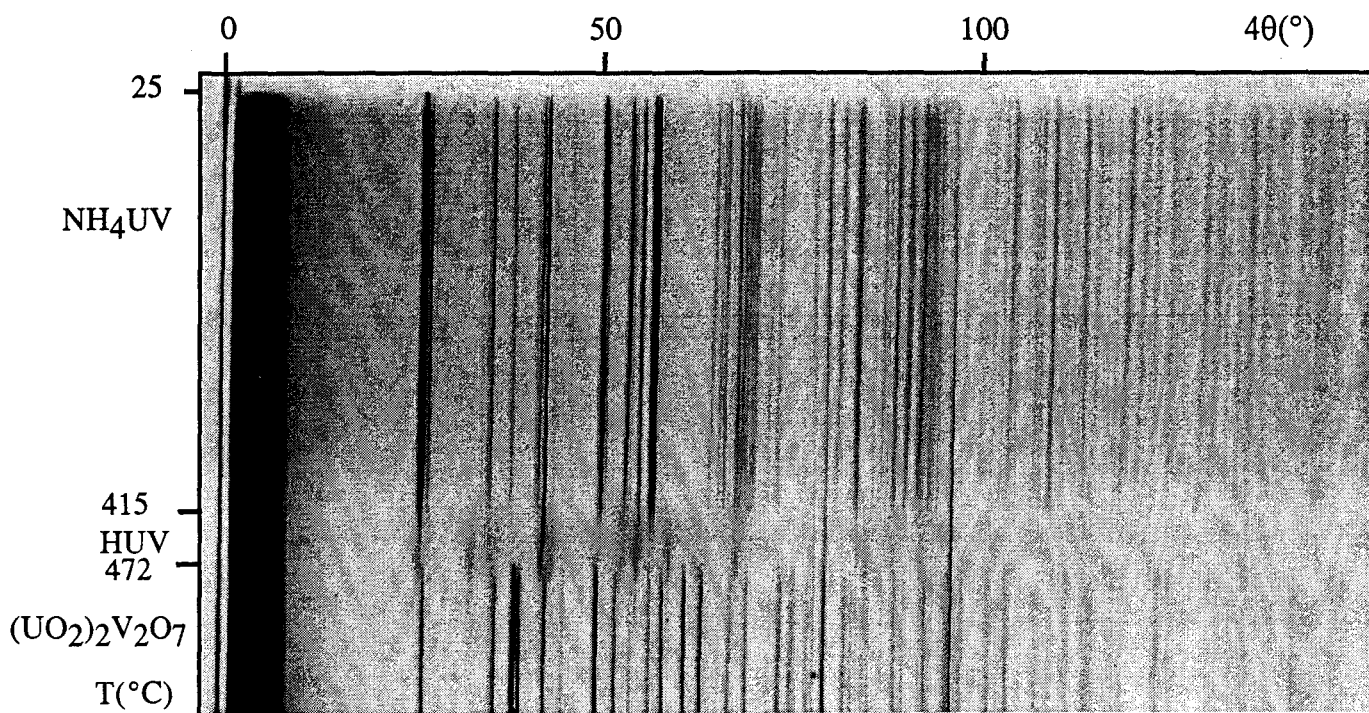


Figure A.11 : Cliché DXHT de  $\text{NH}_4\text{UV}$

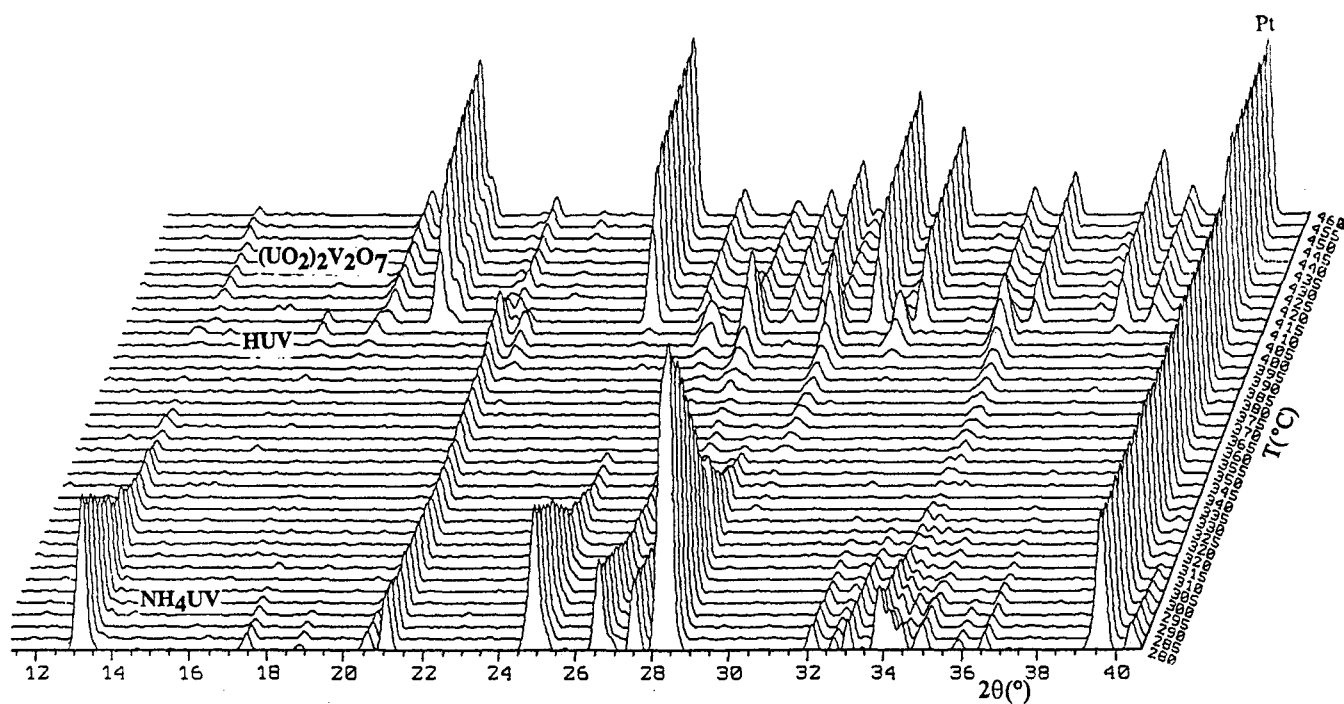
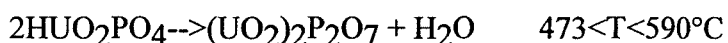
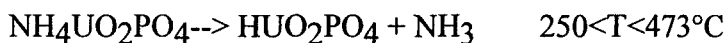
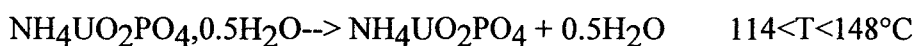
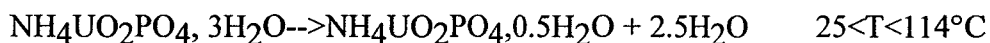


Figure A.12 : Evolution du diagramme de poudre de  $\text{NH}_4\text{UV}$   
en fonction de la température

Ce comportement est à rapprocher de celui décrit par J.M. Schaekers (40) concernant la décomposition thermique du phosphate  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dont le processus est le suivant :



Malheureusement le faible domaine de température d'existence de HUV ne nous a pas permis de l'isoler et de le stabiliser à température ambiante.

## **II-5) Affinement des paramètres de maille**

Nous nous intéressons aux composés MUV avec  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{Ag}$  et  $\text{NH}_4$ .

Le spectre de chaque produit est enregistré au moyen du diffractomètre Siemens D 5000 avec  $\text{NH}_4\text{Br}$  comme étalon interne excepté pour  $\text{NaUV}$  et  $\text{LiUV}$  dont le platine de la plaque de chauffage sert d'étalon interne.

Les paramètres de la maille élémentaire de chacun des produits sont affinés par la méthode des moindres carrés.

### **a) Affinement des paramètres de maille des composés MUV**

**( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ )**

Nous partons des paramètres donnés par Barton (29) pour  $M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$  et de ceux trouvés à partir de l'étude sur monocristal (voir paragraphe III) pour  $M = \text{K}$  et  $\text{NH}_4$ . Ces composés adoptent tous une maille monoclinique.

Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.

### **b) Affinement des paramètres de maille de NaUV**

Le spectre de NaUV anhydre a été enregistré sur diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK1600 car l'espèce stable à température ambiante, à l'air, est NaUV,4H<sub>2</sub>O.

Le produit est porté à 400°C sous air pour obtenir l'espèce anhydre : NaUV, puis il est refroidi jusqu'à 27°C sous courant d'azote sec pour l'enregistrement du spectre. Dans ces conditions, la forme anhydre demeure stable. Les paramètres de maille affinés figurent au tableau 2.

### **c) Détermination et affinement des paramètres de maille de AgUV**

Cette phase n'étant pas signalée dans la littérature, la détermination des paramètres de la maille initiaux a été effectuée grâce à l'emploi du programme d'indexation automatique TREOR (41).

Le traitement des seize premières raies du spectre au moyen de ce programme conduit sans difficulté à une maille monoclinique de paramètre :  $a = 5,898$  ;  $b = 8,362$  ;  $c = 10,423\text{Å}$  et  $\beta = 100,52^\circ$  avec  $M(16) = 34$  et  $F(16) = 79(0,0063, 32)$  (42)

A partir de ces informations, nous avons indexé toutes les raies du spectre expérimental. Les paramètres de maille affinés demeurent presque inchangés et sont rapportés dans le tableau 2.

### **d) Détermination et affinement des paramètres de maille de LiUO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>**

La forme stable à température ambiante étant l'hydrate LiUV,4H<sub>2</sub>O soit (LiUO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O). L'échantillon est porté à 400°C pour être deshydraté puis refroidi et maintenu sous courant d'azote sec à température ambiante. Dans ces conditions l'espèce

anhydre dont on enregistre le spectre de diffraction de poudre sur diffractomètre Siemens D5000, est parfaitement stable.

L'utilisation du porte échantillon lame de platine introduit des décalages des réflexions ; la mesure des angles de Bragg est alors entâchée "d'erreurs" et la maille ne peut être obtenue par un programme d'indexation automatique.

Cependant, par fusion, il est possible d'obtenir des monocristaux, en forme de plaquettes rectangulaires. Contrairement à ce qui se passe pour les cristaux de NaUV, ceux-ci s'hydratent rapidement, sous air, à température ambiante.

En les enduisant de graisse, il est possible de les conserver à l'état anhydre. Une recherche de maille à l'aide du diffractomètre Philips PW1100 conduit à un réseau orthorhombique C avec  $a \approx 13,08$  ;  $b \approx 7,65$  ;  $c \approx 10,50\text{Å}$ . Malheureusement sous l'influence du faisceau de rayons X, le monocristal se détruit rapidement et l'étude structurale n'a pu être réalisée.

En utilisant les paramètres de maille issus de l'étude sur monocristal, il est possible d'indexer toutes les raies du spectre de poudre et d'affiner les paramètres de la maille élémentaire aux valeurs  $a = 13,076(2)$  ;  $b = 7,652(1)$  ;  $c = 10,536(2)\text{Å}$ .

#### **e) Détermination et affinement des paramètres de maille de $\text{LiUO}_2\text{VO}_4,2\text{H}_2\text{O}$**

La détermination de la maille élémentaire de l'uranyl-vanadate de lithium hydraté a été effectuée à partir des 20 premières réflexions grâce au programme TREOR (41) qui conduit à une maille orthorhombique C de paramètres  $a = 16,246$  ;  $b = 3,837$  et  $c = 10,424 \text{ Å}$  avec  $M(20) = 38$  et  $F(20) = 55$ . Ces paramètres permettent d'indexer toutes les raies du spectre. Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 2.

Les spectres de poudre de  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  et  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4,2\text{H}_2\text{O}$  sont rassemblés dans les tableaux III et IV (voir annexe).

Tableau 2 : Paramètres de mailles et masses volumiques de MUV  
(M = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH<sub>4</sub>), LiUO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> et LiUO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O

Composé	Maille	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	ρ cal g/cm <sup>3</sup>	ρ mes g/cm <sup>3</sup>
LiUO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub>	ortho C	13,076(2)	7,652(1)	10,536(2)		4,94	
LiUO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	ortho C	16,246(1)	3,837(1)	10,422(1)		4,38	
NaUV	Mono P	5,993(2)	8,344(2)	10,417(2)	100,38(3)	5,29	
KUV	"	6,599(1)	8,403(2)	10,463(2)	104,01(2)	5,00	5,00(2)
RbUV	"	6,904(1)	8,406(1)	10,472(2)	105,45(1)	5,34	5,35(2)
CsUV	"	7,307(1)	8,449(1)	10,525(2)	106,04(1)	5,51	5,52(2)
TlUV	"	6,802(1)	8,399(1)	10,473(1)	105,47(1)	6,79	6,78(2)
AgUV	"	5,900(1)	8,363(1)	10,425(2)	100,58(2)	6,48	6,45(2)
NH <sub>4</sub> UV	"	6,886(1)	8,375(1)	10,468(1)	106,07(1)	4,61	4,59(2)

L'observation du tableau 2 montre que tous les composés, à l'exception des sels de lithium, possèdent une maille monoclinique avec deux paramètres b et c qui demeurent pratiquement constants et un angle β qui est sensiblement toujours le même. Ceci tend à prouver qu'il s'agit dans tous les cas de structures en feuillets, ces derniers étant situés dans le plan des paramètres b et c. Quant au paramètre a, il varie en fonction de la taille des cations situés entre les feuillets.



Du point de vue de l'écriture, pour tous les composés dont la maille s'apparente à celle de la Carnotite,  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  nous garderons le symbolisme MUV avec  $M = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4$ .

Par contre pour le dérivé du lithium nous utiliserons l'écriture la plus simple qui soit:  $LiUO_2VO_4$  pour ne pas nous engager sur le plan structural.

Les masses volumiques des différents échantillons sont mesurées au moyen d'un appareil micrométrics AccutPyc 1330 fonctionnant sous hélium.

Pour les composés MUV avec  $M = K, Rb, Cs, Tl, Ag$  et  $NH_4$ , il y a bonne concordance entre la masse volumique mesurée et calculée dans l'hypothèse où  $Z = 2$  (deux unités formulaires  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  par maille élémentaire).

Pour les dérivés du lithium, sel anhydre et hydrate, la maille est orthorhombique C. Le paramètre c est inchangé tandis que le paramètre b est divisé par deux dans le cas de l'hydrate ; a est augmenté en raison de l'insertion des molécules d'eau.

La masse volumique théorique a été calculée en prenant pour unité formulaire  $LiUO_2VO_4$  et  $Z = 8$  dans l'espèce anhydre ;  $LiUO_2VO_4 \cdot 2H_2O$  et  $Z = 4$  dans le cas de l'espèce hydratée.

### III - ETUDE STRUCTURALE ET CARACTERISATION INFRAROUGE

La structure des composés MUV avec  $M = \text{Na}, \text{K}$  et  $\text{NH}_4$  a été établie à partir de monocristaux. Pour  $M = \text{Ag}, \text{Tl}$  et  $\text{Rb}$ , la structure a été affinée par la méthode de Rietveld à partir des données du spectre de poudre.

#### III - 1 Etude structurale sur monocristaux de MUV ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ )

##### a) Obtention de monocristaux

##### - Carnotite : $\text{KUV}$ ou $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \text{V}_2\text{O}_8$

Les monocristaux sont obtenus par fusion de la Carnotite ( $T_f = 1185^\circ\text{C}$ ) en creuset de platine et refroidissement lent. Ce sont des plaquettes jaune-citron, en forme de parallélogramme, mesurant quelques dixièmes de mm de côté et quelques centièmes de mm d'épaisseur.

##### - Composé de sodium anhydre, $\text{NaUV}$

Nous avons pu obtenir des monocristaux de Carnotite de sodium à partir d'un mélange  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$  excédentaire en  $\text{V}_2\text{O}_5$  (rapport 1/3) par rapport aux proportions stoechiométriques. L'excès de  $\text{V}_2\text{O}_5$  joue vraisemblablement le rôle de fondant.

Après réaction à  $800^\circ\text{C}$  et refroidissement lent ( $15^\circ\text{C/h}$ ), l'échantillon contient des monocristaux d'aspect extérieur semblable à celui des cristaux de Carnotite. La mesure des paramètres montre qu'il s'agit de Carnotite de sodium anhydre. Curieusement et contrairement à ce qui se passe pour la poudre, ces monocristaux restent anhydres sous air à température ambiante. Après plusieurs mois, la mesure des paramètres montre qu'aucune modification ne s'est produite, même sur des monocristaux conservés volontairement en atmosphère humide.

L'étude de la solution solide KUV-NaUV nous apportera une explication possible de ce paradoxe.

### - Composé d'ammonium NH<sub>4</sub>UV

C'est de manière tout à fait fortuite que nous avons obtenu des monocristaux de NH<sub>4</sub>UV.

Nous voulions "insérer" entre les feuillets de la structure une molécule organique plane et notre choix s'est fixé sur l'ion guanidinium\* . Nous avons utilisé comme sel de départ le chlorure ou le nitrate.

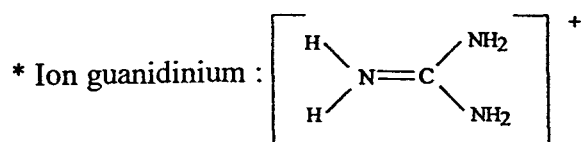
Les essais sont effectués par voie hydrothermale à 180°C, pendant 8 jours, à partir du mélange suivant mis à réagir dans des tubes de verre scellés et introduits dans l'autoclave :

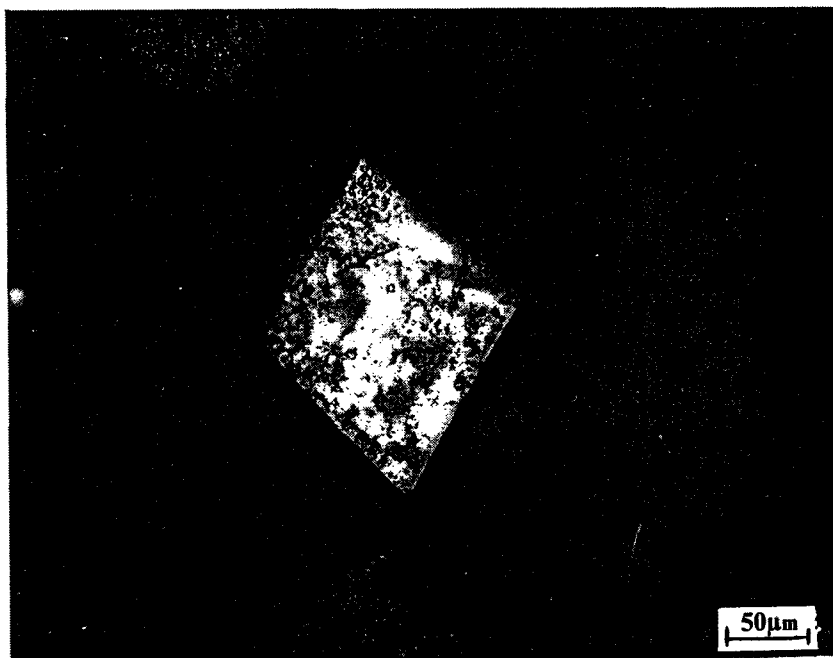
- 4 cm<sup>3</sup> d'une solution 0,1M de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O additionnés de 2.10<sup>-4</sup> moles de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de 4.10<sup>-4</sup> moles de chlorure de guanidine CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>·HCl dans une expérience et 4.10<sup>-4</sup> moles de nitrate de guanidine dans une autre expérience. Le pentoxyde de vanadium et le chlorure ou le nitrate de guanidine sont introduits sous forme solide.

Après réaction, les produits obtenus sont lavés plusieurs fois, filtrés et séchés sous air.

L'examen au microscope révèle deux phases solides. L'une est constituée de petits rectangles oranges, diffractant mal, dont nous n'avons pu définir la nature chimique. L'autre est formée de plaquettes jaune-citron ayant également la forme de parallélogrammes. La photo d'un monocristal est reproduite sur la figure (A.13).

L'analyse par diffraction X d'une partie de ces monocristaux broyés indique que le spectre est identique à celui de NH<sub>4</sub>UV anhydre synthétisé précédemment.





**Figure A.13 : Photo d'un monocrystal de  $NH_4UV$**

### **b) Détermination de la structure**

L'étude des monocristaux de MUV ( $M = Na, K, NH_4$ ) par les méthodes photographiques classiques (cristal tournant et Weissenberg) indique un réseau monoclinique P.

L'ensemble des informations concernant la collecte des intensités à l'aide des diffractomètres automatiques du Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et les corrections d'absorption des différents monocristaux est rassemblé dans le tableau 3. Dans tous les cas, le processus de recherche de 25 réflexions et leur indexation conduit à une maille monoclinique. Les extinctions systématiques ( $h\ 0\ 1 : l = 2n+1 ; 0\ k\ 0 : k = 2n+1$ ) confirment le groupe spatial  $P2_1/c$  pour chaque composé.

Les données cristallographiques des composés MUV ( $M = Na, K$  et  $NH_4$ ) sont rassemblées dans le tableau 4.

Tableau 3 : paramètres de collecte des intensités des phases MUV (M = Na, K, NH<sub>4</sub>)

	Na <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	NH <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Equipement	Nonius CAD4	Philips PW1100	Philips PW1100
Largeur de balayage	1 + 0,34 tn ⊙	1,4	1,4
Angles enregistrés (°)	2 - 40	2 - 30	2 - 32
Espace réciproque enregistré	-11 ≤ h ≤ 11 - 15 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 15
Réflexions standards	022, $\bar{1}20$ , 12 $\bar{2}$	02 $\bar{2}$ , 112, 1 $\bar{1}1$	102, 012, 200
Nbre réflexions mesurées	6935	3482	4252
Nbre réflexions I > 3σ(I)	4114	2883	3622
Nbre réflexions utilisées pour affinement	1943	1418	1821
μ(mm <sup>-1</sup> ) (λ <sub>Mokα</sub> = 0,7107Å)	30,49	29,62	28,24
Limitation des faces et distance (mm) pour un centre arbitraire	100 0,003 $\bar{1}00$ 0,003 011 0,080 0 $\bar{1}1$ 0,080 0 $\bar{1}1$ 0,080 01 $\bar{1}$ 0,080	0,017 0,017 0,074 0,074 0,131 0,131	0,014 0,014 0,100 0,100 0,085 0,085
Facteur de transmission	0,12 - 0,83	0,016 - 0,35	0,059 - 0,45
R int	0,029	0,043	0,027

Tableau 4 : Données cristallographiques des composés MUV\* (M = Na, K, NH<sub>4</sub>)

	Na <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (UO) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
a(Å)	6,358(8)	6,592(5)	6,891(6)
b(Å)	8,352(2)	8,396(4)	8,384(6)
c(Å)	10,395(14)	10,460(10)	10,499(9)
β(deg)	102,54(7)	104,05(7)	106,07(6)
V(Å <sup>3</sup> )	539(1)	561,6(8)	582,9(8)
Z	2	2	2
groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
ρ cal (g/cm <sup>3</sup> )	5,03	5,02	4,59
ρ mes (g/cm <sup>3</sup> )		5,00(2)	4,59(2)

\* les paramètres des mailles sont affinés sur monocristal.

Une demi-sphère réciproque est explorée pour chaque monocristal. L'enregistrement des intensités est réalisé au moyen de la radiation MoK<sub>α</sub> (λ = 0,7107Å) issue d'un monochromateur à lame de graphite.

Le calcul des intensités moyennes des réflexions équivalentes dans le groupe de Laüe 2/m conduit aux valeurs de  $R_{int} = (\sum |I_{ob} - I_{moy}| / \sum I_{ob})$  suivantes :

Rint.	NaUV	KUV	NH <sub>4</sub> UV
Avant Corr. d'absorption	7,6 %	12,6 %	6,4 %
Après Corr. d'absorption	2,9 %	4,3 %	2,7 %

Ces valeurs traduisent les effets de l'absorption due principalement à l'élément lourd: l'uranium. Des corrections d'absorption sont donc réalisées selon la méthode analytique de Meulenaer et Tompa (43). Les équations des faces et les grandes dimensions des monocristaux sont définies sans ambiguïté. Par contre l'épaisseur des plaquettes est plus difficile à mesurer précisément ; celle-ci a été "affinée" en optimisant les corrections d'absorption. Les valeurs des facteurs  $R_{int}$  témoignent de l'efficacité des corrections d'absorption réalisées.

La détermination de la structure est réalisée par la méthode de l'atome lourd. La déconvolution de la fonction de Patterson permet dans les trois cas de localiser les atomes d'uranium dans un site 4e.

Les atomes de vanadium, de sodium (ou potassium ou d'azote de l'ion ammonium) et d'oxygène sont localisés successivement après des cycles d'affinement et des synthèses de Fourier différence.

Lors des derniers cycles d'affinement, les atomes métalliques U, V sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope alors que celui des atomes d'oxygène (et d'azote de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) est maintenu isotrope.

Les facteurs de reliabilité en fin d'affinement sont excellents pour les trois structures et valent respectivement :

	NaUV	KUV	NH <sub>4</sub> UV
$R = \sum [  F_o  -  F_c  ] / \sum  F_o $	0,038	0,029	0,027
$R_w = [\sum \omega (  F_o  -  F_c  )^2 / \sum F_o^2 ]^{1/2}$	0,050	0,039	0,038

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont rassemblées dans le tableau 5. Le tableau 6 rapporte les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Pour le composé d'ammonium, la dernière synthèse de Fourier différence, après affinement des atomes d'uranium, vanadium, oxygène et azote correspondant à la formule (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, ne met en évidence aucun pic significatif. Les atomes d'hydrogène des ions ammonium n'ont pu être localisés. Le monocristal étudié est donc bien NH<sub>4</sub>UV anhydre.



Tableau 5 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique de MUV

(M = Na, K, Rb, NH<sub>4</sub>, Ag, Tl)

Atome	x	y	z	B ou B* <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
U (Na)	-0,01487(8)	0,02216(4)	0,18106(3)	1,473(8)
(K)	-0,01581(6)	0,02296(4)	0,18045(3)	0,662(8)
(NH <sub>4</sub> )	-0,01537(3)	0,02280(2)	0,18028(1)	0,643(5)
(Rb)	-0,0151(3)	0,0217(2)	0,1807(2)	0,4(1)
(Ag)	-0,0167(5)	0,0223(4)	0,1819(3)	0,7(1)
(Tl)	-0,0151(5)	0,0227(3)	0,1799(3)	0,3(1)
V (Na)	0,1223(4)	0,3515(2)	0,0505(2)	1,80(4)
(K)	0,1180(3)	0,3517(2)	0,0528(2)	0,80(3)
(NH <sub>4</sub> )	0,1147(1)	0,3517(1)	0,0557(1)	0,76(2)
(Rb)	0,1110(15)	0,3553(11)	0,0524(10)	1,4(3)
(Ag)	0,1307(25)	0,3496(15)	0,0412(12)	0,8(4)
(Tl)	0,1133(20)	0,3509(17)	0,0553(13)	1,5(4)
Na	0,5404(8)	0,2206(5)	0,3447(5)	1,6(1)
K	0,5413(4)	0,2256(4)	0,3503(3)	2,4(1)
N	0,544(1)	0,2305(7)	0,3633(7)	2,1(1)
Rb	0,5394(9)	0,2319(6)	0,3590(5)	1,80(2)
Ag	0,5412(10)	0,2241(6)	0,3366(6)	2,4(2)

Tl	0,5400(5)	0,2262(4)	0,3585(3)	2,1(1)
O(1) (Na)	0,039(1)	0,1546(9)	-0,0066(7)	1,4(1)
(K)	0,038(1)	0,1554(9)	-0,0069(7)	1,2(1)
(NH <sub>4</sub> )	0,0390(6)	0,1549(5)	-0,0050(4)	1,1(1)
(Rb)	0,025(5)	0,154(28)	-0,009(4)	1,3
(Ag)	0,057(6)	0,145(4)	-0,005(4)	1,3
(Tl)	0,051(6)	0,154(4)	-0,003(4)	1,3
O(2) (Na)	0,368(2)	0,367(2)	0,046(1)	3,2(2)
(K)	0,361(1)	0,368(1)	0,0552(8)	1,8(1)
(NH <sub>4</sub> )	0,3507(8)	0,3705(6)	0,0650(5)	1,9(1)
(Rb)	0,345(4)	0,350(3)	0,064(3)	1,3
(Ag)	0,403(7)	0,358(4)	0,036(4)	1,3
(Tl)	0,368(7)	0,356(4)	0,058(4)	1,3
O(3) (Na)	-0,294(2)	0,073(1)	0,135(1)	2,4(1)
(K)	-0,290(1)	0,071(1)	0,128(1)	1,7(1)
(NH <sub>4</sub> )	-0,2788(7)	0,0736(6)	0,1203(4)	1,6(1)
(Rb)	-0,270(5)	0,068(3)	0,136(3)	1,3
(Ag)	-0,338(6)	0,085(4)	0,144(4)	1,3
(Tl)	-0,278(7)	0,059(4)	0,131(4)	1,3
O(4) (Na)	0,108(1)	0,290(1)	0,2160(8)	1,7(1)
(K)	0,097(1)	0,2905(9)	0,2161(7)	1,0(1)

(NH <sub>4</sub> )	0,0952(7)	0,2905(5)	0,2194(4)	1,0(1)
(Rb)	0,062(4)	0,292(3)	0,210(3)	1,3
(Ag)	0,141(1)	0,285(4)	0,201(4)	1,3
(Tl)	0,079(5)	0,294(4)	0,210(4)	1,3
O(5) (Na)	0,266(1)	-0,030(1)	0,2296(9)	2,2(1)
(K)	0,258(1)	-0,025(1)	0,2331(7)	1,4(1)
(NH <sub>4</sub> )	0,2479(7)	-0,0274(5)	0,2412(5)	1,4(1)
(Rb)	0,245(5)	-0,256(4)	0,236(3)	1,3
(Ag)	0,289(6)	-0,046(5)	0,225(3)	1,3
(Tl)	0,255(6)	-0,028(5)	0,236(4)	1,3
O(6) (Na)	-0,049(1)	0,438(1)	-0,1058(8)	1,7(1)
(K)	-0,049(1)	0,4378(9)	-0,1071(7)	1,1(1)
(NH <sub>4</sub> )	-0,0424(6)	0,4383(5)	-0,1077(4)	1,0(1)
(Rb)	-0,033(4)	0,446(3)	-0,106(3)	1,3
(Ag)	-0,093(6)	0,445(5)	-0,107(4)	1,3
(Tl)	-0,039(6)	0,448(5)	-0,108(3)	1,3

\* Les facteurs de température isotropes sont définis par :  $B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij} a_{ij}$

Tableau 6 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ )<sup>\*</sup> de MUV

(M = Na, K, NH<sub>4</sub>)

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
U (Na)	139(2)	61(2)	50(2)	6(1)	20(1)	5(1)
(K)	410(2)	47(1)	76(1)	6(2)	-5(1)	6(1)
(NH <sub>4</sub> )	131(1)	55(1)	60(1)	4(1)	33(1)	5(1)
V (Na)	163(8)	64(7)	73(6)	1(6)	36(6)	-1(5)
(K)	507(14)	51(5)	100(6)	-20(7)	10(7)	1(4)
(NH <sub>4</sub> )	152(4)	62(3)	85(4)	-3(3)	50(3)	-1(2)
K	223(13)	311(15)	388(15)	-37(11)	92(11)	87(12)
Na	171(23)	113(7)	329(24)	-24(15)	81(19)	97(16)

Les facteurs de température anisotropes sont définis par :

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

### III-2) Affinement des structures de AgUV, TIUV, RbUV par la méthode de Rietveld

L'intérêt de la méthode de Rietveld, qui vient d'être développée au laboratoire, est de permettre l'affinement d'une structure à partir de son spectre de poudre.

Nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux de bonne qualité pour ces trois composés et avons donc affiné les paramètres structuraux par la méthode de Rietveld en partant des coordonnées atomiques de la Carnotite KUV.

#### a) Généralités sur la méthode de Rietveld

L'information structurale, c'est à dire la répartition des atomes dans la maille est contenue dans l'intensité diffractée que ce soit par diffraction X ou diffraction des neutrons.

Sur un diagramme de diffraction de poudre, quand un recouvrement important apparaît entre des réflexions adjacentes, il n'est pas possible d'obtenir directement l'intensité intégrée de chaque réflexion. En 1969, H. M. Rietveld (44) a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil du diagramme de diffraction.

#### **α) Principe de la méthode :**

Le caractère essentiel de la méthode est de considérer le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles hkl, puis de considérer chaque point comme une observation. Les paramètres de la maille définissent la position angulaire de chaque réflexion de Bragg et un modèle approché de la structure est fourni de façon à estimer l'intensité de chacune de ces réflexions. Les contraintes d'ordre structural, associées à certains paramètres instrumentaux initiaux sont impliquées dans des cycles d'affinement jusqu'à ce que le meilleur compromis entre le diagramme observé, sur un domaine angulaire donné, et le diagramme calculé, fondé sur le modèle, soit atteint.

Un diagramme entier calculé est donc confronté au diagramme expérimental, point par point. L'intensité de la k<sup>ième</sup> réflexion de Bragg est donnée par l'expression bien connue :

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2 \quad [1]$$

où S est le facteur d'échelle,  $M_k$  la multiplicité de la réflexion,  $L_k$  le facteur de Lorentz polarisation et  $F_k$  le facteur de structure de formule :

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j} \quad [2]$$

où  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées de l'atome j,  $B_j$  le facteur d'agitation thermique,  $f_j$  le facteur de diffusion atomique et  $N_j$  le taux d'occupation du site.

L'intensité diffractée  $I_k$  est distribuée sur un domaine angulaire centré sur la valeur de l'angle de Bragg correspondant. Le profil de la raie est calculé par une fonction sélectionnée parmi les cinq les plus couramment utilisées en diffraction (Gauss, Lorentz, Pearson VII, Voigt et Pseudo-Voigt) répertoriées par Young et Wiles (45). La dépendance angulaire des

largeurs à mi-hauteur  $F_{WHM}$  des raies de diffraction est représentée par la forme quadratique suivante (46) :

$$F_{WHM}^2 = Utg^2\Theta + Vtg\Theta + W \quad [3]$$

où U, V et W sont des constantes.

En général plus d'une réflexion de Bragg contribue à l'intensité de la ième position angulaire  $x_i$ , l'équation donnant l'intensité discrète calculée au point  $x_i$  s'écrit :

$$y_{ical}(x_i) = b(x_i) + \sum_k \phi(2\Theta_i - 2\Theta_k) I_k P_k \quad [4]$$

où  $b(x_i)$  représente la contribution du fond continu,  $\phi(2\Theta_i - 2\Theta_k)$  est la fonction normalisée, caractérisant le profil des réflexions, qui représente les effets instrumentaux et d'éventuelles contributions microstructurales et  $P_k$  est le facteur d'orientation préférentielle.

### **B) Les paramètres de l'affinement structural**

Au cours de l'affinement structural par la méthode de Rietveld plusieurs paramètres, que l'on classe généralement en deux groupes sont autorisés à varier simultanément.

- Les paramètres du modèle "non structural", qui regroupent les facteurs de profil, définissant les positions angulaires, les largeurs à mi-hauteur, l'asymétrie des pics de diffraction, les coefficients U, V et W de l'équation (3), le décalage de l'origine du diagramme, les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), le facteur d'asymétrie, les facteurs de forme caractéristiques des fonctions pseudo-Voigt et Pearson VII ( $\eta$ , m), les coefficients  $B_n$  d'un polynôme de degré 5 décrivant le fond continu, selon la relation

$$b(x_i) = \sum B_n 2\Theta_i^n \quad [5]$$

- Les paramètres structuraux, qui définissent le contenu de l'unité asymétrique, le facteur d'échelle, les coordonnées sous forme fractionnaire  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$ , les facteurs d'agitation thermique isotrope  $B_j$  ou les facteurs d'agitation thermique anisotrope  $b_{ij}$  et le taux d'occupation  $N_j$ .

Il existe également, la possibilité d'affiner l'exposant G de la fonction correctrice  $P_k$  de l'orientation préférentielle des cristallites, qui s'exprime sous deux formes (47) :

\* la forme usuelle employée par Rietveld (44)

$$P_k = \exp(-G \alpha^2) \quad (6)$$

\* ou la forme plus ancienne mais plus élaborée due à March (48)

$$P_k = [(G \cos \alpha)^2 + (\sin \alpha)^2 / G]^{-3/2} \quad [7]$$

où  $\alpha$  représente l'angle aigu entre le vecteur de diffraction et la normale aux cristallites (échantillon plan).

### **γ) Version modifiée du programme Rietveld : Fullprof**

Un programme récent créé par Wiles et Young (49), offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raies d'un diagramme de diffraction sans connaissance à priori de la structure. La méthode dite de Pattern Matching, s'appuie sur un calcul par itération des intensités intégrées. Le reste des paramètres de profil est affiné selon la méthode de Rietveld (50).

### **δ) les critères de convergence**

Le degré de convergence d'un affinement entre le profil des intensités observées et le profil de intensités calculées (modèle) se mesure à l'aide de plusieurs facteurs quantitatifs, rassemblés dans le tableau suivant :

$$R_p = 100 \sum |y_i \text{ obs} - y_i \text{ cal}| / \sum y_i \text{ obs}$$

$$R_{\omega p} = 100 [\sum \omega_i (y_i \text{ obs} - y_i \text{ cal})^2 / \sum \omega_i y_i \text{ obs}^2]^{1/2}$$

$$R_{\text{exp}} = 100 [(N - P + C) / \sum \omega_i y_i \text{ obs}^2]^{1/2}$$

N : nombre d'observations

P : Nombre de paramètres affinés

C : nombre total de contraintes

$$\text{Chi}^2 = (R_{\omega p} / R_{\text{exp}})^2 = \sum \omega_i (y_i \text{ obs} - y_i \text{ cal})^2 / (N - P + C)$$

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum I_{\text{obs}}$$

$$R_F = 100 \sum |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}| / \sum F_{\text{obs}}$$

Les facteurs  $R_p$ ,  $R_{\omega p}$  et  $R_{exp}$  sont les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité de l'affinement du profil.

Les facteurs  $R_{Bragg}$  et  $R_F$  sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural.  $R_F$  est celui qui s'apparente le mieux au facteur conventionnel d'affinement structural à partir des intensités intégrées sur monocristal.

### **b) Appareillage utilisé**

Les spectres de diffraction X sont enregistrés au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000, opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano ( $\Theta/2\Theta$ ). Il est équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière. Le porte échantillon est animé d'un mouvement de rotation (30 tours/mn). Un compteur à scintillation assure l'enregistrement.

### **c) Conditions expérimentales**

L'affinement structural par la méthode de Rietveld nécessite des mesures de bonne qualité : le pas de mesure est de  $0,02^\circ$  ( $2\Theta$ ) pour un domaine angulaire de  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$ , pour Tl,  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100$ , pour Rb et  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 110$  pour Ag. Le temps d'intégration à chaque pas de mesure est de 30s pour Tl et Rb et de 19 secondes pour Ag.

Les produits très finement broyés, sont placés dans un porte échantillon assez profond (2 mm) afin d'absorber de manière pratiquement quantitative le rayonnement X incident. Dans le but de réduire les phénomènes d'orientations préférentielles, le principe de préparation préconisé par le JCPDS est adopté (51).

### **d) Affinement des structures de MUV (M = Ag, Tl, Rb)**

L'affinement de chaque structure est réalisé par le programme Fullprof. L'affinement du profil est réalisé par la méthode dite de Pattern-Matching. Les coefficients moyens U, V, W de la relation (3) ont été préalablement estimés.



Le fond continu est d'abord évalué point par point dans les zones où la contribution des pics de Bragg est supposée ne pas intervenir ; puis finalement affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (relation [5]).

La fonction pseudo-Voigt est utilisée pour représenter le profil des réflexions individuelles ; la valeur moyenne du facteur  $\eta$  ( $\eta = 0,87$  pour TIUV ;  $\eta = 0,89$  pour Ag UV) obtenue au terme de l'affinement pour chaque composé confirme l'allure Lorentzienne des raies de diffraction. Une correction du facteur d'asymétrie est introduite pour les angles inférieurs à 30°C .

A la fin de l'affinement, une grande concordance entre les spectres mesurés et calculés est observée dans chaque cas. Elle est appréciée par les valeurs des indices  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$ . rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	AgUV	TIUV
$R_p$	12,00	8,96
$R_{wp}$	16,40	12,70
$R_{exp}$	13,63	8.66

Nous reviendrons plus tard sur l'affinement de RbUV.

Précisons que l'affinement de la structure de AgUV se déroule sans problème à partir du modèle structural de type "Carnotite". On constate simplement une légère orientation

préférentielle. Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau 7. La figure (A.14) compare le spectre expérimental (pointillés) au spectre calculé (trait plein) et exprime leur écart sur la courbe du bas.

Par contre, pour TIUV, en faisant la même hypothèse structurale, il apparaît une très grande différence entre intensités observées et calculées pour certaines raies : en particulier pour les raies 100 ( $2\theta = 13,495^\circ$ ) et 200 ( $2\theta = 27,183^\circ$ ) de la figure (A.15). Les intensités observées sont beaucoup plus fortes que les intensités calculées.

Ce désaccord est dû, non pas à un mauvais positionnement des atomes, mais à un phénomène d'orientations préférentielles.

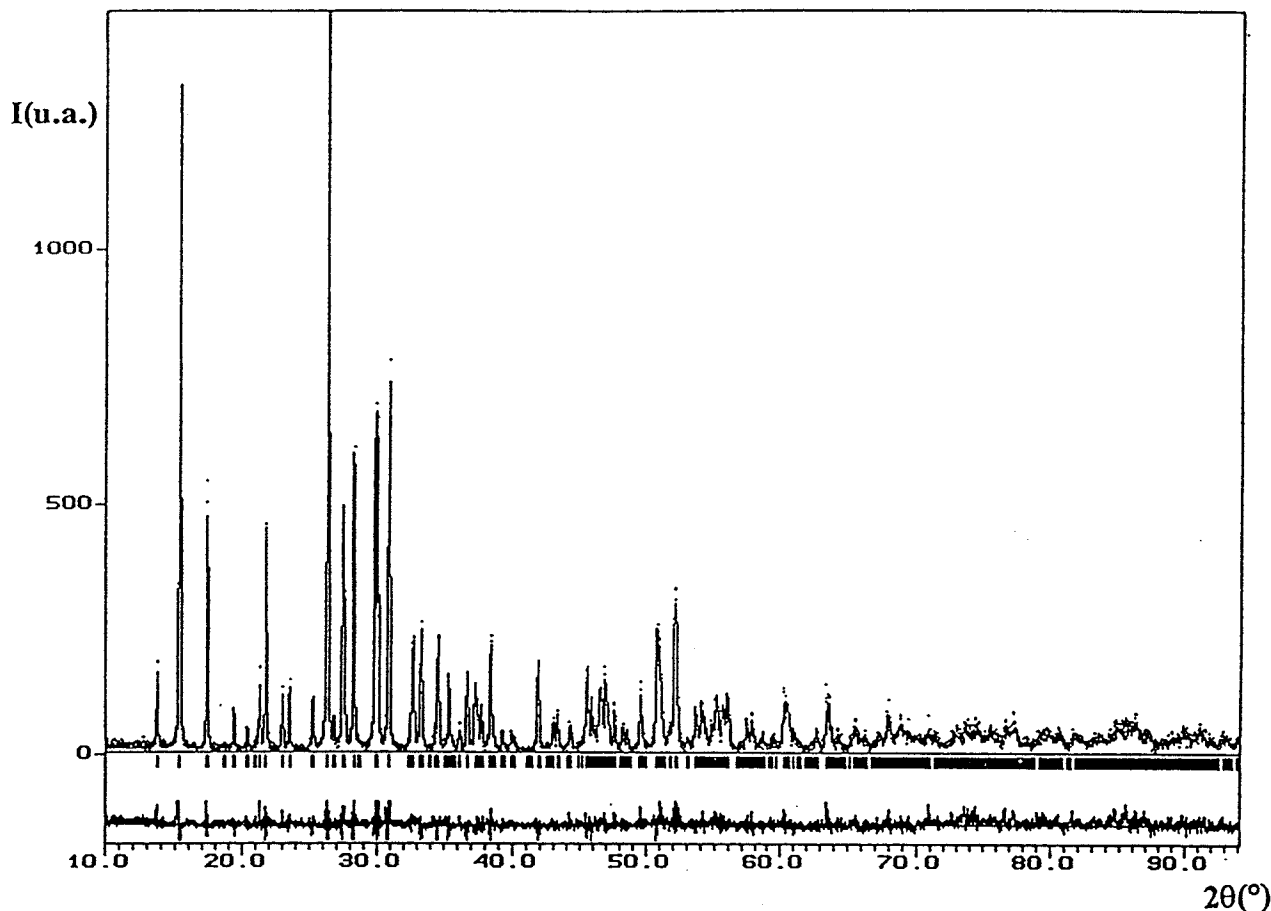


Figure A.14 : *Diagramme de Rietveld de AgUV*

Les cristallites ont la forme de plaquettes dont la grande face correspond au plan (100) (qui est aussi le plan des feuillet). Ces plans (100) ont tendance à s'orienter parallèlement les uns aux autres et parallèlement au plan du support de l'échantillon. L'intensité des raies  $h00$  ( $h=1, 2..$ ) va donc être accrue.

Si ces phénomènes d'orientations préférentielles ne sont pas pris en compte, nous obtenons :

$$R_p = 32,6 ; R_{wp} = 39,6 ; R_{Bragg} = 39,4 ; \text{Chi}^2 = 20,86 ; R_{exp} = 8,67$$

L'introduction de la fonction de March ( $G = 0,699$ ) permet théoriquement de tenir compte de l'effet des orientations préférentielles. Cette correction améliore effectivement l'accord entre intensités observées et calculées, (fig.A.16) en particulier pour les raies 100 et 200. Conjointement les valeurs relatives aux facteurs  $R_{Bragg}$ ,  $R_F$  et  $\text{Chi}^2$  (tableau 7) s'améliorent mais demeurent insatisfaisantes.

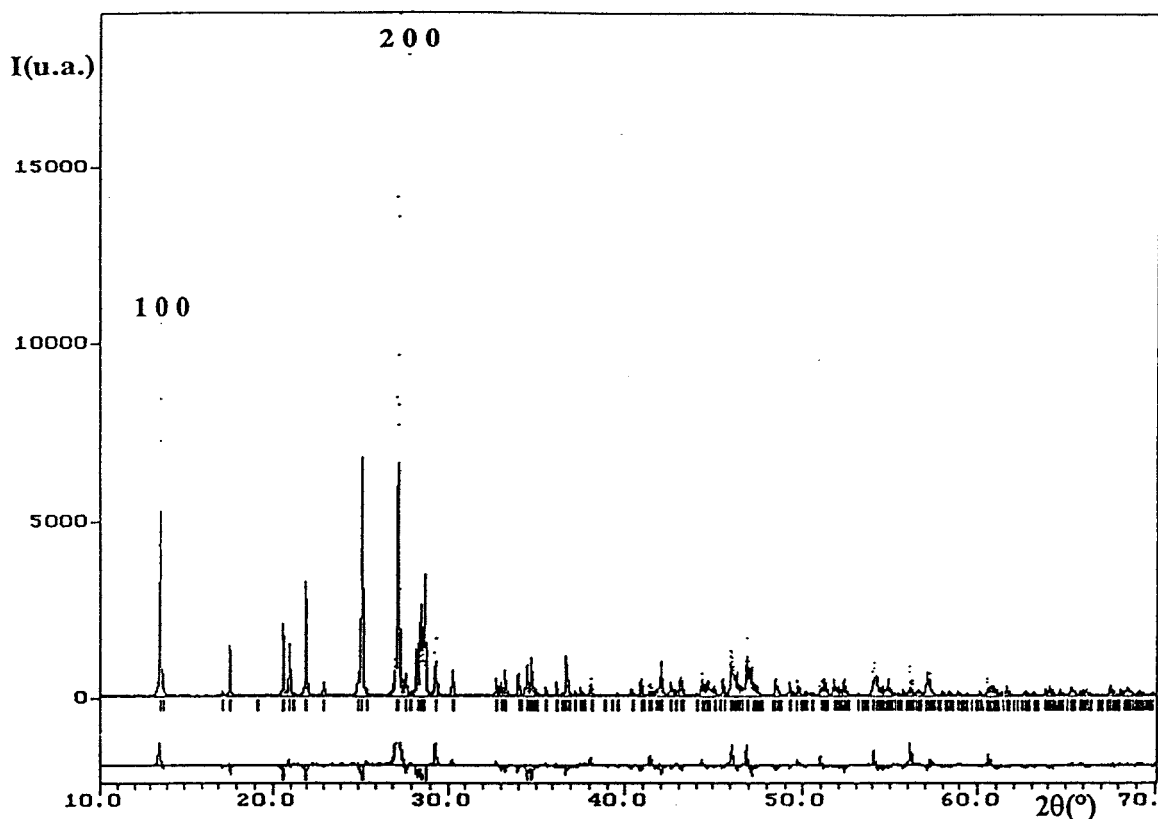


Figure A.15 : *Diagramme de Rietveld de TIUV synthétisé par voie solide et sans correction d'orientations préférentielles*

La correction apportée par la fonction de March n'est pas idéale ; il en résulte, après affinement, un déplacement léger mais anormal de la position de certain atomes. On observe, par exemple, des distances U-O (du groupement uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ ) trop faibles,  $\text{U-O}(3) = 1,53(3)\text{\AA}$ ,  $\text{U-O}(5) = 1,54(3)\text{\AA}$  par rapport aux distances habituelles ( $\text{U-O} = 1,79\text{\AA}$ ).

Ne pouvant corriger efficacement l'effet des orientations préférentielles, nous avons tenté d'agir sur leur cause.

Dans ce but il est conseillé, par exemple, de mélanger le produit (évidemment très finement broyé) à du silicagel et d'effectuer le remplissage du porte échantillon par la tranche (51). Nous n'observons pas d'amélioration sensible.

Par contre l'idée de préparer l'échantillon par précipitation et de lui faire subir ensuite un traitement thermique approprié apporte une solution tout à fait satisfaisante à ce problème.

Nous utilisons la méthode de synthèse en solution décrite précédemment. Le spectre X du produit obtenu présente des raies larges mais qui correspondent bien à celles de la phase TIUV préparée par voie solide.

L'enregistrement sur diffractomètre Siemens D5000 présente un bruit de fond élevé et des raies larges. Il diffère du spectre de l'échantillon synthétisé à l'état solide, au niveau de l'intensité relative des raies.

Nous avons suivi par DXHT, l'évolution de la cristallinité en fonction de la température. Nous constatons que la température doit être au moins de 515°C pour que la cristallinité soit satisfaisante.

L'échantillon issu de la synthèse en solution est chauffé préalablement jusque 600°C (température identique à la synthèse par voie solide) pendant 12h. Son diffractogramme X indique un produit bien cristallisé avec des raies fines, mais dont les intensités relatives (fig.A.17) sont différentes de celles de l'échantillon synthétisé par voie solide. (fig.A.16)

L'affinement est réalisé sans difficulté. Les termes qui définissent la largeur des raies à mi-hauteur (U, V, W) sont un peu élevés par rapport à ceux obtenus pour un échantillon synthétisé par voie solide. Il n'apparaît aucun problème d'orientation préférentielle.

Le paramètre G de la relation [7] vaut après affinement 1,028(4). Cette valeur prouve la quasi inexistence d'orientations préférentielles et montre l'efficacité de la voie de synthèse utilisée pour s'affranchir de ce problème.

Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau 7. Les différents facteurs de reliabilité, soit de profil ( $R_p$  et  $R_{wp}$ ), soit de structure ( $R_{Bragg}$  et  $R_F$ ), sont nettement meilleurs que pour l'échantillon synthétisé par voie solide.

L'identité entre le spectre observé et le spectre calculé est presque parfaite.

La comparaison des figures (A.16) et (A.17) montre l'incidence de l'orientation préférentielle sur les intensités relatives des raies du spectre.

L'exemple le plus remarquable concerne la raie 120 (fig A.17). Elle est la plus intense en l'absence d'orientation préférentielle. Au contraire lorsque les phénomènes d'orientation préférentielle deviennent importants, les raies 100 et 200 (plans parallèles au plan des plaquettes) sont considérablement amplifiées. La raie 200 devient alors la plus intense du spectre et la raie 120, qui est normalement la plus intense, ne représente plus que 33% de l'intensité de la 200.

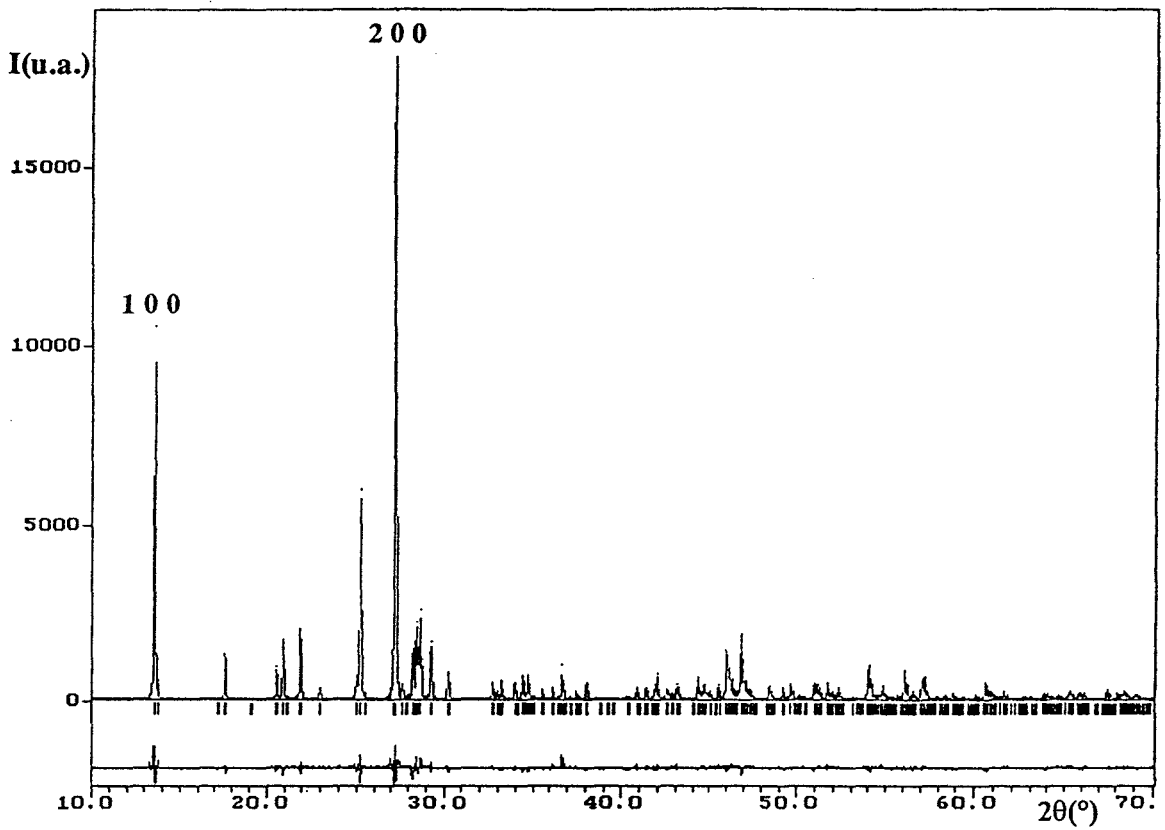


Figure A.16 : *Diagramme de Rietveld de TIUV synthétisé par voie solide  
en corrigeant les orientations préférentielles*

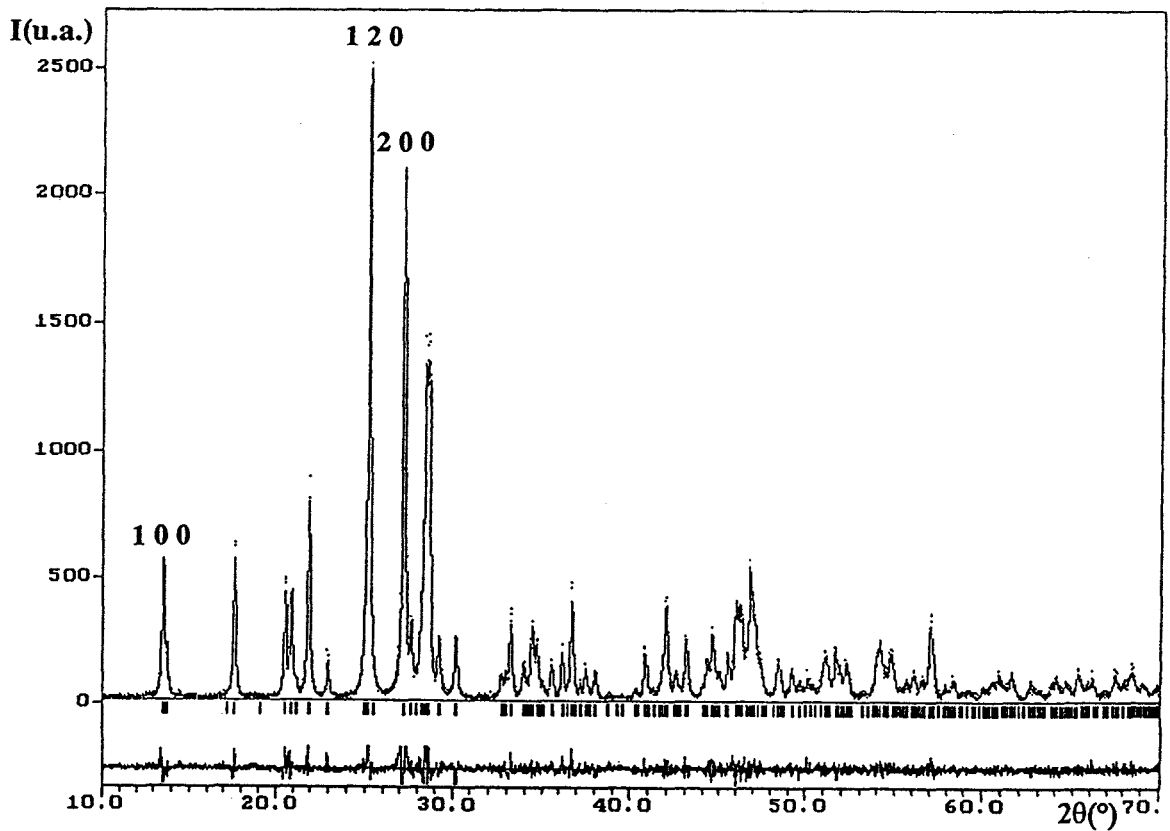
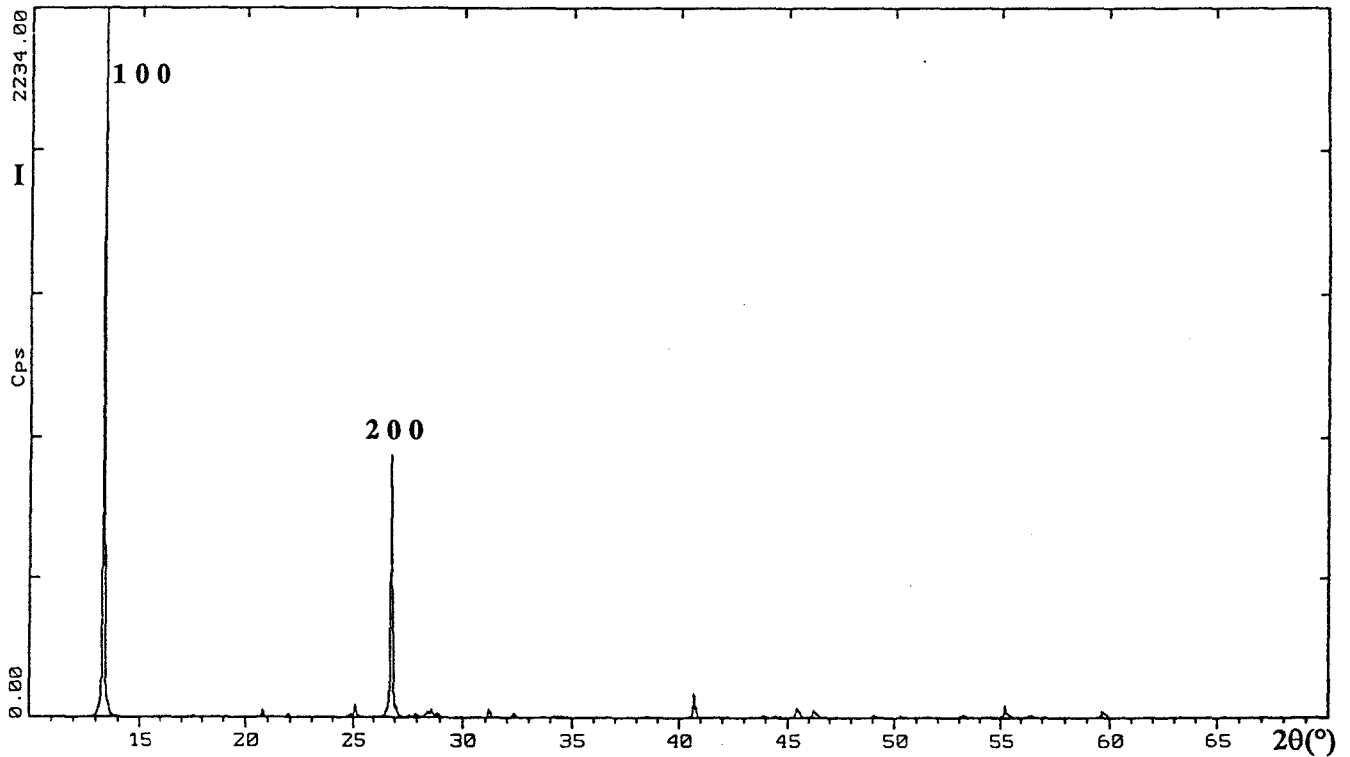


Figure A.17 : *Diagramme de Rietveld de TIUV synthétisé  
en solution, après traitement thermique*



En ce qui concerne RbUV, l'effet des orientations préférentielles est plus marqué que jamais : le spectre du produit préparé par voie solide (fig A.18) ne présente pratiquement que deux raies : 100 et 200.



**Figure A.18 : Spectre de poudre de RbUV synthétisé par voie solide**

En synthétisant l'échantillon par précipitation et en le portant à 600°C pendant 12h, on obtient, comme dans le cas de TIUV, un spectre (fig.A.19) qui reflète beaucoup plus la réalité et qui peut alors servir de point de départ pour un affinement de la structure. On obtient effectivement des valeurs correctes des facteurs de reliabilité (tableau 7) et un bon accord entre le spectre observé et calculé.

Dans tous les cas d'affinement sur poudre nous avons fixé les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène à  $1,34\text{\AA}^2$ , valeur correspondant à la moyenne des B isotropes des atomes d'oxygène obtenus sur monocristal pour KUV.

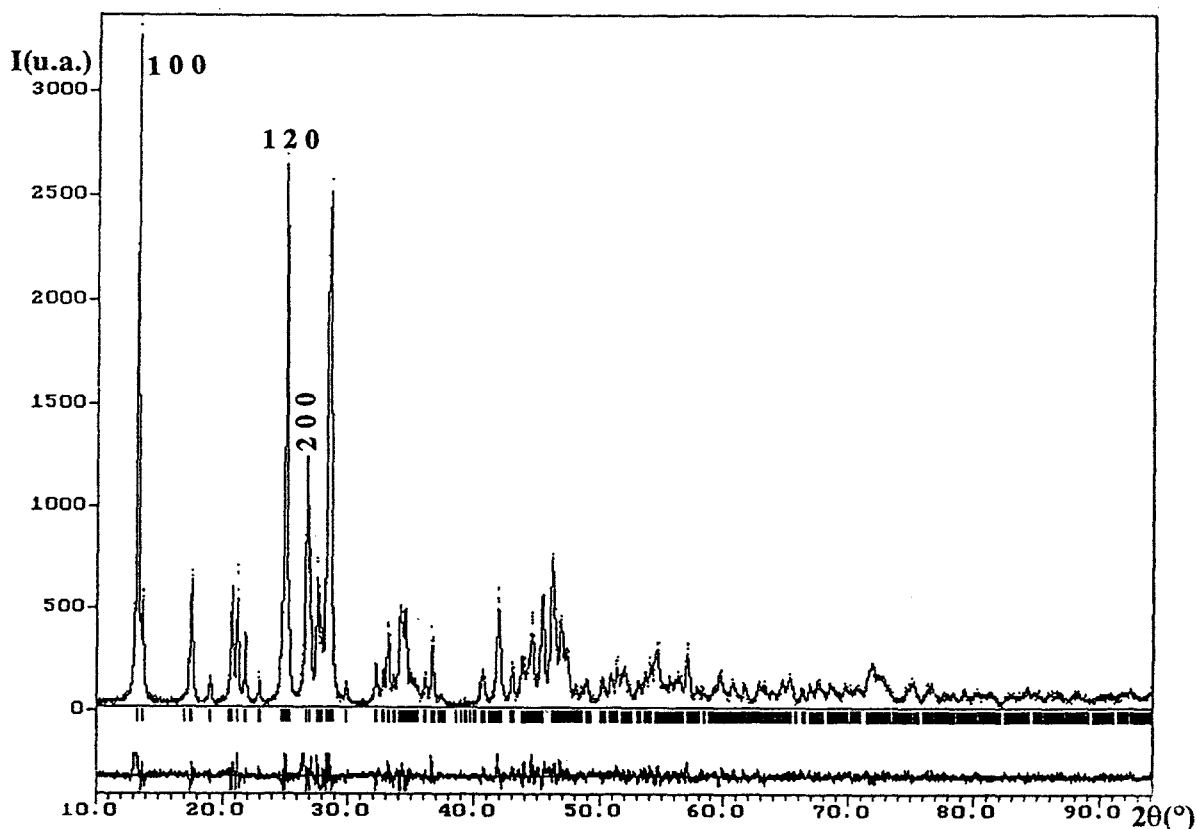


Figure A.19 : *Diagramme de Rietveld de RbUV synthétisé en solution, après traitement thermique*

En conclusion, l'affinement du spectre de poudre par la méthode de Rietveld permet de vérifier l'isotypie des structures de l'ensemble des phases MUV.

D'autre part, cette étude montre l'importance des phénomènes d'orientations préférentielles et la nécessité dans certains cas de minimiser ces effets par des méthodes de synthèse appropriées ; les corrections n'étant pas toujours suffisamment efficaces.

### III - 3 Description de la structure de MUV avec (M = Na, K, Rb, NH<sub>4</sub>, Ag, Tl)

Les coordonnées atomiques des composés MUV, affinées à partir de données recueillies sur monocristal (M = Na, K, NH<sub>4</sub>) ou sur poudre (M = Ag, Tl, Rb) sont rassemblées dans le tableau 5. Ces résultats montrent la parfaite isotypie de l'ensemble des composés.

Tableau 7 : Resultas d'affinement des structures de MUV (M = Ag, Tl, Rb) réalisés sur poudre

	AgUV	TIUV*	TIUV**	RbUV
a(Å)	5,8952(2)	6,8023(1)	6,8042(3)	6,9086(4)
b(Å)	8,3541(2)	8,4019(2)	8,3972(4)	8,3959(4)
c(Å)	10,4142(3)	10,4791(2)	10,4765(5)	10,4673(5)
$\beta$ (°)	100,564(2)	105,485(1)	105,485(3)	105,383(4)
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Densité mesurée (g/cm <sup>3</sup> )	6,45(2)	6,78(2)	6,78(2)	5,35(2)
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )	6,49	6,78	6,78	5,34
Domaine angulaire (2 $\theta$ °)	10 - 110	10 - 70	10 - 70	10 - 100
Pas de mesure (2 $\theta$ °)	0,02	0,02	0,02	0,02
Temps de comptage (s)	19	30	30	30
Nombre de réflexions	440	488	490	600
Nombre de paramètres affinés	45	45	45	45
Décalage d'origine (2 $\theta$ °)	0,0189(4)	0,0529(2)	0,0055(6)	-0,0176(5)
Direction d'orientation préférentielle	100	100	100	100
G	0,878(3)	0,699(2)	1,028(4)	1,040(3)
Paramètres de profil				
U	0,034(8)	0,012(2)	0,09(2)	0,25(2)
V	-0,002(4)	-0,001(2)	-0,04(1)	-0,08(1)
W	0,0050(7)	0,0021(2)	0,022(2)	0,034(2)
Facteurs de reliabilité				
Rwp	17,3	18,8	12,2	12,4
Rp	12,8	15,6	9,28	9,59
Rexp	13,55	8,66	9,17	8,35
Chi2	1,63	4,71	1,77	2,22
R <sub>Bragg</sub>	6,47	8,21	4,04	4,03
R <sub>F</sub>	5,02	6,86	2,65	2,16

TIUV\* : Synthèse par voie solide

TIUV\*\* : Synthèse par solution



Le tableau 8 rassemble les principales distances et les angles significatifs de tous les composés MUV étudiés.

Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Appleman et Evans (21) et de Dickens et Garry (22) relatifs à CsUV.

Tableau 8 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)  
dans MUV (M = Na, K, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl et Ag)

	Na	K	Cs	NH <sub>4</sub>	Tl	Ag	Rb
V-O(1)	1,789(8)	1,795(8)	1,785(3)	1,793(4)	1,83(4)	1,76(14)	1,85(3)
V-O(2)	1,579(13)	1,603(9)	1,617(2)	1,610(6)	1,60(5)	1,62(4)	1,59(3)
V-O(4)	1,817(9)	1,822(8)	1,808(1)	1,834(5)	1,79(4)	1,78(4)	1,85(4)
V-O(6)	1,893(8)	1,906(7)	1,903(1)	1,901(4)	1,94(4)	1,92(4)	1,86(3)
V-O(6) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	1,935(9)	1,945(8)	1,916(1)	1,949(4)	1,84(4)	1,92(4)	1,88(3)
Moyenne	1,803	1,814	1,806	1,817	1,80	1,80	1,81
O(6)-O(6) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	2,38(2)	2,41(1)	2,35(1)	2,41(1)	2,32(7)	2,39(7)	2,33(5)
O(1)-O(6)	2,60(1)	2,60(1)	2,61(1)	2,61(1)	2,80(5)	2,73(5)	2,64(4)
O(4)-O(6) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	2,53(1)	2,54(1)	2,51(1)	2,55(1)	2,40(5)	2,55(5)	2,44(4)
O(1)-O(4)	2,52(1)	2,54(1)	2,52(1)	2,55(1)	2,51(6)	2,31(6)	2,52(5)
O(2)-O(1)	2,71(2)	2,73(1)	2,77(1)	2,75(1)	2,62(5)	2,67(5)	2,70(4)
O(2)-O(4)	2,75(2)	2,78(1)	2,77(1)	2,76(1)	2,82(6)	2,63(6)	2,82(5)
O(2)-O(6)	2,84(2)	2,88(1)	2,89(1)	2,87(1)	2,87(5)	2,92(5)	2,86(4)
O(2)-O(6) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	2,78(2)	2,79(1)	2,77(1)	2,79(1)	2,80(6)	2,73(5)	2,88(4)
O(2)-V-O(1)	107(1)	106,8(8)	108,6(7)	107,5(5)	99(4)	104(4)	103(2)
O(2)-V-O(4)	108(1)	108(1)	108(1)	108(1)	112(5)	102(4)	110(3)
O(2)-V-O(6) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	104(1)	103(1)	103(1)	103(1)	109(4)	101(4)	111(3)
O(2)-V-O(6)	109(1)	110(1)	111(1)	109(1)	108(3)	120(3)	112(3)
O(1)-V-O(4)	89(1)	89(1)	89(1)	89(1)	88(3)	81(3)	86(2)
O(1)-V-O(6)	90(1)	89(1)	90(2)	90(1)	96(3)	96(3)	91(2)
O(1)-V-O(6) <sup>ii</sup>	149(2)	150(2)	148(2)	149(1)	152(8)	154(9)	145(5)
O(4)-V-O(6) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	85(1)	85(1)	85(1)	84(1)	83(3)	87(3)	82(2)
O(4)-V-O(6)	141(2)	140(1)	140(1)	141(1)	138(6)	137(6)	137(5)
O(6)-V-O(6) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	77(1)	78(1)	76(1)	77(1)	75(1)	77(3)	77
V-O(6)-V	103(1)	102(1)	104(1)	103(1)	105(3)	102(2)	103(2)
U-O(3)	1,788(10)	1,803(8)	1,785(1)	1,800(5)	1,80(5)	1,92(4)	1,75(3)
U-O(5)	1,797(9)	1,797(8)	1,781(1)	1,799(5)	1,83(4)	1,80(4)	1,78(3)
U-O(1)	2,332(8)	2,355(8)	2,388(9)	2,357(2)	2,32(4)	2,20(4)	2,35(4)
U-O(1) <sup>ii</sup>	2,317(7)	2,330(7)	2,339(8)	2,338(5)	2,30(4)	2,43(4)	2,32(3)

U-O(4)	2,372(8)	2,366(7)	2,358(8)	2,369(4)	2,33(4)	2,41(4)	2,33(3)
U-O(4) <sup>iv</sup> <sub>0</sub> $\bar{1}$ 0	2,350(9)	2,354(8)	2,348(9)	2,351(4)	2,36(4)	2,47(4)	2,31(3)
U-O(6) <sup>iii</sup>	2,296(9)	2,308(8)	2,320(9)	2,308(4)	2,29(4)	2,41(4)	2,28(3)
O(3)-O(1) <sup>i</sup>	2,91(1)	2,94(1)	2,94(1)	2,93(1)	3,09(7)	2,97(6)	2,93(6)
O(3)-O(1) <sup>ii</sup>	2,99(1)	2,99(1)	3,01(1)	3,00(1)	2,97(6)	3,15(6)	3,05(5)
O(3)-O(4)	3,10(1)	3,10(1)	3,04(1)	3,09(1)	3,02(6)	3,27(5)	2,91(4)
O(3)-O(4) <sup>iv</sup> <sub>0</sub> $\bar{1}$ 0	2,94(1)	2,97(1)	2,96(1)	2,98(1)	2,95(5)	3,03(5)	2,97(4)
O(3)-O(6) <sup>iii</sup>	2,81(1)	2,84(1)	2,84(1)	2,87(1)	3,04(5)	2,81(5)	2,77(4)
O(5)-O(1)	2,99(1)	2,99(1)	3,05(1)	3,01(1)	2,96(5)	2,99(5)	3,01(4)
O(5)-O(1) <sup>ii</sup>	2,88(1)	2,89(1)	2,90(1)	2,91(1)	2,89(5)	2,86(5)	2,82(4)
O(5)-O(4)	2,85(1)	2,84(1)	2,87(1)	2,85(1)	3,00(6)	2,85(5)	2,93(4)
O(5)-O(4) <sup>iv</sup> <sub>0</sub> $\bar{1}$ 0	2,97(1)	2,96(1)	2,92(1)	2,94(1)	2,82(6)	3,07(5)	2,80(5)
O(5)-O(6) <sup>iii</sup>	3,00(1)	3,01(1)	2,97(1)	2,97(1)	2,99(6)	3,20(5)	2,93(5)
O(3)-U-O(5)	179(11)	180(10)	178(8)	180(8)	173(21)	177(19)	177(19)
O(3)-U-O(1)	89(1)	89(1)	89(1)	89(1)	95(4)	92(2)	96(3)
O(3)-U-O(4)	95(1)	95(2)	93(1)	95(1)	93(3)	97(3)	93(2)
O(3)-U-O(6) <sup>iii</sup>	86(1)	87(1)	87(1)	88(1)	83(2)	79(2)	86(2)
O(3)-U-O(4) <sup>iv</sup> <sub>0</sub> $\bar{1}$ 0	89(1)	90(1)	91(1)	91(1)	90(3)	86(2)	93(2)
O(3)-U-O(1) <sup>ii</sup>	93(1)	92(1)	93(1)	93(1)	92(3)	92(2)	96(3)
O(5)-U-O(1)	92(1)	91(1)	93(1)	92(1)	90(3)	91(2)	92(2)
O(5)-U-O(4)	85(1)	85(1)	87(1)	85(1)	83(3)	84(2)	90(2)
O(5)-U-O(6) <sup>iii</sup>	93(1)	93(1)	92(1)	92(1)	92(2)	98(3)	91(3)
O(5)-U-O(4) <sup>iv</sup> <sub>0</sub> $\bar{1}$ 0	90(1)	90(1)	89(1)	89(1)	84(3)	91(3)	85(2)
O(5)-U-O(1) <sup>ii</sup>	88(1)	88(1)	88(1)	89(1)	98(3)	89(3)	86(2)
O(1)-U-O(4)	65(1)	65(1)	64(1)	65(1)	65(2)	60(2)	65(2)
O(4)-U-O(6) <sup>iii</sup>	79(1)	79(1)	80(1)	79(1)	82(2)	85(3)	80(2)
O(6) <sup>iii</sup> -U-O(4) <sup>iv</sup> <sub>0</sub> $\bar{1}$ 0	66(1)	66(1)	65(1)	66(1)	62(2)	63(2)	64(1)
O(4) <sup>iv</sup> <sub>0</sub> $\bar{1}$ 0-U-O(4) <sup>ii</sup>	81(1)	81(1)	82(1)	81(1)	83(2)	86(3)	83(2)
O(1) <sup>ii</sup> -U-O(1)	69(1)	69(1)	70(1)	69(1)	67(1)	67(1)	68(1)
M-O(2) <sup>iii</sup>	2,66(1)	2,80(1)	3,08(1)	2,92(1)	2,81(5)	2,42(4)	2,90(4)
M-O(3) <sub>100</sub>	2,90(1)	3,10(1)	3,56(1)	3,38(1)	3,18(5)	2,56(4)	3,27(4)
M-O(4)	2,85(1)	2,98(1)	3,38(1)	3,08(1)	3,17(3)	2,54(4)	3,29(3)
M-O(5)	2,82(1)	2,88(1)	3,12(1)	3,00(1)	3,03(4)	2,82(4)	3,01(3)
M-O(5) <sup>iv</sup> <sub>100</sub>	2,62(1)	2,73(1)	3,05(1)	2,87(1)	2,76(4)	2,39(4)	2,85(3)
M-O(6) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	2,88(1)	2,97(1)	3,36(1)	3,12(1)	3,16(4)	2,54(3)	3,24(3)
M-O(1) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	3,38(1)	3,40(1)	3,56(1)	3,44(1)	3,56(4)	3,41(4)	3,41(3)
M-O(2)	3,30(1)	3,25(1)	3,28(1)	3,26(1)	3,27(3)	3,30(4)	3,18(3)
M-O(2) <sup>iv</sup> <sub>1</sub> $\bar{1}$ 0	3,17(1)	3,18(1)	3,22(1)	3,15(1)	3,28(3)	3,36(4)	3,35(3)
M-O(3) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	3,43(1)	3,32(1)	3,21(1)	3,11(1)	3,33(4)	3,54(4)	3,30(3)
M-O(3) <sup>iv</sup>	3,36(1)	3,37(1)	3,48(1)	3,44(1)	3,35(4)	3,24(4)	3,39(3)

O(n)<sup>x</sup><sub>pqr</sub> : représente l'atome O(n) avec la symétrie x et la translation pa + qb + rc.

Les cartes de symétrie : ii: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  ; iii: $x, 1/2-y, 1/2+z$  ; iv: $\bar{x}, 1/2+y, 1/2-z$

Le polyèdre de coordination du vanadium est une pyramide à base carrée ; deux pyramides VO<sub>5</sub> sont reliées par une arête O(6) - O(6) pour constituer une unité dimère V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (fig.A.20) qui possède un centre de symétrie au milieu de la liaison O(6)-O(6). Les sommets des pyramides pointent donc en sens inverses .

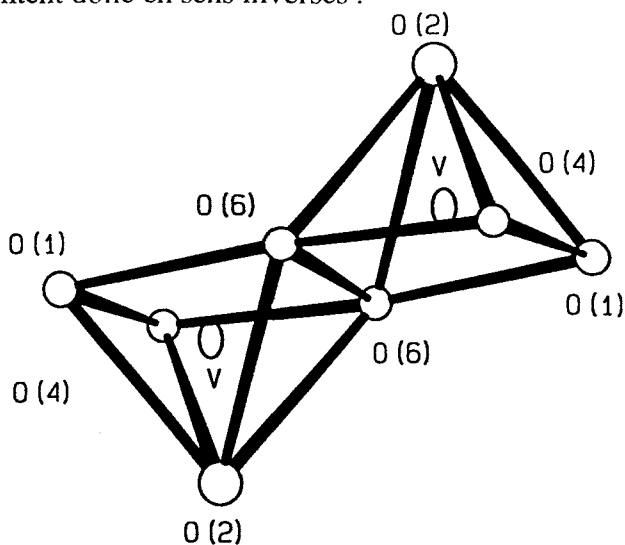


Figure A.20 : Ion V<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>6-</sup>

Autour d'un atome de vanadium, trois types de distances V-O sont observées.

- une distance particulièrement courte avec l'atome d'oxygène apical O(2) qui ne participe qu'à la coordination d'un atome de vanadium (et d'un ion M<sup>+</sup>). Cette distance V-O(2) est très proche de celle calculée pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,585 Å) (52).
- une distance moyenne avec les atomes d'oxygène O(1) et O(4) qui participent à la coordination d'un atome de vanadium et de deux atomes d'uranium (et d'un ion M<sup>+</sup> pour O(4)).
- des distances plus longues avec les atomes d'oxygène O(6) du pont qui participent donc à la coordination de deux atomes de vanadium et d'un atome d'uranium (et d'un ion M<sup>+</sup>).

Les distances U-O montrent clairement l'existence de l'ion uranyle UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, cet ion est pratiquement linéaire. La coordination pentagonale de l'ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> est assurée par les atomes d'oxygène des bases carrées des ions V<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>6-</sup>. Le polyèdre complet autour de l'atome d'uranium est donc une bipyramide à base pentagonale UO<sub>7</sub>. Les distances U-O sont conformes aux valeurs généralement observées pour ce type de coordination tout à fait classique : deux distances U-O pour l'ion uranyle particulièrement courtes (1,797(9) et

1,803(8) Å) et cinq distances équatoriales proches comprises entre 2,308(8) et 2,366(7) Å pour KUV.

Un ion uranyle, relie trois entités  $V_2O_8$  pour former des feuillets parallèles au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  (figure A.21).

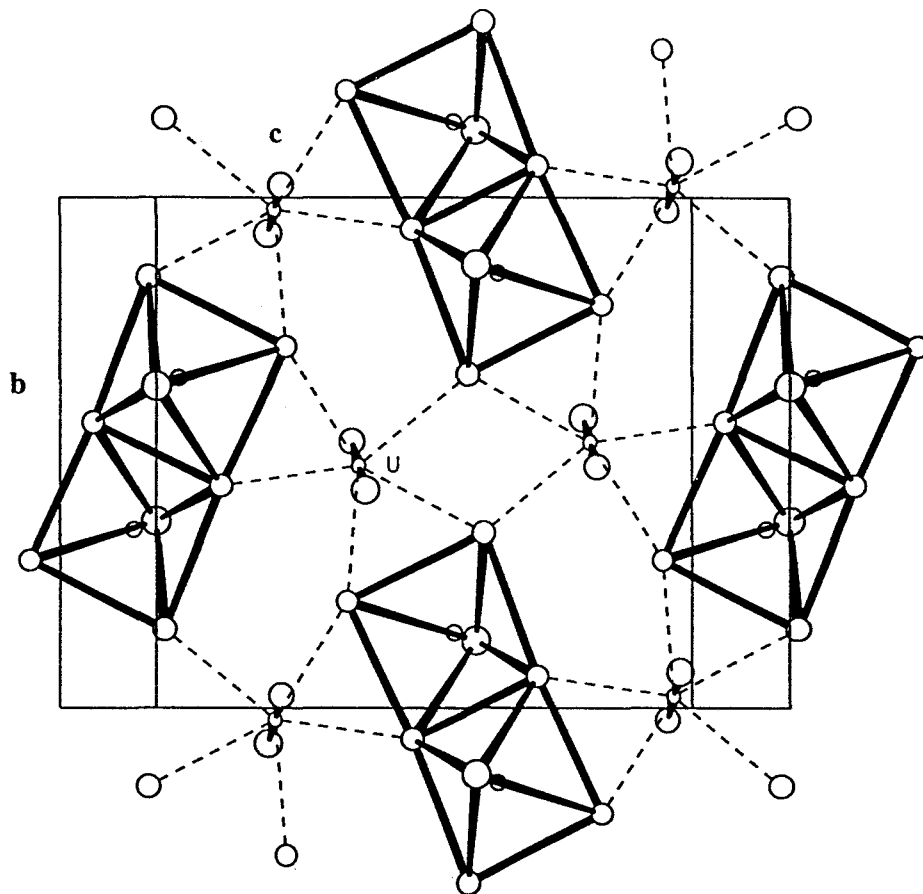


Figure A.21 : Le feuillet  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$

Les ions monovalents Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$ , Ag, Tl, occupent les espaces interfeuillets (fig. A.22). Ces ions sont entourés de 11 atomes d'oxygène à des distances situées dans les "intervalles" rassemblés dans le tableau 9.

Pour le composé de sodium, six distances Na-O sont comprises entre 2,62 et 2,90Å, la distance Na-O suivante est de 3,17Å. Cette différence entre les six premières et la septième distance suggère de décrire la coordination du sodium comme un octaèdre déformé. Il est cependant surprenant qu'il n'y ait pas de distance Na-O plus courtes. En effet, à partir des rayons ioniques (53), on pouvait s'attendre à des distances de l'ordre de 2,40 Å, valeur généralement observée.

Tableau 9 : Intervalle des distance M - O (Å) dans MUV

Composé	Intervalle des distances M-O (Å)
NaUV	2,63 - 3,43
KUV	2,73 - 3,40
RbUV	2,85 - 3,53
CsUV	3,05 - 3,56
NH <sub>4</sub> UV	2,87 - 3,44
AgUV	2,39 - 3,54
TlUV	2,76 - 3,56

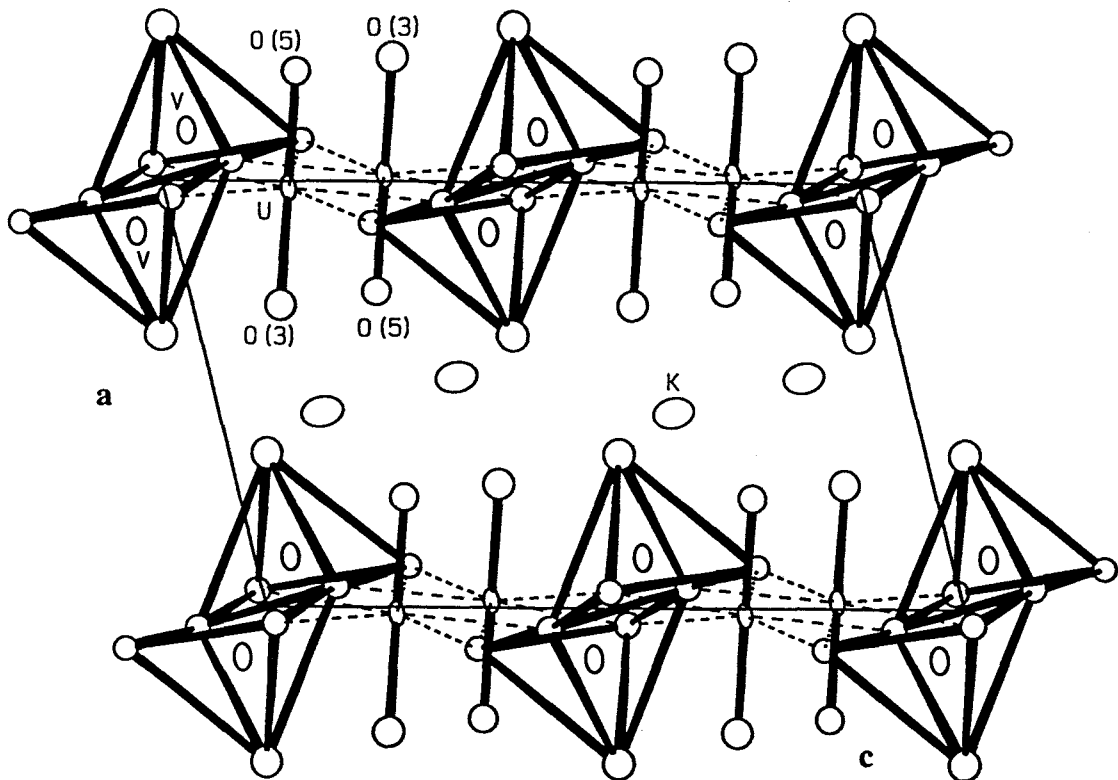


Figure A.22 : Projection de la structure de MUV suivant la direction  $\{010\}$

Dans le cadre du modèle ionique de la liaison chimique, Pauling (54) a introduit en 1929, la notion de "force électrostatique de liaison" ou de "valence de liaison". La force moyenne  $s$  de liaison d'un cation de charge  $V$  entouré de  $n$  anions est  $s = V/n$ . En fait la valence d'une liaison cation-anion dépend de la longueur de cette liaison.

Deux expressions sont en général utilisées pour décrire la relation entre la longueur de liaison ( $r$ ) et sa valence ( $s$ ) :

$$s = (r/r_0)^N \quad [8] \quad \text{et} \quad s = \exp [(r_0-r)/B] \quad [9]$$

où  $r_0$ ,  $N$  et  $B$  sont des paramètres empiriques qui ont été tabulés (55, 56).

Le degré d'oxydation  $V_i$  d'un cation  $i$  est égal à la somme des valences de liaison  $s_{ij}$  entre le cation  $i$  et les anions  $j$  qui constituent son polyèdre de coordination (57).

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad [10]$$

La valeur de  $N$  varie d'une paire cation-anion à une autre alors que  $B$  est pratiquement indépendant des espèces chimiques. L'équation [9] est donc préférée ; [10] devient alors

$$V_i = \sum_j \exp(r_0-r_{ij})/B \quad [11]$$

Une valeur de  $r_0$  est calculée pour chaque paire cation-anion (58). La valeur  $B = 0,37$  est généralement utilisée.

Le calcul des  $V_i$  permet :

- de préciser la limite de la sphère de coordination,
- de vérifier la validité des résultats structuraux,
- de déterminer la répartition d'atomes de facteurs de diffusion voisins dans les sites (ex :  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ ...),
- de déterminer le degré d'oxydation moyen d'un métal de transition dans un composé à valence mixte.

La somme des forces de liaison, calculée pour Na en employant les paramètres de Brown et Altermatt (58) est seulement de 0,44 pour 6 voisins et 0,52 si les 11 voisins, jusqu'à 3,43 Å, sont pris en compte. Pour les composés KUV, RbUV, CsUV et AgUV, la somme des forces de liaison vaut respectivement : 0,99 ; 1,01 ; 1,14 et 1,02.

Pour  $\text{NH}_4\text{UV}$  et  $\text{TIUV}$ , les valeurs de  $r_0$  relatives à la distance M-O ne figurent pas sur la table de Brown et Altermatt (58) et le calcul n'a pu être réalisé.

Les sommes des valences de liaison sont reportées dans le tableau 10. Ces résultats confirment la conclusion de Dickens et *al.* (22) : de nouveaux paramètres sont nécessaires pour appliquer le modèle de liaison de valence à l'uranium dans les ions uranyles.

Tableau 10 : Sommes des valences de liaison pour les composés de type Carnotite : MUV (M = Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl, Ag)

	Na	K	Rb	Cs	NH <sub>4</sub>	Tl	Ag
V <sub>U</sub>	6,78	6,63	7,22	6,77	6,62	6,63	5,91
V <sub>V</sub>	5,32	5,13	5,21	5,19	5,07	5,29	5,28
V <sub>M</sub>	0,52	0,99	1,01	1,14			1,02
V <sub>O(1)</sub>	2,07	2,02	1,93	2,02			2,23
V <sub>O(2)</sub>	1,97	1,97	2,09	2,03			1,85
V <sub>O(3)</sub>	2,25	2,23	2,62	2,42			1,67
V <sub>O(4)</sub>	1,95	1,98	1,98	2,01			1,99
V <sub>O(5)</sub>	2,29	2,45	2,54	2,52			2,41
V <sub>O(6)</sub>	2,09	2,08	2,31	2,10			2,01

La distance intercouche est modifiée suivant la taille du cation. La figure (A.23) montre une variation pratiquement linéaire de la distance entre les couches ( $a \sin \beta$ ) en fonction du rayon ionique pour une coordinence six du cation M<sup>+</sup>(53).

La valeur obtenue pour le sodium n'est pas en accord avec cette variation. En ce qui concerne l'ion ammonium, le point est situé sur la courbe si on prend pour taille de l'ion la valeur 1,49 Å correspondant à une coordinence 4, tétraédrique (59).

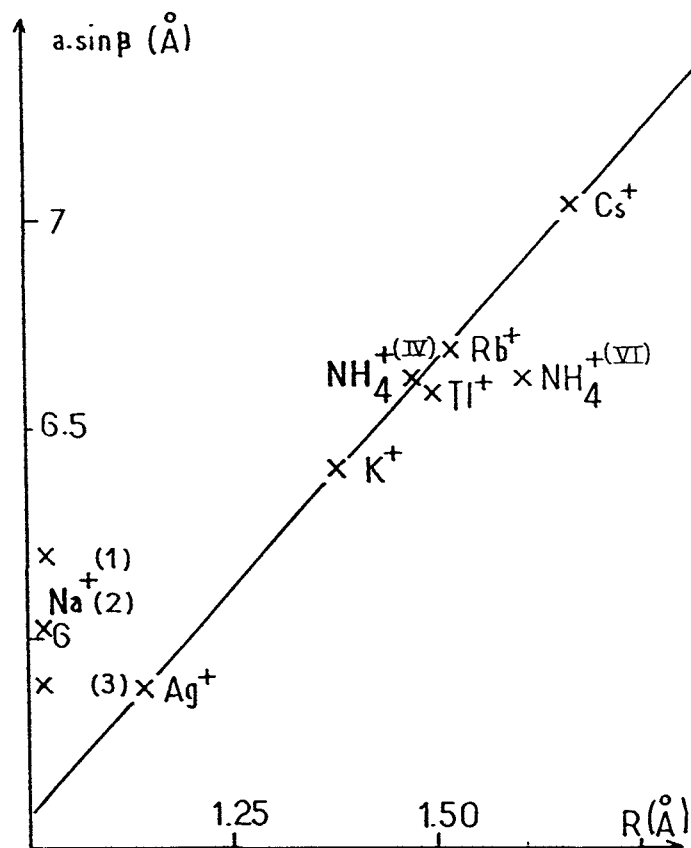


Figure A.23 : Variation de la distance interfeuillet en fonction de la taille des cations dans MUV

Pour Na<sup>+</sup> (1) : Monocristal

(2) : Barton

(3) : Poudre

### III - 4 Spectres de poudre des composés $M_2(UO_2)_2V_2O_8$ ou MUV

( M = Na, K, Rb, NH<sub>4</sub>, Ag et Tl )

A partir des structures de MUV (M = Na, K, NH<sub>4</sub>) établies à partir de monocristaux, nous avons reconstitué au moyen du programme "Ipoudre" les spectres théoriques (distances théoriques et intensités des raies). Ces spectres sont comparés aux spectres expérimentaux enregistrés sur diffractomètre Siemens D5000.

Les échantillons MUV (M = Na, K) sont synthétisés par voie solide. Pour M = NH<sub>4</sub>, le produit est obtenu par voie hydrothermale à partir de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> et UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O.



Les spectres présentent en général de nombreuses raies en plus de celles indiquées par Barton (29). Il est, dans tous les cas, possible de les indexer toutes sans ambiguïté et sans difficulté.

Les tableaux V, VI et VII (voir annexe) établissent la comparaison entre les spectres expérimentaux complets indexés et ceux proposés par Barton et répertoriés au JCPDS.

L'affinement des paramètres de KUV conduit à des valeurs proches de celles de Barton et de celles obtenues sur monocristal (tableau 11).

Tableau 11 : Paramètres de maille de KUV

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (degrés)	Origine
6,59(1)	8,41(1)	10,47(1)	103,83(2)	Barton (29)
6,599(1)	8,403(2)	10,463(2)	104,01(2)	Poudre
6,592(5)	8,396(4)	10,460(10)	104,05(7)	Monocristal

Par contre, les paramètres de la maille de NaUV présentent une cohérence moins bonne. Le paramètre a, mesuré sur monocristal, est beaucoup plus grand que celui issu du diagramme de poudre (tableau 12) ; nous reviendrons sur ce problème dans le paragraphe IV.

Tableau 12 : Paramètres de la maille élémentaire de NaUV

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (degré)	origine
6,14 (10)	8,39 (3)	10,39(3)	100,17(50)	Barton(29)
5,993 (2)	8,344 (2)	10,417 (2)	100,38 (3)	Poudre
6,358 (8)	8,352 (2)	10,395 (14)	102,54 (7)	Monocristal

Pour  $\text{NH}_4\text{UV}$ , les paramètres affinés sur poudre et ceux issus de l'étude sur monocristal sont très voisins de ceux attribués par Botto et Baran (35) à l'hydrate  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,5\text{H}_2\text{O}$  (tableau 13 ).

Tableau 13 : Paramètres de la maille élémentaire de  $\text{NH}_4\text{UV}$

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (degrés)	Origine
6,90(2)	8,48	10,43	102,6(2)	Hydrate Botto (35)
6,886(1)	8,375(1)	10,468(1)	106,075(8)	Anhydre Poudre
6,891(6)	8,384(6)	10,499(9)	106,07(6)	Anhydre Monocristal

Les paramètres que nous donnons correspondent à l'espèce anhydre comme le prouvent à la fois la courbe d'ATG relative à la stabilité thermique et la résolution structurale. L'eau qui est prise en compte par Botto donc vraisemblablement n'est pas de l'eau d'hydratation mais de l'eau adsorbée.

$\text{AgUV}$  est une phase inédite dont nous avons affiné la structure à partir du spectre de poudre, en employant la méthode de Rietveld. Le tableau VIII (voir annexe) rassemble les informations concernant le spectre X affiné et indexé, en comparant les intensités mesurées et calculées.

Pour  $\text{TIUV}$  et  $\text{RbUV}$  la structure a été affinée également par la méthode de Rietveld à partir du spectre de poudre, où nous avons montré l'importance du phénomène d'orientation préférentielle. Les tableaux IX et X (voir annexe) rassemblent toutes les indications concernant ces spectres en mettant en parallèle les intensités idéales, lorsqu'on réussit à s'affranchir de toute orientation préférentielle, et les intensités calculées.

### III - 5 ) Caracterisation infrarouge des phases MUV, NaUV,4H2O et LiUO2VO4,2H2O

(M = K, Rb, Cs, Tl, NH<sub>4</sub>, Ag)

Les spectres sont enregistrés dans le domaine 600-1100 cm<sup>-1</sup> au moyen d'un appareil : Nicolet 510 FT- IR. Les échantillons sont préparés par pastillage des produits dans du KBr.

La comparaison des spectres IR des composés MUV avec M = K, Rb, Cs (fig.A.24) confirme le caractère isostructural. Les spectres ont rigoureusement la même allure. Les bandes, comme il faut s'y attendre, glissent généralement vers des fréquences un peu plus faibles lorsque la masse atomique du cation interfeuillet croît en passant de K à Cs (Tableau 14).

En ce qui concerne les composés pour lesquels M = Tl, NH<sub>4</sub>, Ag (fig.A.25) les spectres présentent également l'allure caractéristique décrite précédemment. Pour le dérivé de l'argent le spectre semble moins bien résolu. Le léger décalage de certaines bandes vers des fréquences plus basses est également observé de Ag à Tl.

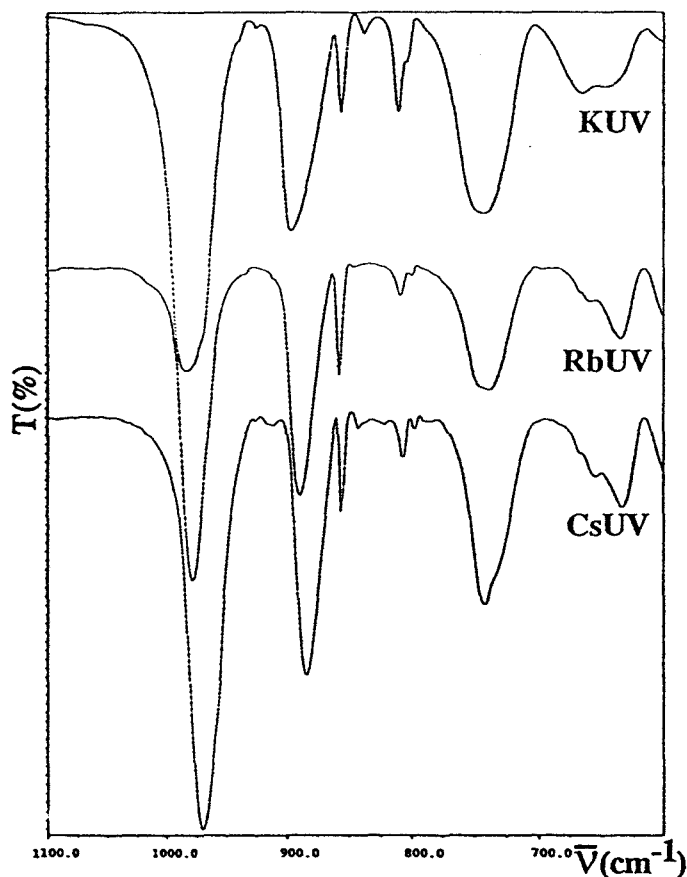


Figure A.24 : Spectres IR de  
*MUV(M = K,Rb,Cs)*

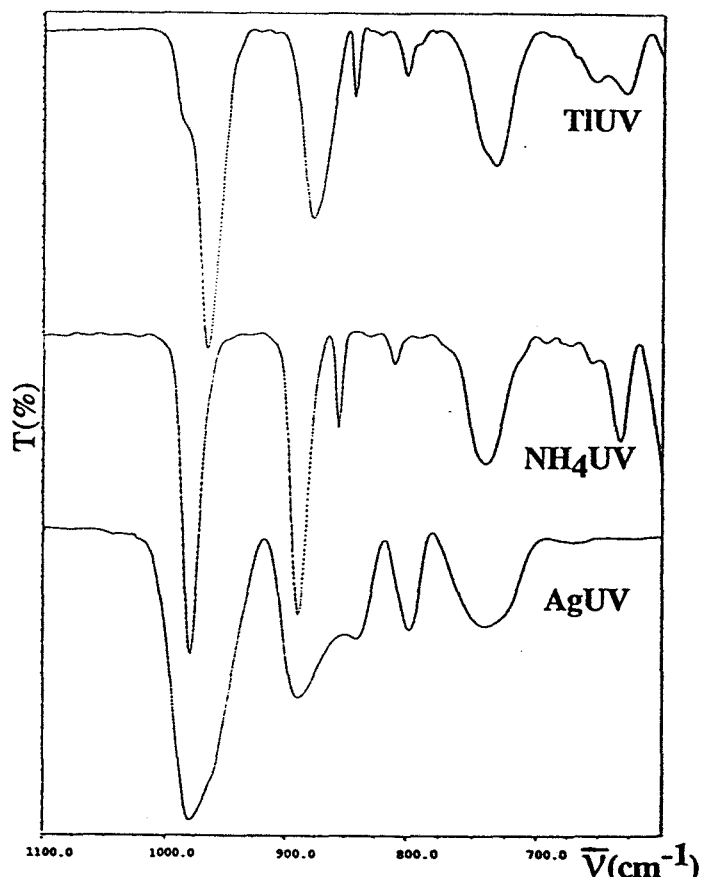


Figure A.25 : Spectres IR de  
*MUV(M = Tl,NH₄,Ag)*

La Carnotite de sodium n'est pas stable à l'air à température ordinaire et c'est le spectre de  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  que nous enregistrons. Il s'apparente encore fortement à celui des Carnotites en général. Si on le compare à celui de KUV, la bande d'absorption la plus forte apparaît à  $986\text{ cm}^{-1}$  (fig.A.26) dans  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  et à  $983\text{ cm}^{-1}$  dans KUV. A l'exception de l'épaulement situé à  $957\text{ cm}^{-1}$ , toutes les bandes du spectre de  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  ont leurs équivalentes dans le spectre de KUV (tableau 14) ce qui tend à prouver la parenté des structures entre l'hydrate à  $4\text{H}_2\text{O}$  et les espèces anhydres.

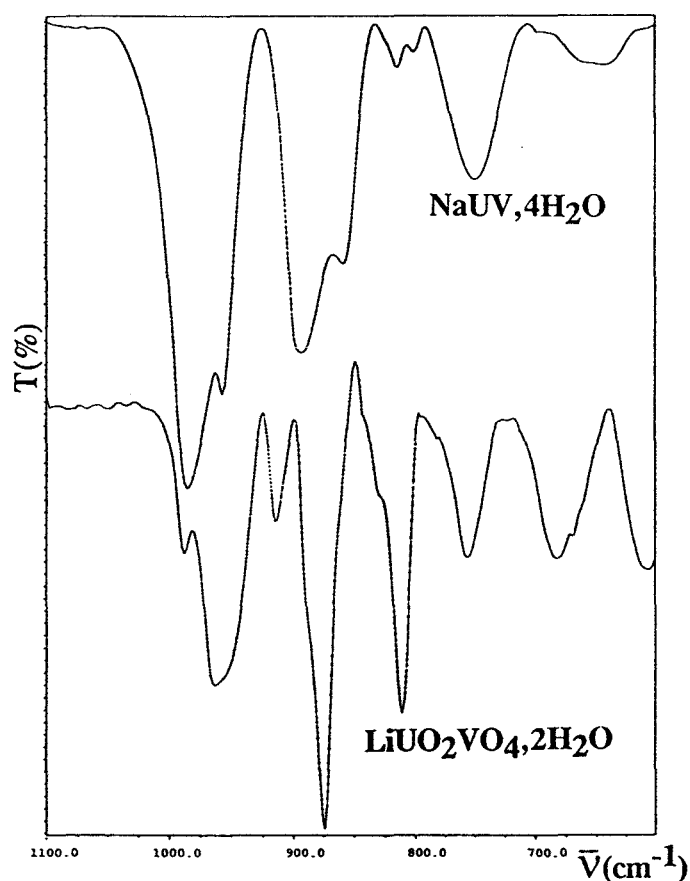


Figure A.26 : Spectres IR de  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

En ce qui concerne le composé de lithium, c'est également le spectre de l'hydrate  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  qui est enregistré (fig.A.26). Il est totalement différent des précédents, ce fait confirme les études radiocristallographiques : l'uranyl-vanadate de lithium hydraté ne possède pas la structure type Carnotite.

Tableau 14 : Nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) des maxima d'absorption des phases MUV

Intensité	Na Hyd	K	Rb	Cs	NH4	Ag	Tl	Attribution
TF	986	983	978	969	979	981	965	$\bar{\nu}\text{VO}_3$ sy
F	893,4	897,2	889,5	883,7	891	893	876	$\bar{\nu}\text{UO}_2$ asy
M	859	857	859	857	855	838	841	$\bar{\nu}\text{VO}_3$ asy
tf		839		843			820	
f	814	812	808	807	809	797	799	
tf	801	805	801	797			789	
F	749	743	739	743	739	740	731	
f	658	666	660	654	654		650	
M	646	648	635	633	632		627	$\bar{\nu}\text{V}_2\text{O}_2$ asy

Ce tableau souligne la très grande parenté des spectres dans la famille des composés anhydres de type Carnotite : MUV avec  $M = \text{K, Rb, Cs, NH}_4, \text{Ag, Tl}$  et indique également la parenté entre celui de la Carnotite de sodium hydratée et ceux des espèces anhydres.

L'attribution des raies est assez délicate. Toutefois, il est admis (22, 60) que la raie de vibration asymétrique de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  dans CsUV, apparaît en IR vers  $885\text{cm}^{-1}$  ; nous l'observons effectivement à  $883,7\text{cm}^{-1}$ . Cette raie est présente dans toutes les phases de type "Carnotite" étudiées et se manifeste (tableau 14) dans l'intervalle  $876\text{-}897\text{cm}^{-1}$  selon la nature du cation interstitiel.

En appliquant la relation de Veal (61)  $R_v = 81,2 \bar{\nu}^{-2/3} + 0,895$  définissant la longueur de la liaison U-O ( $R_v$ ) exprimée en Å en fonction du nombre d'ondes ( $\bar{\nu}$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) il est possible de calculer la distance U-O théorique dans l'ion uranyle à partir du spectre IR.

Quelle que soit la fréquence, la distance U-O calculée est la même, soit 1,77 Å valeur comparable à celles déduites des déterminations structurales. L'écart le plus important est atteint pour l'argent mais rappelons que, dans ce cas, la structure a été affinée sur poudre et la distance U-O est peu précise.

Les raies d'absorption IR relatives aux vibrations entre U et les cinq atomes d'oxygène, situés dans le plan équatorial du décaèdre  $\text{UO}_7$ , sont situées dans le domaine  $350 < \bar{\nu} < 600 \text{ cm}^{-1}$  (62, 63) et ne peuvent apparaître sur nos enregistrements.

En ce qui concerne les vibrations du groupement  $\text{V}_2\text{O}_8$ , il faut les classer en deux catégories ; celles du groupement  $\text{VO}_3$  (liaisons V-O(2) (oxygène apical), V-(O1), V-O(4)) qui correspondent aux liaisons les plus courtes et celles du système  $\text{V}_2\text{O}_2$  constitué de deux ponts V-O(6)-V dont les distances V-O sont plus grandes.

La vibration de valence symétrique de  $\text{VO}_3^-$  est visible en IR. Elle est attribuée à la bande d'absorption la plus intense du spectre (62) et correspond au  $\bar{\nu}$  le plus élevé. Cette bande se déplace dans l'intervalle  $965-987 \text{ cm}^{-1}$  selon la nature du cation.

Remarquons que cette absorption (64, 65) a lieu pour des  $\bar{\nu}$  plus élevés que ceux des groupements  $\text{VO}_4^{3-}$  ( $780-830 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $880-850 \text{ cm}^{-1}$ ) (66, 67).

La vibration de valence asymétrique de  $\text{VO}_3^-$  est également visible en IR. Le phénomène est moins intense que le précédent et apparaît à une valeur de  $\bar{\nu}$  plus faible (entre  $841$  et  $859 \text{ cm}^{-1}$  selon l'échantillon).

En ce qui concerne les deux ponts V-O(6)-V du système  $\text{V}_2\text{O}_2$  contenu dans  $\text{V}_2\text{O}_8$ , les bandes de vibrations symétriques et asymétriques sont observables en IR (66, 67). Du fait que l'enregistrement est limité à  $600 \text{ cm}^{-1}$  nous n'observons que la vibration asymétrique apparaissant entre  $627$  et  $648 \text{ cm}^{-1}$  selon la nature de la Carnotite.

Au total, en dehors des raies faibles ou très faibles, une seule raie ( $731-749 \text{ cm}^{-1}$ ) n'a pu être reliée à un mode de vibration défini.

#### IV. SOLUTION SOLIDE $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UO}_2\text{VO}_4$

L'isotypie structurale permet d'envisager l'existence d'une solution solide totale entre la Carnotite et la phase analogue de sodium, anhydre, que nous appelons "Carnotite de sodium".

Cette étude a été entreprise dans le but de mesurer l'influence de la substitution cationique sur la stabilité de l'espèce anhydre et sur la conductivité électrique.

Nous représentons la solution solide par  $\text{Na}_{2(1-x)}\text{K}_{2x}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  ou plus simplement  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$

##### IV - 1) Synthèse

Plutôt que de partir de mélanges NaUV et KUV, les matériaux sont synthétisés directement à partir de mélanges quaternaires :



x varie de 0 (NaUV pur) à 1 (KUV pur) par pas de 0,1. Les mélanges finement broyés et soigneusement homogénéisés, sont portés à 600°C pendant 48 h avec au moins un rebroyage au cours du traitement thermique.

L'analyse par diffraction X, sur chambre Guinier de Wolff, des différents échantillons montre l'existence d'une solution solide totale .

A l'exception de NaUV pur, tous les échantillons, même le plus riche en sodium, restent anhydres à température ambiante, sous air. Nous avons réalisé un échantillon ne contenant que 5% d'ions  $\text{K}^+$  et vérifié que, même avec un taux de substitution aussi faible, la forme anhydre est stabilisée.

##### IV - 2) Evolution de la maille cristalline

Le spectre de la Carnotite est parfaitement défini : structure établie, paramètres de maille affinés, raies indexées. Il est possible à partir de cette référence d'indexer les raies

de l'échantillon de composition  $x = 0,90$  puis de proche en proche toutes les compositions étudiées de la solution solide.

Les angles de Bragg  $2\theta$  pour chaque composition sont enregistrés au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte échantillon tournant. On utilise  $\text{NH}_4\text{Br}$  comme étalon interne.

Les résultats de l'affinement des paramètres pour chaque composition étudiée sont reportés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Paramètres de la maille de la solution solide  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	a sin $\beta$ (Å)	v(Å <sup>3</sup> )
0,1	6,063(1)	8,348(2)	10,429(3)	100,55(2)	5,96(3)	519(4)
0,2	6,137(2)	8,348(2)	10,446(3)	100,96(3)	6,02(4)	525(4)
0,3	6,215(2)	8,359(2)	10,505(3)	102,43(3)	6,07(5)	533(4)
0,4	6,267(2)	8,355(2)	10,472(4)	102,10(4)	6,13(6)	536(5)
0,5	6,3147(6)	8,368(1)	10,468(2)	102,05(2)	6,17(3)	541(5)
0,6	6,3870(9)	8,382(2)	10,470(3)	102,50(2)	6,23(3)	547(4)
0,7	6,449(2)	8,384(3)	10,472(2)	102,80(2)	6,29(3)	552(4)
0,8	6,506(2)	8,396(2)	10,476(2)	103,34(2)	6,33(4)	557(4)
0,9	6,5529(7)	8,394(1)	10,461(2)	103,72(1)	6,37(2)	559(3)
1	6,5990(8)	8,403(2)	10,463(2)	104,01(2)	6,40(4)	563(4)

Comme on pouvait le prévoir, les paramètres b et c (plan des couches) varient très peu. Par contre le paramètre a augmente linéairement lorsque x croît ;  $\beta$  augmente dans le même sens. La variation de la distance intercouche a.sin $\beta$  est alors plus significative (fig.A.27).

Le volume de la maille augmente également linéairement avec le taux de potassium (fig.A.28).



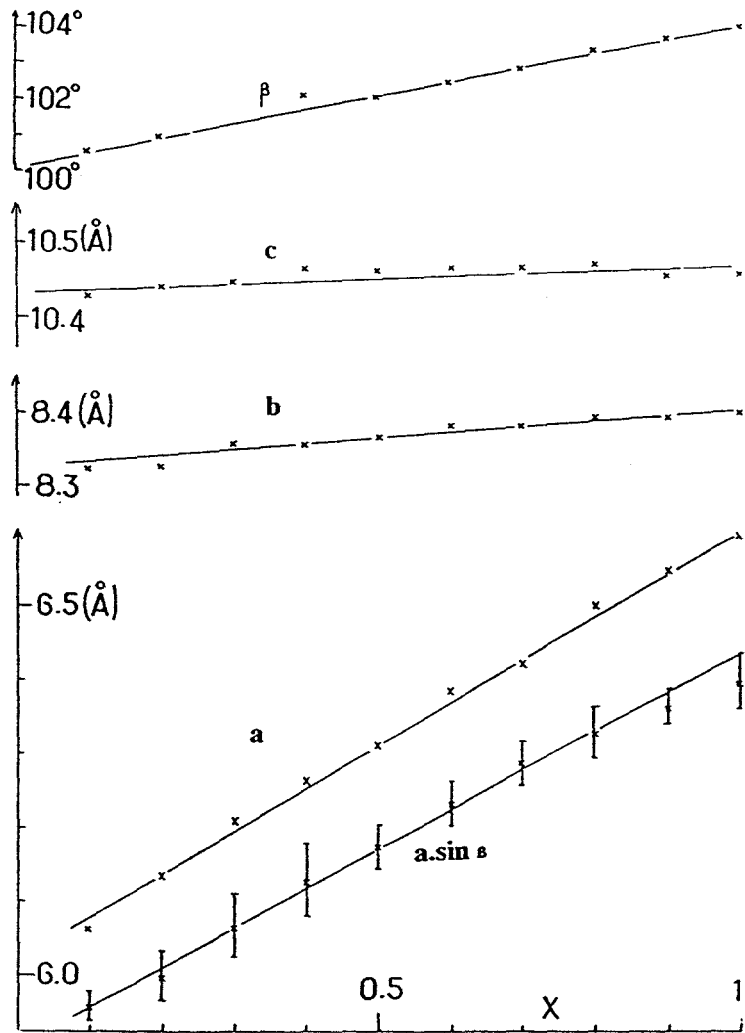


Figure A.27 : Evolution des paramètres de maille et de la distance entre feuillets en fonction du taux de substitution  $x$  dans  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$

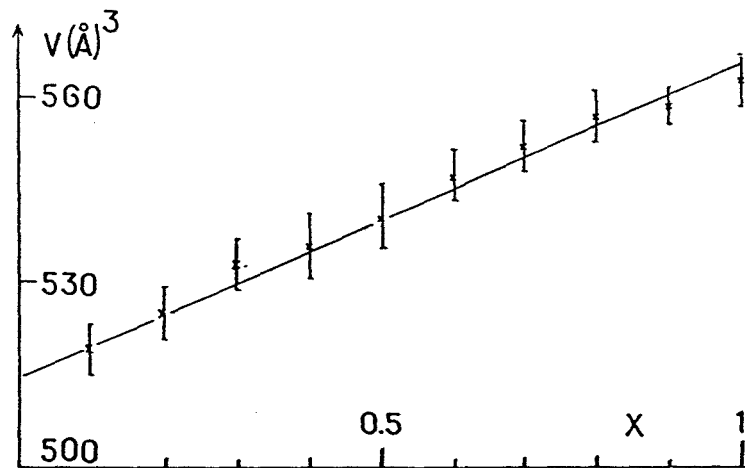


Figure A.28 : Evolution du volume de maille en fonction du taux de substitution  $x$  dans  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$

Les paramètres de la maille élémentaire de la Carnotite, qu'ils soient issus de l'étude sur monocristal ou de l'affinement à partir du spectre de poudre, sont, comme nous l'avons vu précédemment, très voisins (tableau 11).

Ils n'en est pas de même en ce qui concerne NaUV. En plus des valeurs citées précédemment, relevées sur monocristal et sur poudre anhydre, il convient d'y ajouter celles issues de l'extrapolation de la solution solide pour  $x = 0$ . Ces valeurs sont proches des résultats provenant de l'affinement sur poudre (tableau 16).

Tableau 16 : Paramètres de maille de NaUV

a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (degrés)	origine
6,358(8)	8,352(2)	10,395(14)	102,54(7)	Monocristal
6,14(10)	8,39(3)	10,39(3)	100,17(50)	Barton(29)
6,03	8,325	10,44	100,0	Extrapolation
5,993(2)	8,344(2)	10,417(2)	100,38(3)	Poudre

Ces résultats nous incitent à conclure que la stabilisation de NaUV anhydre est liée à la présence d'impuretés qui se matérialisent par un accroissement du paramètre a.

Dans cette optique on comprend pourquoi Barton n'observe aucune hydratation de NaUV ; en effet la valeur du paramètre a qu'il obtient est élevée et témoigne de la présence d'impuretés qui stabilisent la forme anhydre.

Ce raisonnement vaut encore davantage pour le monocristal que nous avons étudié et qui doit contenir des impuretés plus "volumineuses" si on en juge par la valeur du paramètre a.

On peut toutefois s'interroger sur l'origine des impuretés stabilisatrices puisqu'il a été simplement généré dans un milieu excédentaire en  $V_2O_5$ . Cet excédent de  $V_2O_5$  semble toutefois nécessaire à la stabilisation de l'espèce anhydre ; en effet, la fusion du composé seul ne permet pas la croissance de monocristaux.

## V. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Tous les composés MUV ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Ag}, \text{Tl}$ ) que nous venons d'étudier sont isostructuraux. Ils sont constitués de feuillets  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$  entre lesquels s'intercalent les cations monovalents ( $\text{Na}^+, \text{K}^+ \dots$ ).

Cet arrangement est particulièrement favorable pour la mobilité des cations et devrait engendrer une conductivité électrique cationique relativement élevée.

Des mesures de conductivité ont été entreprises pour toutes les phases pures, y compris  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  non isostructural, et excepté  $\text{NH}_4\text{UV}$  (qui se dégrade thermiquement), ainsi que pour toutes les compositions de la solution solide précédente.

Les mesures sont effectuées en fonction de la température, par la méthode des impédances complexes, sur des échantillons cylindriques de diamètre 5mm et d'épaisseur 3 ou 4mm, obtenus par compression (au moyen d'une presse hydraulique) des échantillons finement broyés. Les pastilles sont ensuite frittées pendant 12 h à une température de  $900^\circ\text{C}$ , pour les produits à température de fusion élevée, et une température inférieure de  $50^\circ\text{C}$  à  $T_f$  pour les produits à bas point de fusion ( $M = \text{Ag}$ ) et  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$ .

La compacité atteint 85 %. Les faces circulaires sont recouvertes d'une fine couche d'or par vaporisation sous vide. La zone de fréquences balayée s'étend de 1 à  $9.95 \cdot 10^5 \text{Hz}$ .

Excepté pour  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  et  $\text{AgUV}$  où les températures maximales d'étude sont  $700$  et  $800^\circ\text{C}$  (car ils fondent respectivement à  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ ), pour chaque échantillon, le cycle de mesures suivant est réalisé :

- 1 : chauffage de  $100$  à  $850^\circ\text{C}$  avec paliers en température tous les  $25^\circ\text{C}$ .
- 2 : refroidissement de  $850$  à  $100^\circ\text{C}$  avec paliers identiques
- 3 : second chauffage jusque  $850^\circ\text{C}$ , avec paliers
- 4 : refroidissement jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  avec paliers.

Chaque mesure est effectuée durant le palier de température, après un temps de stabilisation de une heure.

## **V - 1) Mesures de conductivité électrique relatives à la solution solide**



Les courbes de variations de  $\log \sigma$  ( $\sigma$  en  $\text{S.cm}^{-1}$ ) en fonction de  $10^3/T$ , pour les traitements 2, 3, et 4 sont identiques. La courbe relative à la première montée en température présente une conductivité, aux basses températures, supérieure en raison de l'effet de trempe des échantillons.

Nous donnerons les courbes obtenues lors du second cycle de chauffage, relatives à l'intervalle 300-840°C.

### **a) Carnotite : KUV ( $x = 1$ )**

La courbe de variation de  $\log \sigma = f(10^3/T)$  (fig.A.29) suit, dans le domaine étudié, la loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 0.55 eV.

### **b) NaUV ( $x = 0$ )**

La courbe de conductivité, révèle deux parties linéaires avec un saut de conductivité proche de 560°C (fig.A.29) ; cette variation brutale n'a pu être reliée à aucun phénomène observable ni par DXHT, ni par DSC.

Les résultats à basse température (énergie d'activation : 0,53 eV, et valeur de  $\sigma$ ) sont proches des valeurs de la Carnotite.

A haute température, les conductivités atteintes sont relativement élevées pour un conducteur par ions  $\text{Na}^+$ . Il faut cependant remarquer que l'énergie d'activation à haute température est accrue, elle vaut 0,72 eV.

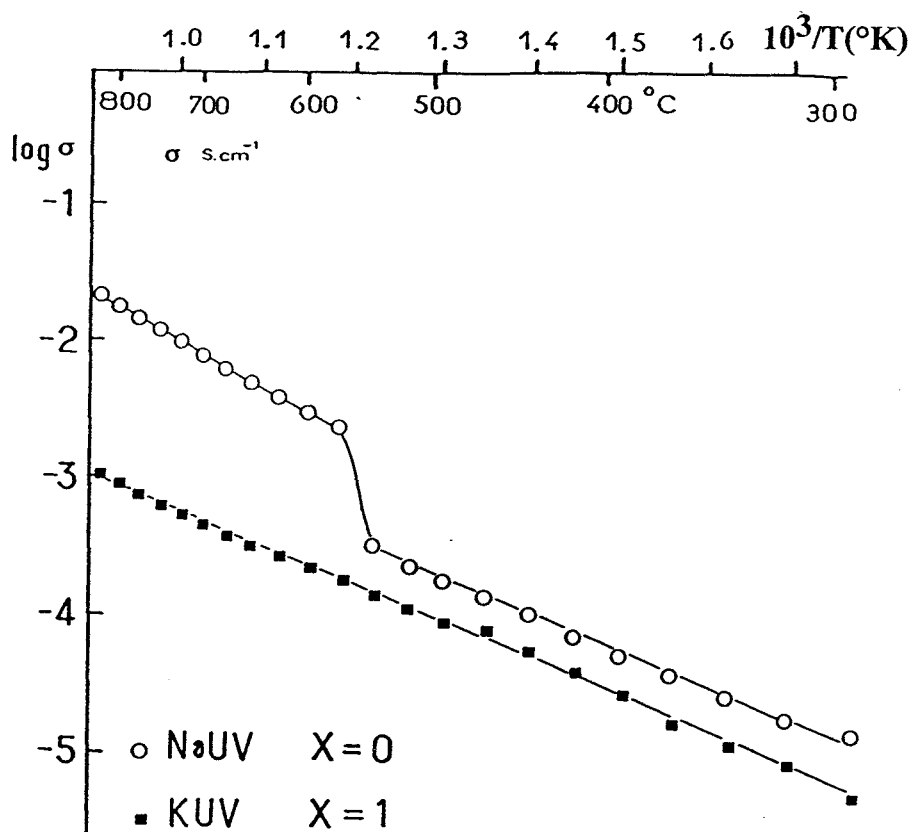


Figure A.29 : Courbes de conductivité  $\log \sigma \text{ (s.cm}^{-1}\text{)} = f(10^3/T)$  pour NaUV et KUV

### c) Solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UO}_2\text{VO}_4$

Les courbes présentent toutes la même allure : deux parties linéaires avec une cassure entre les deux. L'énergie d'activation à basse température est systématiquement inférieure à l'énergie d'activation à haute température.

Suivant le taux de substitution  $x$ , les conductivités prennent deux valeurs différentes.

Pour  $0,10 \leq x \leq 0,50$ , les courbes sont comparables (fig.A.30) et les conductivités sont faibles. Le fait de substituer seulement 10% des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{K}^+$  fait chuter considérablement la conductivité au point de la rendre inférieure à celle de KUV. La conductivité pour  $T = 840^{\circ}\text{C}$  vaut par exemple  $10^{-3}\text{S.cm}^{-1}$ . Les énergies d'activation à basse température dépendent fortement de la composition.

Pour  $0,60 \leq x \leq 0,90$  les courbes sont représentées sur la figure (A.31) et comparées à celle de la Carnotite. Le fait de substituer 10% des ions  $\text{K}^+$  par des ions  $\text{Na}^+$  ( $x = 0,90$ ) améliore considérablement la conductivité électrique au point de rendre la solution solide presque aussi conductrice que NaUV pur, du moins pour les températures inférieures à  $560^{\circ}\text{C}$ .

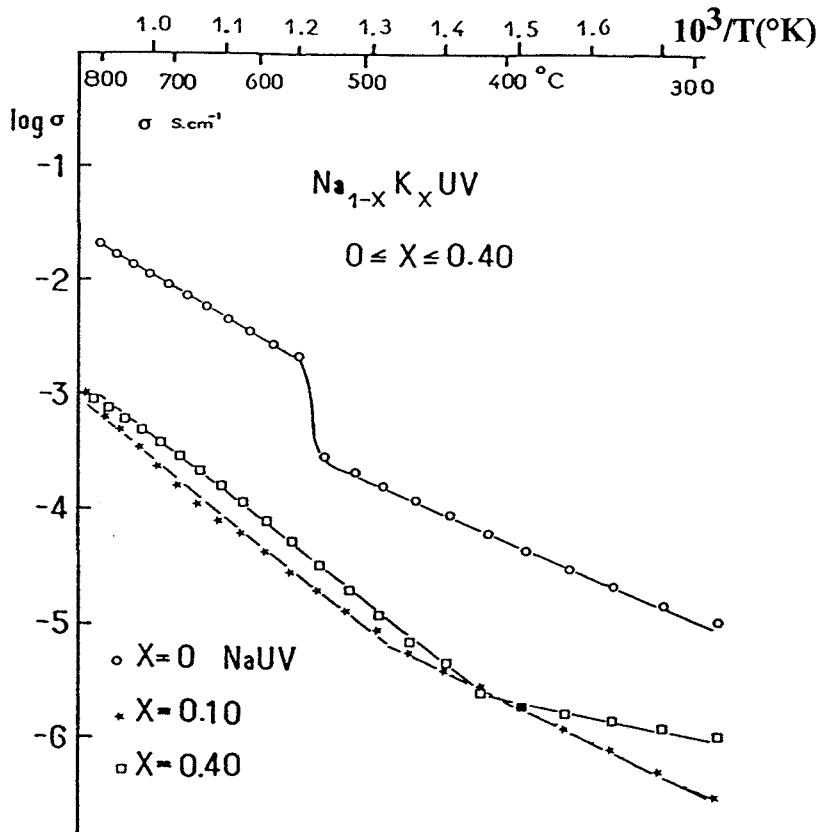


Figure A.30 : Courbes de conductivité relatives  
à  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$  pour  $x = 0; 0,10; 0,40$

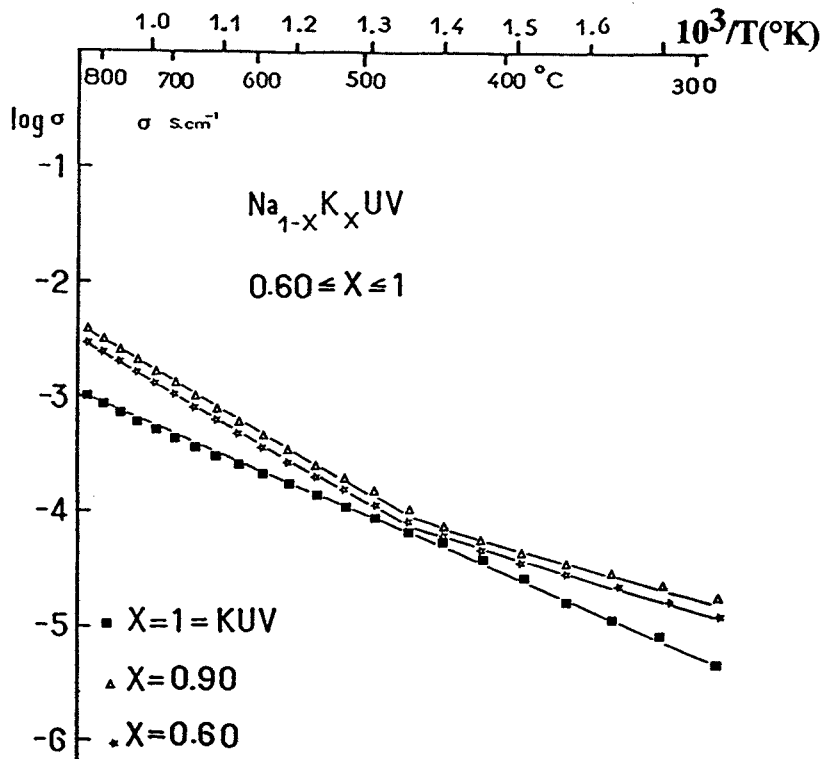


Figure A.31 : Courbes de conductivité relatives  
à  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$  pour  $x = 1; 0,90; 0,60$

L'évolution de la conductivité ou mieux de  $\log \sigma$  ( $\text{Scm}^{-1}$ ) en fonction de  $x$ , à une température donnée n'est absolument pas linéaire. Elle est représentée pour  $T = 727^\circ\text{C}$  par la courbe (fig A.32) dont l'allure générale est peu modifiée quelle que soit la température.

Parallèlement la température du saut de conductivité (NaUV :  $x = 0$ ) ou de la cassure ( $0 < x < 1$ ) a tendance à diminuer lorsque  $x$  croît dans l'intervalle 0,10 ; 0,50.

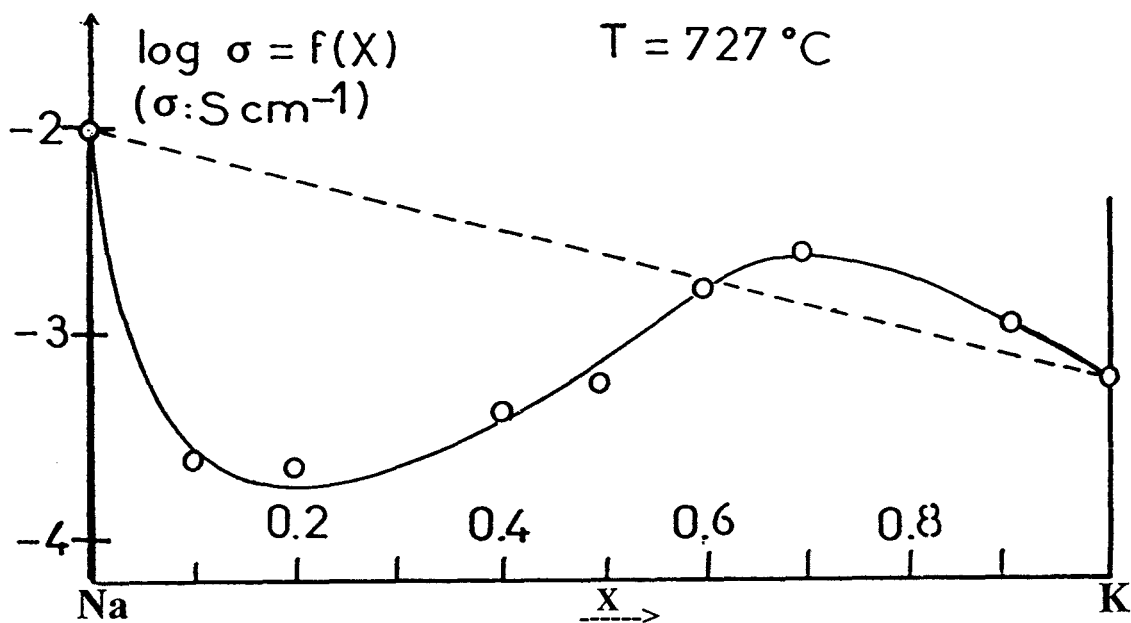


Figure A.32 : Variation de  $\log \sigma$  ( $\text{Scm}^{-1}$ ) =  $f(x)$  à  $T$  constante =  $727^\circ\text{C}$

### V - 2 Conductivité électrique comparées des phases MUV pures

( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ).

Il paraît intéressant de comparer les courbes de conductivité  $\log \sigma = f(10^3/T)$  suivant la nature du cation.

En ce qui concerne CsUV, la courbe obtenue (fig A.33) vérifie la loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation est de 0,71 eV et  $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  soit une valeur assez proche de celle de KUV à la même température. L'énergie d'activation est supérieure à celle de KUV en accord avec l'augmentation du rayon ionique.

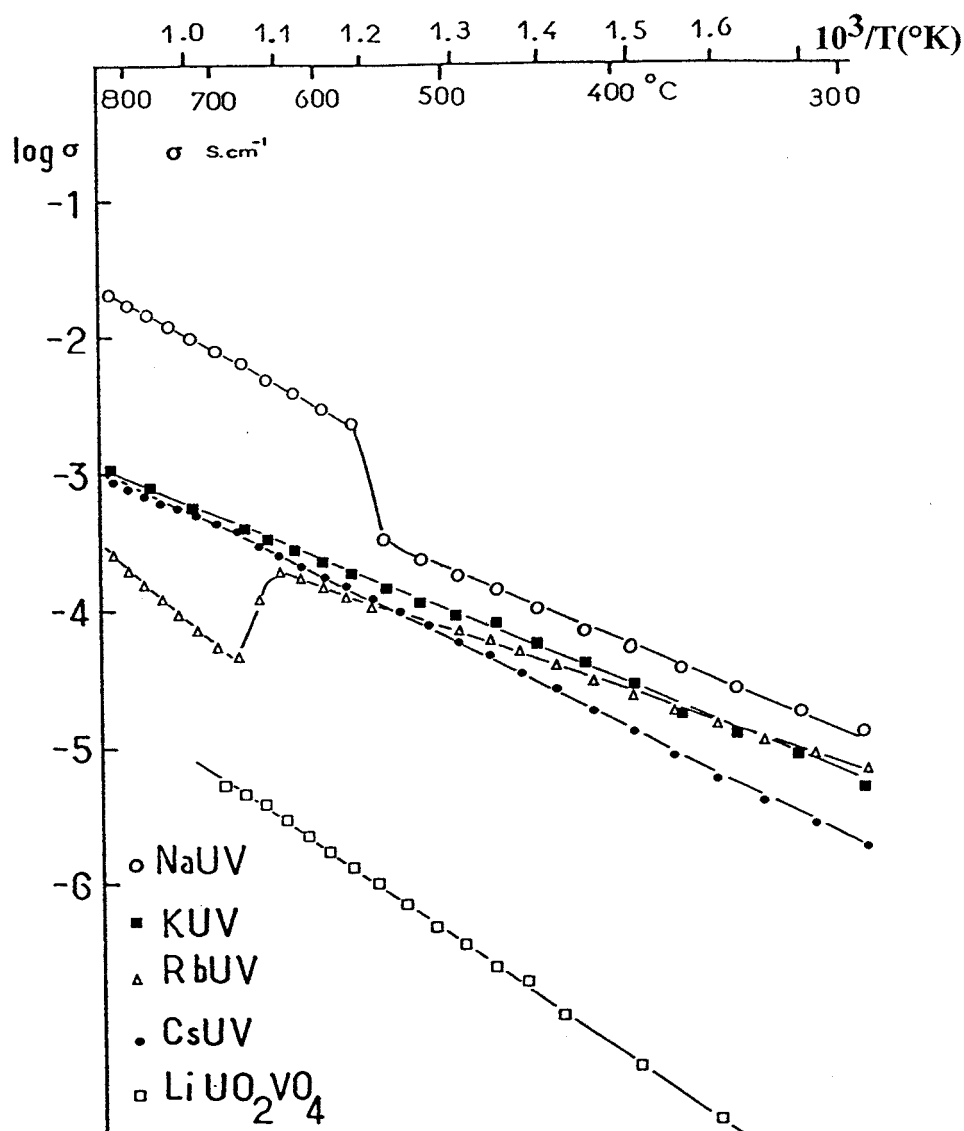


Figure A.33 : Courbes de conductivité relatives  
à MUV avec  $M = Na, Rb, Cs$  et  $LiUO_2VO_4$

Le tracé de la courbe relative à RbUV est par contre inattendu. La courbe linéaire jusque 635°C environ ( $E = 0,45$  eV) présente un brusque décrochement (fig A.33) puis redevient linéaire au dessus de 680°C avec  $E = 1,14$  eV.

Dans le domaine des températures inférieures à 635°C, la conductivité est située entre celle de KUV et celle de CsUV, ce qui semble parfaitement logique, si on considère que la mobilité, donc la conductivité diminue avec l'augmentation de la taille et la masse du cation interstitiel. Par contre l'énergie d'activation est particulièrement faible ( $E = 0,45$  eV), comparée à celle de CsUV et KUV

Le brusque décrochement n'a pu être relié à aucun phénomène observable par ATD ou par DXHT.



Un phénomène identique se produit avec TIUV (fig.A.34) et a lieu sensiblement à la même température. La courbe est linéaire jusque 635°C avec une énergie d'activation particulièrement faible ( $E = 0,29$  eV) et une conductivité remarquablement élevée qui fait de ce matériau le meilleur conducteur électrique en dessous de 570°C, parmi tous les composés que nous avons testés.

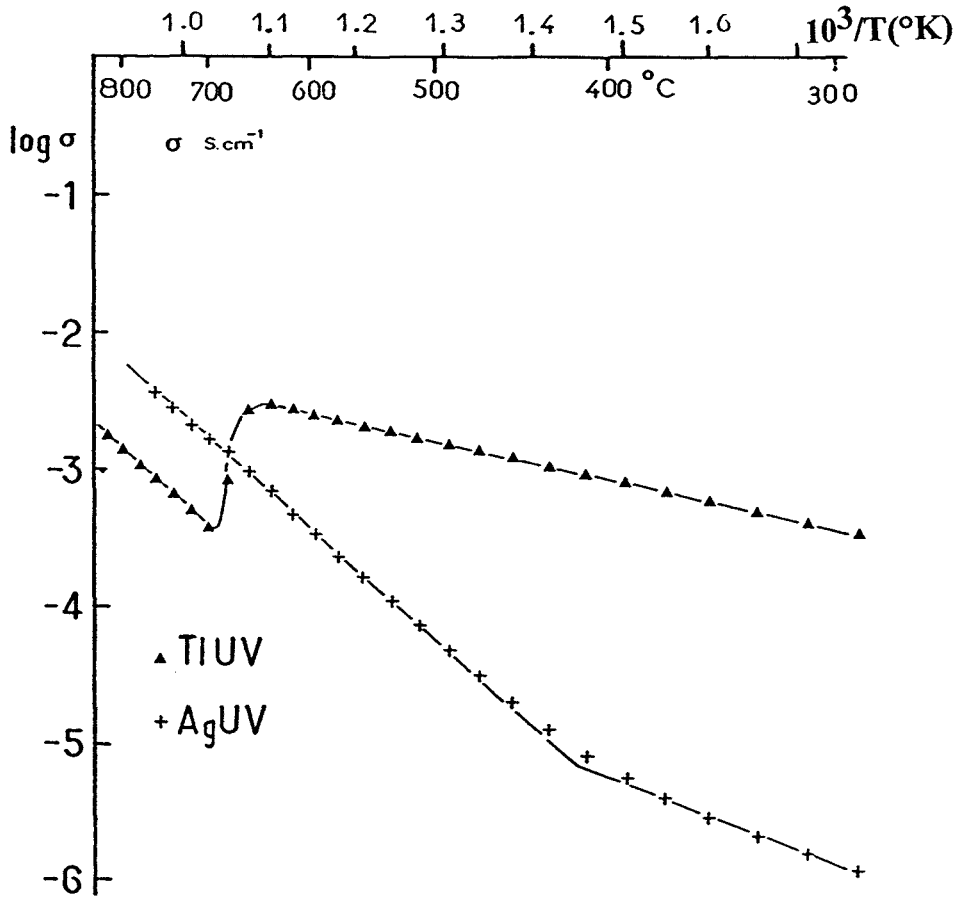


Figure A.34 : Courbes de conductivité relatives  
à MUV avec  $M = \text{Tl}, \text{Ag}$

Au dessus de 700°C, la courbe redevient linéaire avec une énergie d'activation beaucoup plus élevée  $E = 1,19$  eV. Pas plus que dans le cas de RbUV, le décrochement n'a pu être relié à un phénomène observable par DXHT ou ATD.

Le comportement de RbUV et TIUV est assez surprenant : chute de conductivité vers 650°C et énergie d'activation à haute température nettement supérieure à l'énergie d'activation à basse température. Une hypothèse qui peut être avancée est l'existence d'une

semi-conduction électronique à basse température d'où une conductivité supérieure et une énergie d'activation faible, et d'une conductivité cationique à haute température.

Le comportement de  $\text{AgUV}$  (fig. A.34) du point de vue conductivité électrique, s'apparente à celui de  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$  : une cassure, entre deux parties linéaires, est observée à  $400^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation à haute température est plus élevée que celle de  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{UV}$ .

Les courbes de conductivité présentant une cassure suggèrent l'intervention de deux chemins de conduction, l'un à la périphérie des grains où les imperfections de surface permettent une énergie d'activation plus faible, et l'autre intragranulaire. Ce type de comportement est couramment rencontré lorsque les conductivités sont mesurées sur des matériaux frittés. Pour pouvoir comparer de façon plus approfondie les différentes valeurs obtenues, il serait nécessaire de tenir compte de la dimension des grains qui joue un rôle important notamment dans le chemin de diffusion intragranulaire.

Nous avons également représenté  $\log \sigma = f(10^3/T)$  pour  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  (fig A.33). Nous ignorons la structure de ce composé. Sa maille est orthorhombique, alors que celle des autres composés est monoclinique. La courbe vérifie également la relation d'Arrhénius, mais le matériau est particulièrement mauvais conducteur. Ce résultat peut surprendre, mais il faut se souvenir que le lithium a souvent un comportement particulier. Un phénomène analogue est d'ailleurs observé à propos de  $\text{LiUP}(17)$  comparé à MUP avec  $M = \text{H}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ .

### V - 3) Autres essais

Afin d'améliorer la conductivité, nous avons envisagé de créer des lacunes ou d'introduire des cations supplémentaires dans l'espace interfeuillet par le biais d'une substitution  $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$  ou  $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$  respectivement. Tous les essais se sont révélés négatifs. Cet échec est certainement lié à l'impossibilité, pour  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$ , d'adopter une coordination pyramidale à base carrée.

Il faut remarquer, que pour les mêmes raisons, la substitution  $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{P}^{5+}$  est impossible dans cette famille de composés.

## VI. REACTIONS D'ECHANGE

En raison de leurs structures en feuillets, les composés que nous venons d'étudier méritent une attention toute particulière au niveau des possibilités de réactions d'échange.

Les cations situés entre les feuillets  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$  doivent être suffisamment mobiles pour pouvoir être échangés. Le résultat positif, cité dans la littérature, et concernant la synthèse de KUV, à partir de la variété minéralogique appelée Tyuyamunitite :  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  par échange en milieu iodomercurate de potassium (68), nous incite à explorer d'une manière plus approfondie cette voie de préparation.

Les expériences que nous allons réaliser sont effectuées à partir des composés MUV ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) et  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$ , soit en milieu fondu (sel fondu) soit en milieu aqueux et conduirons entre autre, à la synthèse de deux nouvelles phases :

$\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que nous désignons respectivement  $\text{AgUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AgUV} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### VI - 1) Echanges en milieu fondu

#### a) Echanges à partir de NaUV

Toutes les expériences sont réalisées à des températures supérieures à  $175^\circ\text{C}$ , et c'est évidemment l'espèce NaUV anhydre qui intervient.

##### $\alpha$ ) Echange des ions $\text{Na}^+$ par les ions $\text{K}^+$

Nous mélangeons NaUV avec un grand excès (1 mole/30 moles dans toutes les expériences) d'un sel de potassium à point de fusion assez bas (le nitrate par exemple,  $T_f = 380^\circ\text{C}$ ) et obligatoirement inférieur à celui de NaUV et KUV. L'ensemble est porté pendant 48 h, dans un creuset de platine, à une température légèrement supérieure à celle de fusion de  $\text{KNO}_3$ .

Les nitrates en excès sont éliminés du solide obtenu après refroidissement, par lavage à l'eau chaude. Le produit insoluble est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois, rincé et séché au four à 100°C pendant quelques heures.

Le cliché de diffraction X indique qu'il s'agit de Carnotite KUV. La réaction suivante a donc lieu :



L'absence de sodium recherché par spectrophotométrie de flamme dans le KUV formé indique que la réaction est quantitative.

#### **β) Echange de Na<sup>+</sup> par Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>**

Nous utilisons des chlorures MCl (M = Rb, Cs, Tl) portés respectivement à 720, 650 et 450°C. Le rapport molaire est 30 comme précédemment et le temps de réaction identique, 48 h.

Les réactions d'échange se font dans tous les cas et nous obtenons finalement les phases MUV correspondantes (M = Rb, Cs, Tl) dont les spectres sont rigoureusement identiques à ceux des phases obtenues par synthèse directe à l'état solide.

#### **γ) Echange de Na<sup>+</sup> par Ag<sup>+</sup>**

L'échange est réalisé dans AgNO<sub>3</sub> fondu à 220°C. La réaction est quantitative et conduit à AgUV caractérisé par son spectre X. C'est d'ailleurs par échange que nous avons synthétisé pour la première fois ce produit.

#### **δ) Essai d'échange de Na<sup>+</sup> par NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

L'essai réalisé dans le nitrate d'ammonium fondu, porté à 175°C, pendant cinq jours ne donne pas de résultat positif. Aucune réaction ne semble avoir lieu. Le spectre X observé est celui de NaUV, 4H<sub>2</sub>O.

#### **ε) Essai d'échange de $\text{Na}^+$ par $\text{Li}^+$**

L'expérience réalisée dans le nitrate de lithium fondu, porté à  $260^\circ\text{C}$  pendant trois jours, conduit à une phase homogène jaune mal cristallisée, qui n'a pu être identifiée et qui ne contient ni  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  ni  $\text{LiUV}, 4\text{H}_2\text{O}$ .

Des essais à température plus élevée sont effectués dans du chlorure de lithium fondu à  $608^\circ\text{C}$ . Nous obtenons des cristaux homogènes, orangés, en forme d'aiguilles. La détermination des paramètres de la maille élémentaire au moyen du diffractomètre Philips PW100 a permis d'identifier la phase : il s'agit de  $\text{Li}_2\text{UO}_4$ , dont la structure est connue(69).

#### **ξ ) Essai d'échange de $\text{Na}^+$ par $\text{Ca}^{2+}$**

Nous travaillons cette fois dans  $\text{CaCl}_2$  fondu à  $770^\circ\text{C}$ , pendant 4 jours. A l'issue de l'expérience, nous obtenons également des cristaux homogènes orangés, en forme de plaquettes. La détermination des paramètres sur monocristal a permis d'identifier la phase, il s'agit de  $\alpha \text{Ca}_3\text{UO}_6$  (70).

#### **η ) Essai d'échange de $\text{Na}^+$ par $\text{Sr}^{2+}$**

L'essai est réalisé dans  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , fondu, porté à  $575^\circ\text{C}$ . Le produit orangé obtenu n'a pu être identifié.

#### **θ) Essai d'échange de $\text{Na}^+$ par $\text{Zn}^{2+}$**

A  $400^\circ\text{C}$ , dans le chlorure de zinc fondu, on obtient un produit marron également non identifié.

En conclusion, toutes les tentatives d'échange en milieu fondu des ions  $\text{Na}^+$  par des cations bivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) se sont soldées par un échec. Il y a destruction de  $\text{NaUV}$  et formation d'uranates ( $\alpha\text{Ca}_3\text{UO}_6$ ) ou de divers composés non identifiés.

Par contre les essais avec les cations monovalents ont, à l'exception de  $\text{NH}_4$  et de  $\text{Li}$ , conduit à des résultats positifs.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Réactions d'échange à partir de NaUV ( $R_{Na^+} = 1,02\text{\AA}$ )

Fondant	$R(M^{+(2+)})\text{\AA}$	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tps (Jours)	Résultats
LiNO <sub>3</sub>	0,76	260	3	?
LiCl	0,76	610	2	Li <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>
KNO <sub>3</sub>	1,38	390	2	KUV
RbCl	1,52	720	2	RbUV
CsCl	1,67	650	2	CsUV
TlCl	1,50	450	2	TlUV
AgNO <sub>3</sub>	1,15	220	2	AgUV
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,49	175	5	NaUV
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,00	770	2	$\alpha$ Ca <sub>3</sub> UO <sub>6</sub>
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,18	575	2	?
ZnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,74	400	5	?

Dans tous les cas, la recherche du sodium par spectrophotométrie de flamme dans les produits issus de la réaction d'échange est négative ce qui prouve son caractère quantitatif dans nos conditions expérimentales.

## b) Echanges à partir de KUV

### $\alpha$ ) Essais d'échange de K par Na

Mis à réagir pendant 2 jours à 325 $^{\circ}\text{C}$  dans NaNO<sub>3</sub> fondu, KUV n'est le siège d'aucun échange.

Si la réaction est effectuée à température plus élevée (500 $^{\circ}\text{C}$ ), il y a destruction de KUV et formation de diuranate de sodium Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, orange et insoluble dans l'eau.

La réaction tentée à 820 $^{\circ}\text{C}$  pendant 2 jours, avec NaCl fondu conduit également à la formation de Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### B) Essais d'échange de K par Rb, Cs, Tl, Ag, NH<sub>4</sub> et Zn.

Les échanges de K par Rb, Cs et Tl se font bien dans les chlorures correspondants, fondus. Les essais d'échange par Ag, NH<sub>4</sub> en milieu de nitrate fondu laissent le produit de départ inchangé.

Un essai de substitution par un cation bivalent (Zn<sup>2+</sup>) en milieu chlorure, entraîne la destruction de KUV et la formation d'un produit orangé identique à celui qui est observé dans les mêmes conditions à partir de NaUV.

Les résultats de l'ensemble des réactions d'échange réalisées à partir de KUV, en milieu fondu, sont rassemblés dans le tableau 18.

Tableau 18 : Réaction d'échange à partir de KUV ( $R_{K^+} = 1,37\text{\AA}$ )

Fondant	$R(M^{+(2+)})\text{\AA}$	Temp. (°C)	Tps (Jours)	Résultats
NaNO <sub>3</sub>	1,02	325	2	KUV
NaNO <sub>3</sub>	1,02	500	2	Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NaCl	1,02	820	2	Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
RbCl	1,52	720	2	RbUV
CsCl	1,67	650	2	CsUV
TlCl	1,50	450	2	TlUV
AgNO <sub>3</sub>	1,15	220	5	KUV
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,49	175	5	KUV
ZnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,74	400	5	?

L'idée générale qui semble se dégager des réactions d'échange en milieu fondu, tant à partir de NaUV que de KUV est que le cation monovalent ne peut, en général, être échangé que par un cation monovalent de taille supérieure. Ceci semble vrai excepté pour NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### c) Action des sels fondus sur $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$

$\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  n'est pas isotype des autres phases MUV. On ne peut donc pas à proprement parler de réaction d'échange.

Nous avons cependant étudié son comportement dans différents sels fondus.

En milieu  $\text{NaNO}_3$  fondu, à  $306^\circ\text{C}$ , après deux jours on obtient NaUV et finalement l'espèce stable à l'air à température ambiante :  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$ .

Dans  $\text{KNO}_3$  fondu, à  $345^\circ\text{C}$ , après deux jours, il apparaît une phase non identifiée accompagnée de traces de KUV. En prolongeant le temps de réaction (de l'ordre de 15 j), la phase KUV devient la plus abondante tandis que la phase non identifiée n'est plus qu'à l'état de traces.

En milieu  $\text{KCl}$ , à  $770^\circ\text{C}$ , après 8 jours il apparaît quantitativement KUV.

L'action de  $\text{RbCl}$  et  $\text{CsCl}$  respectivement à  $720^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  pendant 15 jours entraîne la formation de RbUV et CsUV.

Après réaction dans  $\text{AgNO}_3$  fondu à  $220^\circ\text{C}$ , pendant 15 jours, il se forme AgUV.

Dans des conditions de température presque analogues :  $212^\circ\text{C}$ , en milieu  $\text{TlNO}_3$  fondu, après 5 jours, nous observons la formation d'une phase non identifiée. Une température plus élevée,  $345^\circ\text{C}$  en milieu chlorure de thallium fondu, et un temps de réaction plus long (15 jours) permettent finalement d'obtenir le composé TIUV.

Les résultats de ces différents essais sont rassemblés dans le tableau 19.

L'action des sels fondus (nitrates ou chlorures de cations monovalents) sur  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  se traduit par la formation des composés MUV correspondants.

La réaction est cependant plus difficile (température plus élevée et temps de réaction plus long) que si elle est effectuée à partir de NaUV ou KUV. Ceci paraît logique car, il n'y a pas véritablement échange mais une modification structurale importante. Il y a passage d'une structure orthorhombique dans  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  à une structure monoclinique MUV sans apparemment de relation : il s'agit donc vraisemblablement d'une destruction et d'une reconstruction.



Tableau 19 : Action des sels fondus sur  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  ( $R_{\text{Li}^+} = 0,60\text{\AA}$ )

Fondant	$R(\text{M}^+)\text{\AA}$	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tps (Jours)	Résultats
$\text{NaNO}_3$	1,02	320	2	NaUV
$\text{KNO}_3$	1,38	390	2	$x + \epsilon\text{KUV}$
$\text{KNO}_3$	1,38	390	15	$\epsilon x + \text{KUV}$
$\text{KCl}$	1,38	770	8	KUV
$\text{RbCl}$	1,52	720	15	RbUV
$\text{CsCl}$	1,67	650	15	CsUV
$\text{TlNO}_3$	1,50	212	5	?
$\text{TlCl}$	1,50	450	15	TlUV
$\text{AgNO}_3$	1,15	220	15	AgUV

## VI - 2) Echanges en solution

Les essais ont été entrepris initialement dans le but de :

- trouver une voie de synthèse de l'espèce  $\text{HUV}, x\text{H}_2\text{O}$
- mettre en évidence d'éventuels hydrates de  $\text{NH}_4\text{UV}$  et de  $\text{AgUV}$ .

a) Essais de synthèse de  $\text{HUV}, x\text{H}_2\text{O}$  soit :  $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8], n\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KUV}$  sont mis successivement à réagir à  $30^{\circ}\text{C}$  dans l'acide nitrique en fort excès (100moles/1mole). La concentration des solutions varie de 5M à  $10^{-3}\text{M}$ .

En ce qui concerne  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$ , le composé est dissout lorsque le titre de la solution de  $\text{HNO}_3$  est supérieur ou égal à  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .

En milieu très dilué, (concentration inférieure ou égale à  $10^{-3}\text{M}$ ) il ne se passe rien.

Lorsque la concentration en HNO<sub>3</sub> est égale à 2.10<sup>-3</sup>M, il se forme un produit orangé, mal cristallisé, dont le spectre X diffère de celui de NaUV,4H<sub>2</sub>O. Porté à 400°C, il donne un spectre X caractéristique d'un produit bien cristallisé et identifié comme étant du métavanadate d'uranyle UO<sub>2</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (fiche JCPDS n° 24-1375).

Sa formation peut être résumée par la réaction suivante :



En ce qui concerne KUV, il est insoluble dans les solutions de HNO<sub>3</sub> dont la concentration est inférieure ou égale à 0,1M. Aucune action n'est observée après 48h, le fait d'attendre davantage ou de mettre une nouvelle solution d'acide ne change rien.

#### **b) Essais de synthèse de NH<sub>4</sub>UV**

Cette voie a été explorée car nous pensions mettre en évidence d'éventuels hydrates. Nous avons jusqu'à présent obtenu exclusivement NH<sub>4</sub>UV anhydre bien que de nombreux auteurs signalent l'existence d'hydrates.

L'échange est tenté en milieu NH<sub>4</sub>Cl (6M) à 60°C pendant 15 jours. L'analyse par diffraction X après essai indique que les produits de départ, NaUV,4H<sub>2</sub>O n'ont été le siège d'aucune transformation.

Le même essai, réalisé dans les conditions hydrothermales (180°C) permet l'échange de Na<sup>+</sup> par NH<sub>4</sub><sup>+</sup> avec formation de NH<sub>4</sub>UV, mais ne donne aucun résultat avec KUV.

En conclusion, l'échange des ions Na<sup>+</sup> de NaUV,4H<sub>2</sub>O par des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est possible par voie hydrothermale mais ne donne rien d'autre que l'espèce NH<sub>4</sub>UV anhydre que nous avons définie précédemment.

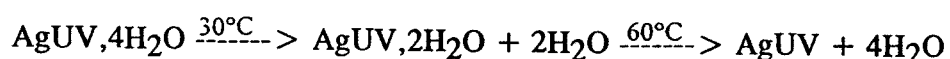
### c) Essais de synthèse de AgUV,xH<sub>2</sub>O

AgUV semble très stable à l'air, à température ambiante, alors que dans les mêmes conditions, NaUV forme l'hydrate NaUV,4H<sub>2</sub>O. En essayant l'échange à partir de NaUV,4H<sub>2</sub>O, nous espérons obtenir un hydrate de AgUV.

L'expérience est réalisée dans une solution 0,1M de AgNO<sub>3</sub> avec un rapport molaire, Ag<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> = 100/1. L'ensemble est maintenu 15 jours à 20°C sous agitation.

L'échange a lieu et conduit à un hydrate inédit : AgUV,4H<sub>2</sub>O. Le nombre de molécules d'eau est déterminé par analyse thermogravimétrique ; la perte totale de masse correspondant au départ d'eau est en effet de 6,8%.

Au cours du processus de déshydratation qui se résume par les réactions :



il apparaît un hydrate intermédiaire AgUV,2H<sub>2</sub>O ; clairement mis en évidence sur la courbe d'ATG (fig.A.35).

Le cliché de DXHT (fig.A.36) permet de matérialiser par son spectre X l'espèce AgUV,2H<sub>2</sub>O et de montrer que la déshydratation totale conduit effectivement à l'espèce AgUV anhydre et stable que nous connaissons bien.

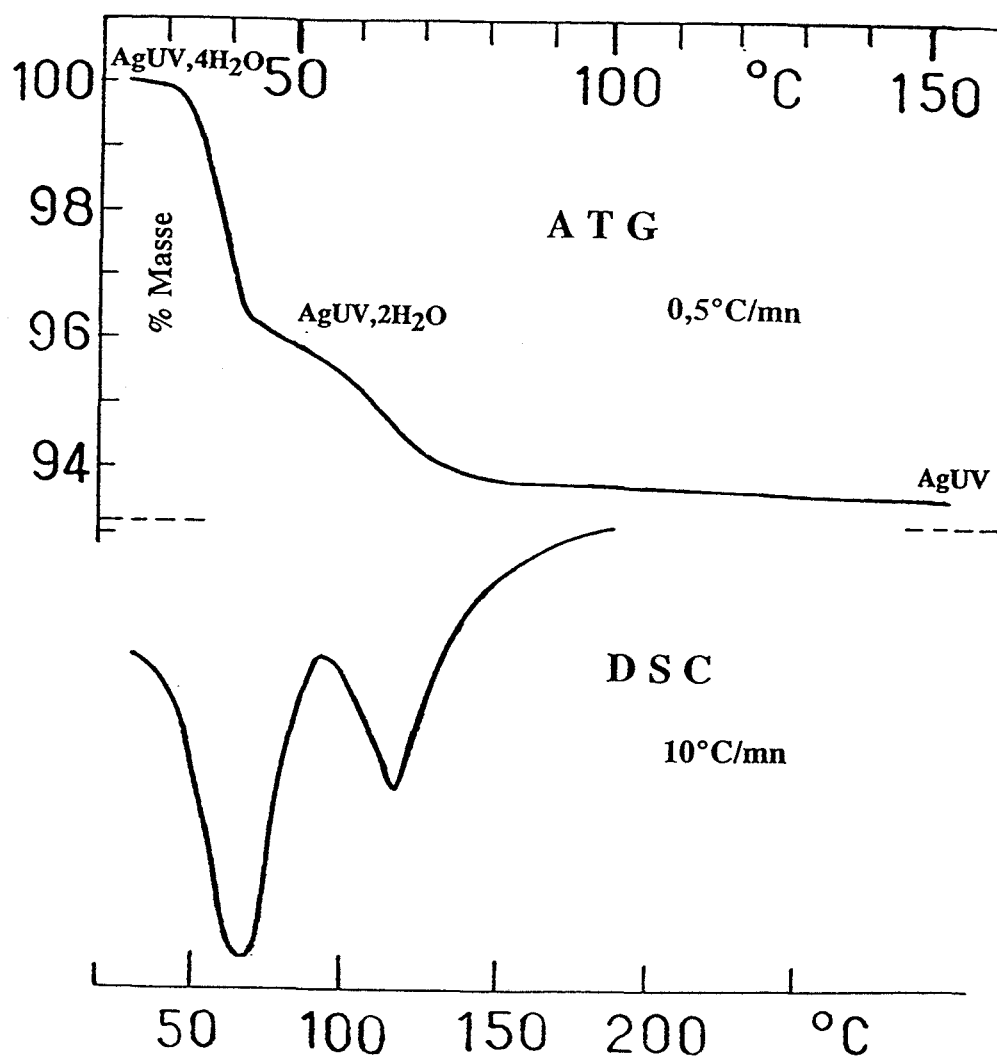


Figure A.35 : Courbes ATG et DSC de  $\text{AgUV},4\text{H}_2\text{O}$

L'évolution du diagramme de poudre de  $\text{AgUV},4\text{H}_2\text{O}$ , enregistrée en fonction de la température au moyen de diffractomètre D5000 (fig.A.37) apporte une preuve supplémentaire et confirme que  $\text{AgUV},4\text{H}_2\text{O}$  n'est stable que jusque 30°C. A partir de cette température, il apparaît  $\text{AgUV},2\text{H}_2\text{O}$  qui n'est stable lui même que jusque 60°C, température à laquelle il se décompose en  $\text{AgUV}$  anhydre.

Même à température ambiante, mais en atmosphère sèche,  $\text{AgUV},4\text{H}_2\text{O}$  a tendance à se déshydrater. C'est la raison pour laquelle nous le conservons en atmosphère saturée de vapeur d'eau.

Les diagrammes de poudre de  $\text{AgUV},4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AgUV},2\text{H}_2\text{O}$  (fig.A.38 et A.39) présentent de fortes ressemblances avec ceux de  $\text{NaUV},4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaUV},2\text{H}_2\text{O}$ . Les indications relatives aux spectres de ces composés sont rassemblées dans les tableaux XI et XII (voir annexe).

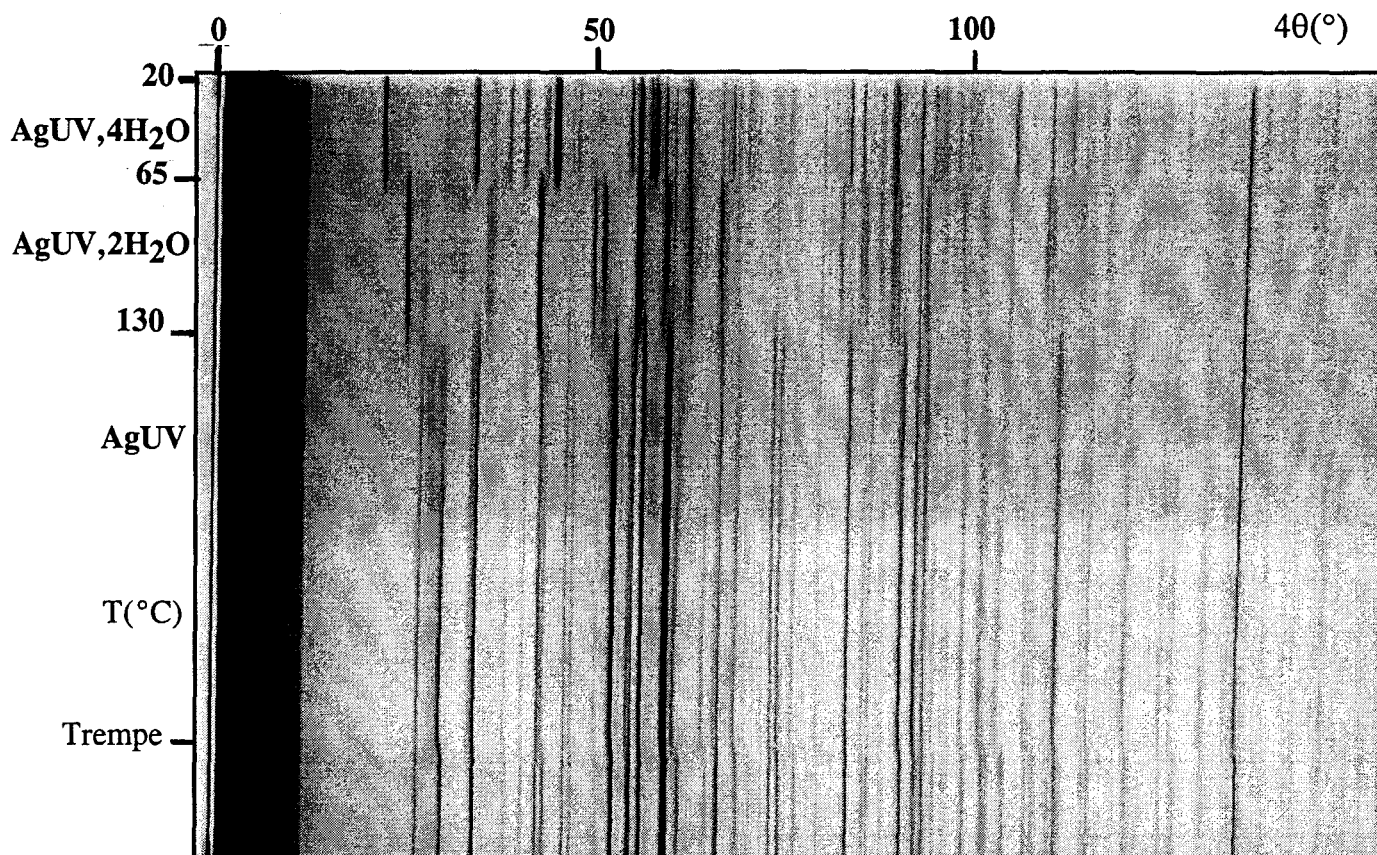


Figure A.36 : Cliché DXHT de AgUV,4H<sub>2</sub>O

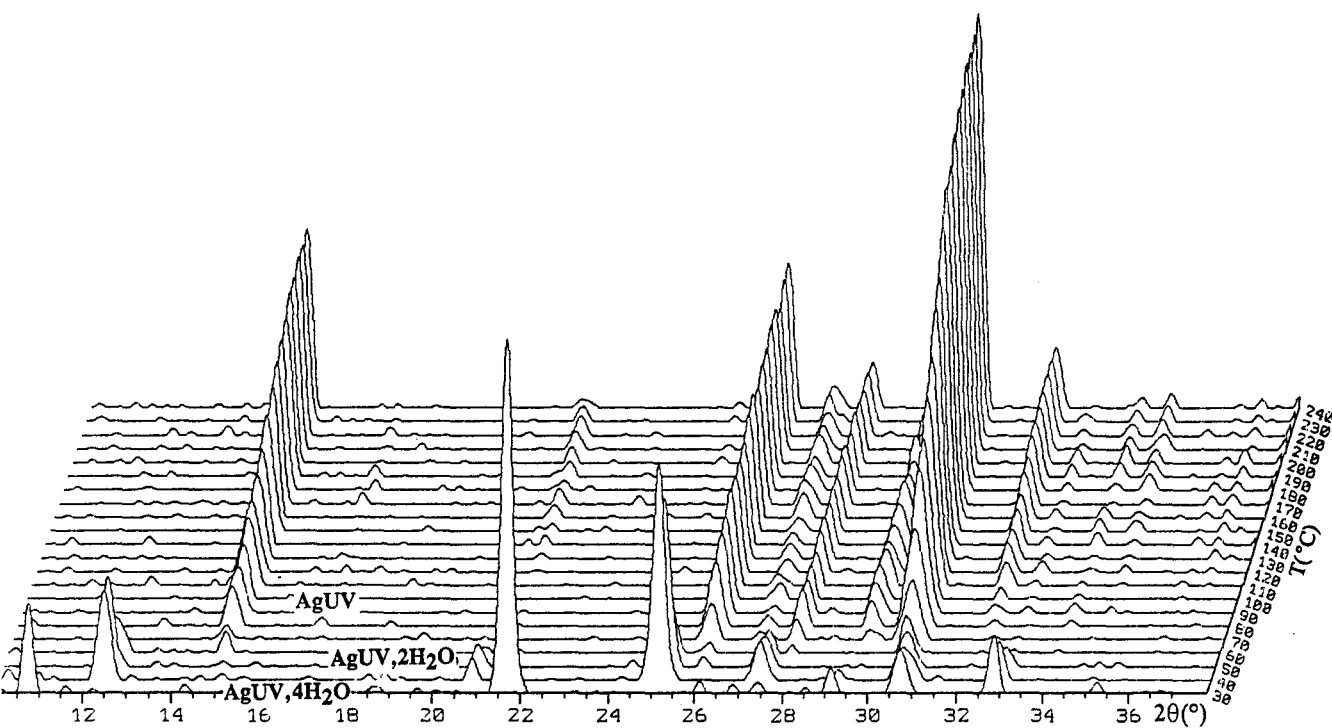


Figure A.37 : Evolution du diagramme de poudre de AgUV,4H<sub>2</sub>O  
 en fonction de la température

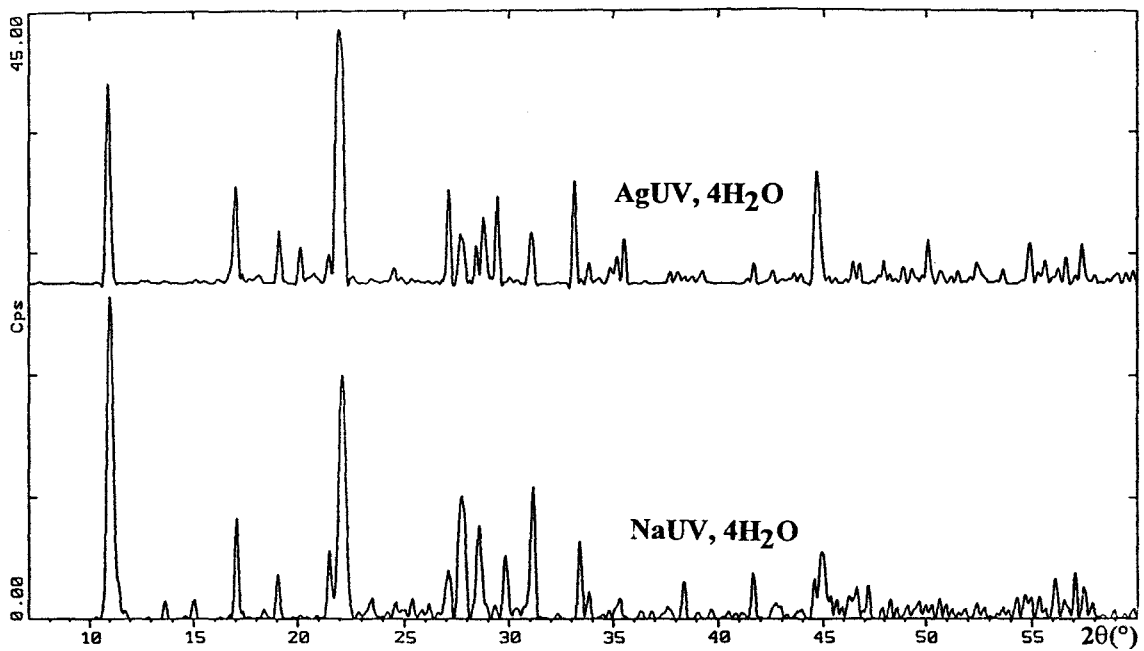


Figure A.38 : Spectres de poudre de MUV,4H<sub>2</sub>O (M = Na, Ag)

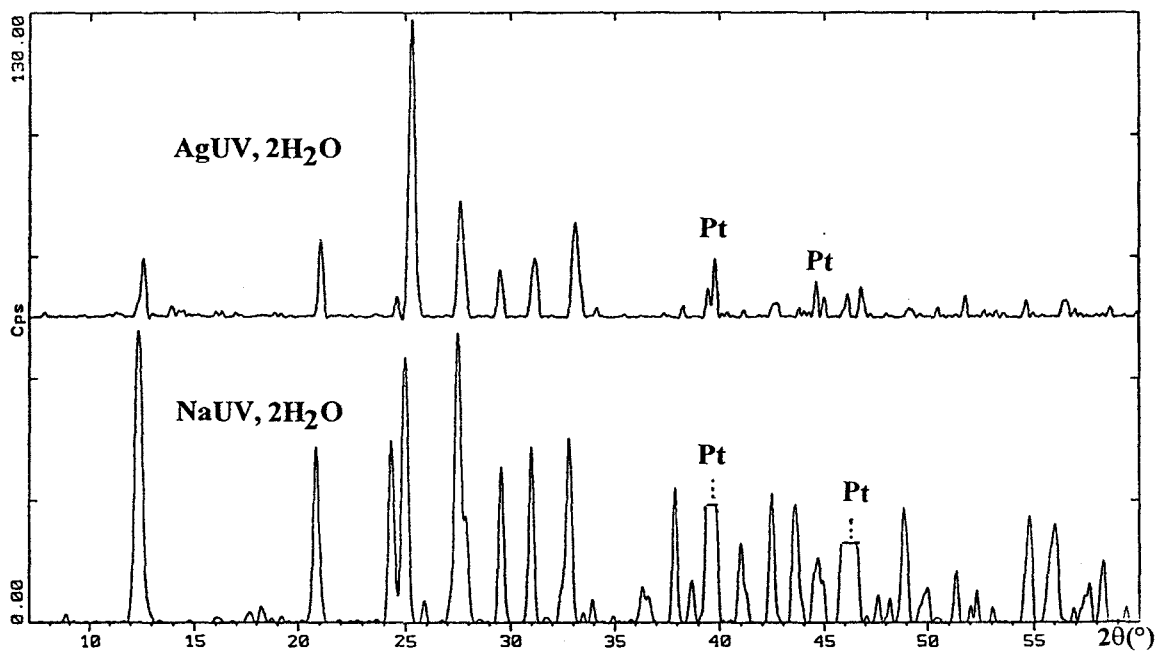


Figure A.39 : Spectres de poudre de MUV,2H<sub>2</sub>O (M = Na, Ag)

La phase AgUV, 2H<sub>2</sub>O est stable à température ambiante, contrairement à NaUV,2H<sub>2</sub>O observable uniquement au cours de la déshydratation de NaUV, 4H<sub>2</sub>O. AgUV, 2H<sub>2</sub>O peut être obtenu directement par échange de Na<sup>+</sup> par Ag<sup>+</sup> à partir de NaUV, 4H<sub>2</sub>O à température cette fois de 50°C.

Le dosage par absorption atomique après chaque réaction d'échange par Ag<sup>+</sup>, ne révèle plus aucune trace de sodium prouvant ainsi le caractère quantitatif de la réaction d'échange.

## **CHAPITRE B**

### **LES URANYL-VANADATES DE CATIONS BIVALENTS**

***M = Sr , Ba, Pb , Co, Ni , Cu , Zn , Cd***

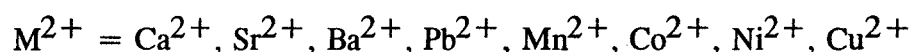
## I . INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE

### I-1) Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons étudié les composés de type "Carnotite"  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  notés plus simplement : MUV avec M = cation monovalent.

Nous avons confirmé, en établissant la structure des composés KUV, NaUV,  $NH_4UV$  sur monocristal et AgUV, RbUV, TlUV, par la méthode de Rietveld, l'existence de feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  mis en évidence d'une manière certaine pour la première fois par Appleman (21) dans CsUV. Ces feuillets sont situés dans le plan (b, c) de la maille monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les paramètres concernés (b et c) varient peu ou pas du tout, quel que soit le cation interstitiel monovalent inséré.

Il existe d'assez nombreuses variétés naturelles ou synthétiques, le plus souvent hydratées, d'uranyl-vanadates, où nous retrouvons ces paramètres b et c et qui peuvent être considérées comme constituées également de feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  où le cation est bivalent :



Parfois le cation peut même être trivalent :  $M^{3+} = Al^{3+}$ .

Il nous semble intéressant d'étendre notre étude à ces composés sur le plan de :

- la recherche de nouvelles voies de synthèse
- la mise en évidence de phases nouvelles
- la détermination de la stabilité thermique
- la caractérisation des phases par diffraction X et par infrarouge
- l'établissement de la structure et, d'une manière générale, l'approfondissement des connaissances structurales en vue de dégager quelques idées générales.

Dans le but d'alléger l'écriture, nous employerons fréquemment par la suite la représentation  $MUV, xH_2O$  pour désigner des composés de formule  $M^{II}(UO_2)_2V_2O_8, xH_2O$  où M représente un cation bivalent.



## **I-2) Bibliographie**

Citons en premier lieu la Tyuyamunite :  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,8\text{H}_2\text{O}$  (68, 71) et la Métatyuyamunite  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,3\text{H}_2\text{O}$  (72) découvertes à Tyuya Muyum dans le Turkestan. Ces espèces ont servi de matière première à des réactions d'échange effectuées avec succès par  $\text{K}^+$  (68).

Les gisements sont d'ailleurs les mêmes en général que ceux de Carnotite. Les deux minéraux sont souvent associés dans les gisements américains (Arizona, Utah, Nouveau Mexique). Tout comme la Carnotite, il en existe également au Maroc.

En ce qui concerne le composé de strontium, on ne connaît que l'hydrate à  $5\text{H}_2\text{O}$  synthétisé par Cesbron (73).

Par contre les dérivés du baryum et du plomb sont des espèces naturelles répandues.

La Francevillite :  $(\text{Ba-Pb})(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,5\text{H}_2\text{O}$  représente un minéral secondaire d'uranium très important décrit par Branche (74). Il a été découvert initialement dans la région de Franceville au Gabon. Le rapport Ba/Pb y est pratiquement constant et égal à 2, ce qui n'exclut pas l'existence des termes extrêmes qui ont d'ailleurs été découverts à l'état naturel dans les gisements de Mounana au Gabon, puis ultérieurement synthétisés (75).

En France, ce minéral a été trouvé dans le gisement de Saint Pierre du Cantal et dans les Vosges (76). Il a été signalé également en URSS par Rogova (77).

En hommage à H. Curien, alors Professeur au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Sorbonne, le nom Curiénite a été donné, en 1968, au terme plombifère  $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,5\text{H}_2\text{O}$ . Quant au terme ne contenant que du baryum et qui est d'ailleurs isomorphe de celui de plomb, il garde l'appellation Francevillite.

Les composés  $\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  ont été synthétisés par Cesbron (73).

Il existe également à l'état naturel un dérivé cuivrique basique, la Sengierite de formule  $\text{Cu}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8](\text{OH})_2,6\text{H}_2\text{O}$ , découverte à Luiswiski (Shaba, Zaïre) et décrite par Vaes et Kerr en 1949 (78).

La Vanuralite  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH}),11\text{H}_2\text{O}$  est le seul exemple faisant intervenir un cation trivalent. Elle a été découverte également dans le gisement de Mounana par Branche *et al.* en 1963 (79). Il existe une autre espèce, nommée métavanuralite, correspondant à un hydrate inférieur :  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH}),8\text{H}_2\text{O}$  découverte par Cesbron (80) dans le même gisement.

Sur le plan cristallographique, les uranyl-vanadates des cations suivants :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ont fait l'objet d'études. Les paramètres de la Tyuyaminite et de la Métatyuyaminite ont été déterminés par Donnay *et* Donnay (81) à partir de monocristaux naturels.

Appliquant la méthode du cristal tournant et de Weissenberg à de nombreux monocristaux de Curiénite et de Franceville, tant naturels que synthétiques, Cesbron (75) a déterminé les paramètres de la maille élémentaire de chacune de ces espèces (tableau 20).

Le même Auteur a entrepris l'étude structurale de la Curiénite (82) à partir d'un monocristal obtenu par voie hydrothermale, c'est à dire en chauffant à  $180^\circ\text{C}$ , dans un tube scellé, le mélange en solution aqueuse de nitrate d'uranyle, nitrate de plomb et métavanadate de sodium. Signalons que la résolution de la structure ne permet pas de situer l'atome d'oxygène de la cinquième molécule d'eau. L'auteur pense donc qu'il s'agit en fait d'un tétrahydrate et que la cinquième molécule d'eau correspond à de l'eau adsorbée sur les échantillons pulvérulents.

En 1974, Shashkim (83) publie la structure de la phase ne contenant que du baryum. La résolution structurale le conduit également à un composé tétrahydraté de formule  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$  alors que Cesbron considère l'hydrate à  $5\text{H}_2\text{O}$ .

Les phases de Sr, Co, Ni, Mn sont toutes synthétiques. Pour chacune les paramètres ont été déterminés sur monocristal. La maille élémentaire est dans chaque cas orthorhombique (73) et les résultats sont rassemblés dans le tableau 20 .

La structure de  $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$  a été résolue également par Cesbron (84) en 1970. La présence de couches  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$  est confirmée.

Les premières données cristallographiques relatives à la Sengiérite proviennent de Donnay et Donnay (81) qui, en 1954, proposent une maille monoclinique de paramètres  $a=10,11(3)$  Å ;  $b = 8,10(2)$  ;  $c = 10,62(3)$  ;  $\beta = 103,66(8)^\circ$  et le groupe spatial  $P2_1/c$ . Ils proposent en outre la formule  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2,8-10 \text{H}_2\text{O}$  en se basant sur l'analogie avec la Tyuyaminite. En 1956, Guillemin (85) réalise la synthèse du minéral et reprend l'analyse chimique qui le conduit à la formulation suivante :  $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2,6\text{H}_2\text{O}$  que retrouve Piret et al (86) en 1980 au cours de la résolution structurale effectuée sur monocristal naturel venu du Zaïre.

Quant aux paramètres de la Vanuralite et de la Métavanuralite, ils ont été déterminés par Cesbron (80) sur des monocristaux naturels trouvés dans le gisement de Mounana. La Vanuralite cristallise dans le système monoclinique et la Métavanuralite dans le système triclinique.

Les résultats concernant la maille élémentaire, ses paramètres, le groupe spatial, le nombre d'unités formulaires (Z) relatifs à tous les composés que nous venons de décrire, sont rassemblés dans le tableau 20.

L'examen de ce tableau montre que dans la plupart des cas, il s'agit d'une maille orthorhombique, excepté pour la Sengiérite et la Vanuralite où la maille est monoclinique ainsi que pour la Métavanuralite où elle est triclinique.

Une autre remarque très importante s'impose : les paramètres  $b$  et  $c$  demeurent pratiquement constants dans tous les composés. Or ces paramètres correspondent précisément au plan des feuillets dans le cas où la structure a été résolue. Par conséquent il y a lieu d'admettre que tous ces composés présentent une structure en feuillets et que dans tous les cas le motif du feuillet  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$  est le même.

Seul le paramètre  $a$ , ou  $a \cdot \sin \beta$ , qui exprime la distance entre les feuillets, varie en fonction de la taille du cation interstitiel et du degré d'hydratation de ce dernier.

En général,  $a$  représente dans les cas présents un multiple (souvent 2, parfois plus) de la distance interfeuillet.

Tableau 20 : Données cristallographiques des  $M(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Produits	Maille	Z	G.S.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Ref.
$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Tyuyamunite	Orthorhombique	4	Pncn	20,40	8,36	10,36				(68, 71)
$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Metatyuyaminite	Orthorhombique	4	Pmnc	17,34	8,49	10,54				(72)
$\text{Sr}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ synth.	Orthorhombique	4	Pnca	16,26	8,52	10,32				(73)
$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Francevillite, synth.	Orthorhombique	4	Pnca	16,76	8,51	10,41				(75)
$\text{Pb}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Curienite, synth.	Orthorhombique	4	Pnca	16,34	8,45	10,40				(75)
$\text{Mn}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , synth.	Orthorhombique	4	Pmnc	15,54	8,25	10,59				(73)
$\text{Co}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , synth.	Orthorhombique	4	Pmnc	15,26	8,23	10,59				(73)
$\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , synth.	Orthorhombique	4	Pmnc	15,06	8,23	10,58				(73)
$\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sengierite	Monoclinique	2	$\text{P}2_1/c$	10,085	8,093	10,599		103,42		(78)
$\text{Al}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ Vanuralite	Monoclinique	4	$\text{A}2/c$	24,52	8,44	10,55		103,0		(79)
$\text{Al}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Métavanuralite	Triclinique	2		10,46	8,44	10,43	75,53	102,50	90	(80)

## II . SYNTHÈSE DES URANYL-VANADATES DE Sr, Ba, Pb, Co, ~~NI~~ DES PHASES INÉDITES DE Cu, Zn, Cd

Les phases  $M(UO_2)_2V_2O_8 \cdot nH_2O$  ( $M = Sr, Ba, Pb ; n = 5$ ) et ( $M = Co, Ni ; n = 4$ ) ont été synthétisés par voie directe par Cesbron (73, 74). La phase de baryum a été également préparée par Cesbron (75) mais à partir de KUV, échangeant les ions  $K^+$  par des ions  $Ba^{2+}$ .

### II. 1 . a ) Synthèse par réactions d'échange

En nous inspirant de cette réaction d'échange, nous avons tenté la ~~synthèse~~ des dérivés connus de  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et inconnus, ~~Zn<sup>2+</sup>~~  $Cd^{2+}$  en partant, non pas de KUV, mais de  $NaUV \cdot 4H_2O$ .

En effet, nous avons vu au chapitre précédent que les réactions d'échange font généralement mieux à partir de  $NaUV$  que de KUV.

La phase  $NaUV \cdot 4H_2O$  est introduite dans une solution aqueuse de ~~sel~~ de chlorure du cation choisie, de telle façon que le rapport molaire sel/ $NaUV$ , ~~soit~~ de l'ordre de 30. Le mélange aqueux est introduit dans un tube de verre qui est ~~rempli~~ 2/3, scellé, puis porté à  $180^\circ C$  pendant 8 jours en autoclave.

Les produits obtenus en fin de réaction sont lavés plusieurs fois et séchés ~~à l'air~~. Il s'agit, dans chaque cas, d'une poudre jaune homogène qui est identifiée par ~~son~~ spectre X. Les clichés de diffraction X des composés de Sr, Ba, Pb, Co, Ni sont ~~identifiés~~ aux indications du fichier JCPDS (fiches n°28-1263 ; 21-381 ; 22-44 ; 23-944 ; 23-~~111~~).

La phase au cuivre ne correspond pas à la ~~synthèse~~rite,  $Cu_2(UO_2)_2V_2O_8(OH)_2 \cdot 6H_2O$  (fichier JCPDS n°34-172) décrite par Piret (86).

L'action des sels de cuivre, zinc, cadmium donne pour chacun, un ~~composé~~ le spectre caractérise une nouvelle phase.



L'absence de sodium, titré par absorption atomique dans les phases obtenues montre que toutes les réactions d'échange sont quantitatives.

Le tableau 21 résume les résultats des différents essais :

Tableau 21 : Resultas d'echanges

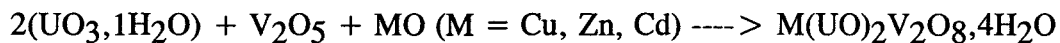
Substance de départ	Sel en milieu aqueux	Phase obtenue
NaUV,4H <sub>2</sub> O dans tous les cas	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,4H <sub>2</sub> O
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,4H <sub>2</sub> O
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,4H <sub>2</sub> O
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	Co(UO <sub>2</sub> )V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,4H <sub>2</sub> O
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	Ni(UO <sub>2</sub> )V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,4H <sub>2</sub> O
	CuCl <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	nouvelle phase
	ZnCl <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	nouvelle phase
	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4H <sub>2</sub> O	nouvelle phase

### b ) Synthèse par voie hydrothermale des phases de Cd, Zn, Cu

Par voie hydrothermale, la synthèse directe des nouvelles phases de Cu, Zn et Cd a été réalisée.

En partant du mélange stoechiométrique d'oxyde ou de chlorure du cation désiré (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>), d'oxyde d'uranium VI (UO<sub>3</sub>,1H<sub>2</sub>O) ou de sel d'uranyle (nitrate ou acétate) et de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou NaVO<sub>3</sub>, mis à réagir en milieu aqueux, en tube de verre scellé porté à 180°C pendant 8 jours en autoclave, on obtient des produits dont le spectre X est parfaitement identique à celui des composés obtenus précédemment par échange.

Les nouvelles phases de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , ont également été synthétisées par voie hydrothermale à  $180^\circ\text{C}$ , à partir du mélange stoechiométrique des trois oxydes selon la réaction :



Il s'agit dans tous les cas d'hydrates. Nous verrons ultérieurement, qu'ils génèrent, par déshydratation, les composés  $\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Aussi avons nous tenté la synthèse directe à l'état solide de ces composés anhydres.

### c ) Essais de synthèse à l'état solide

Pour éviter la préparation de produits intermédiaires, nous partons de mélanges stoechiométriques ternaires :  $\text{UO}_3$  (sous forme en fait de  $\text{UO}_3,1\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{MO}$  qui sont portés progressivement à différentes températures maintenues constantes pendant plusieurs jours.

A  $400^\circ\text{C}$  et à  $500^\circ\text{C}$ , aucune réaction n'a lieu ; le trioxyde hydraté de départ :  $\text{UO}_3,1\text{H}_2\text{O}$  s'est simplement transformé en  $\gamma\text{UO}_3$ .

Dès  $600^\circ\text{C}$  le pyrovanadate d'uranyle  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$  apparaît sans que la réaction soit quantitative ; il reste du  $\text{V}_2\text{O}_5$  et du  $\gamma\text{UO}_3$  ; sur le spectre X quelques raies faibles sont non identifiées.

A  $700^\circ\text{C}$  les raies du pyrovanadate d'uranyle s'intensifient alors que celles des oxydes de vanadium et d'uranium s'atténuent.

En conclusion la synthèse directe à l'état solide n'est pas possible.

Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'en fait les phases anhydres se décomposent à basse température ( $495^\circ\text{C}$  pour  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $525^\circ\text{C}$  pour  $\text{M} = \text{Cd}$  et  $490^\circ\text{C}$  pour  $\text{M} = \text{Zn}$ ).



## II . 2) Stabilité et hydrates des phases de Cu, Cd, Zn

### a ) Composé de cuivre

Le composé de cuivre obtenu par synthèse directe par voie hydrothermale ou par réaction d'échange à partir de  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  présente le même spectre original.

Le produit que nous avons formé correspond en fait au composé  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8, 4\text{H}_2\text{O}$ . La courbe ATG (fig.B.1) relative à la déshydratation de ce produit, réalisée avec un programme de chauffe de  $0,5^\circ\text{C}/\text{mn}$ , sur une masse de 20mg, montre que la perte totale d'eau représente 8 % de la masse de départ. Cette valeur correspond au départ de 4 molécules d'eau.

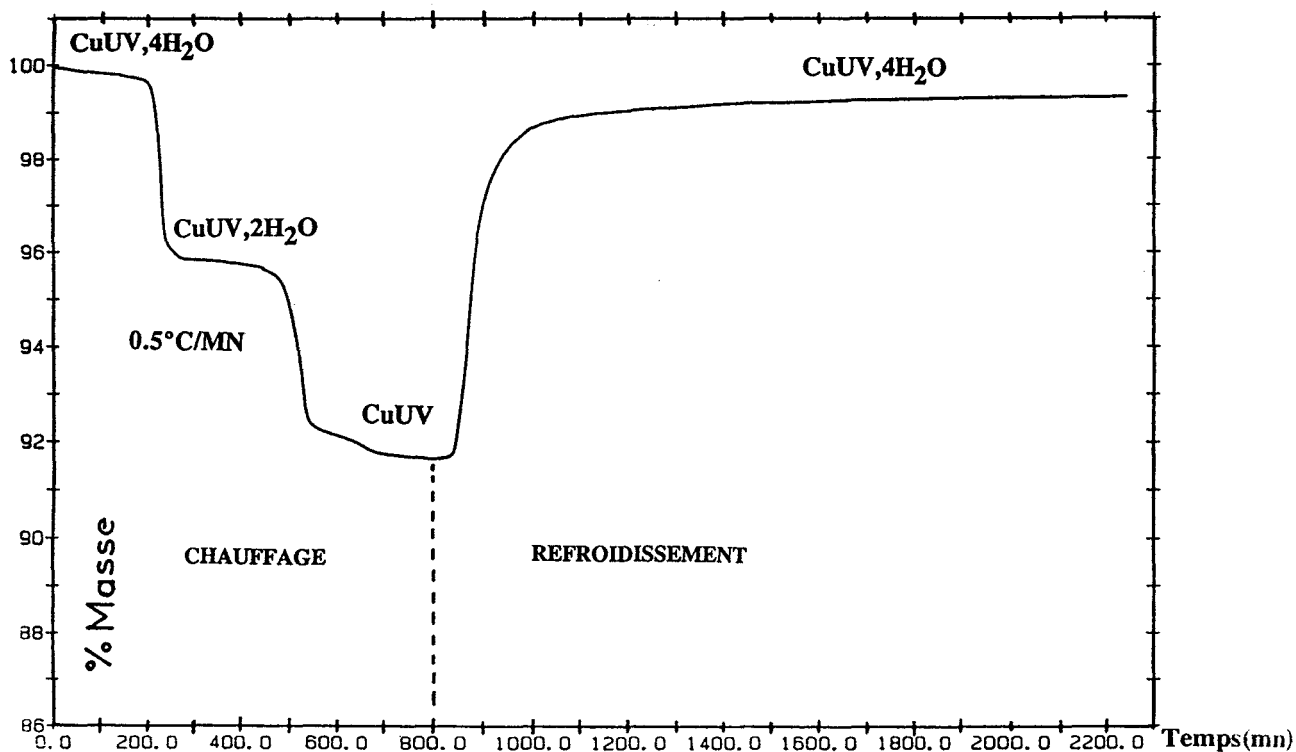
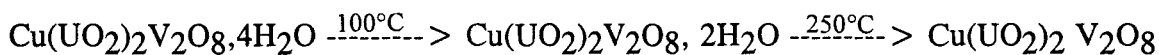


Figure B.1 : Courbe ATG de  $\text{CuUV}, 4\text{H}_2\text{O}$

La courbe montre en outre que la déshydratation se fait en deux étapes suivant le processus :



Cette courbe indique également que l'espèce anhydre CuUV se réhydrate en l'espace de quelques heures à l'air, dès que le chauffage du four est coupé.

La réhydratation s'effectue en une seule étape et donne directement CuUV, 4H<sub>2</sub>O.

Le spectre de DXHT, enregistré entre 10 et 426°C avec un programme de 0.17°C/mn confirme les résultats de l'ATG et permet de visualiser (fig.B.2) le spectre des espèces CuUV, 2H<sub>2</sub>O et CuUV qui apparaissent respectivement dès 218 et 322°C.

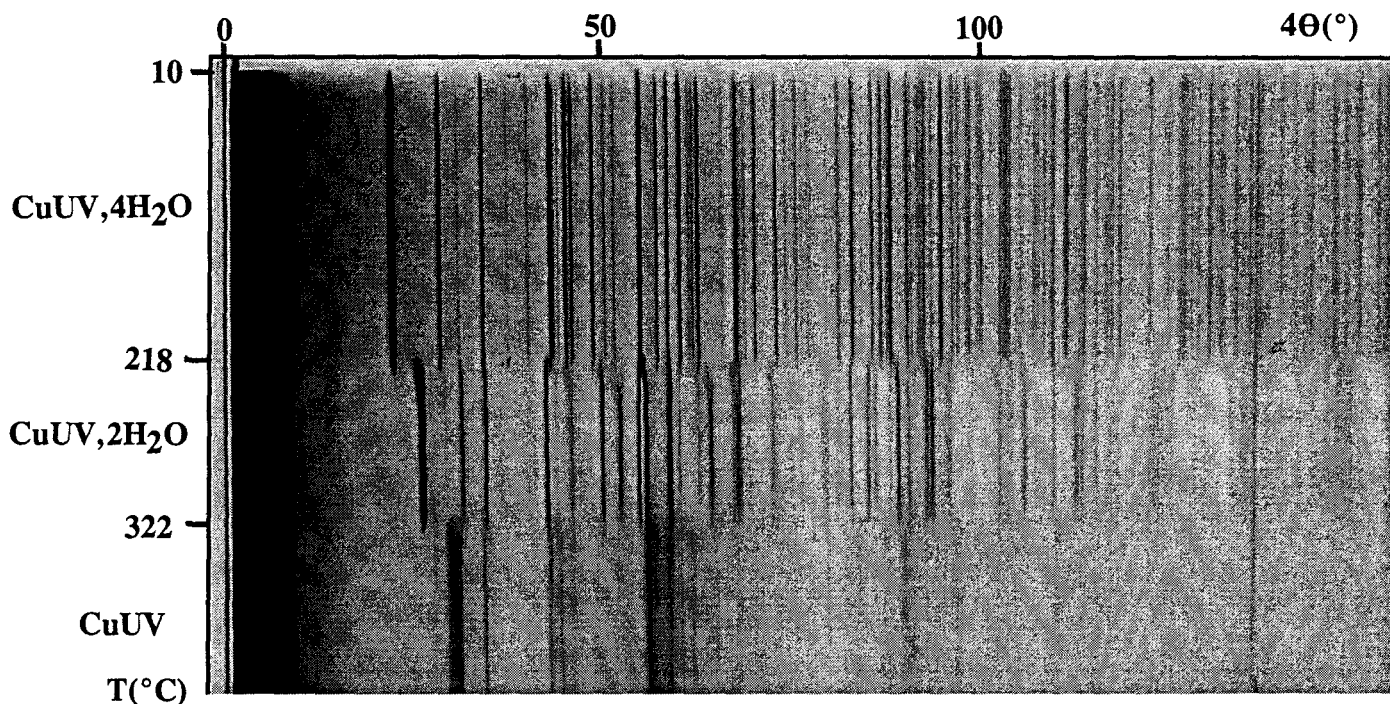
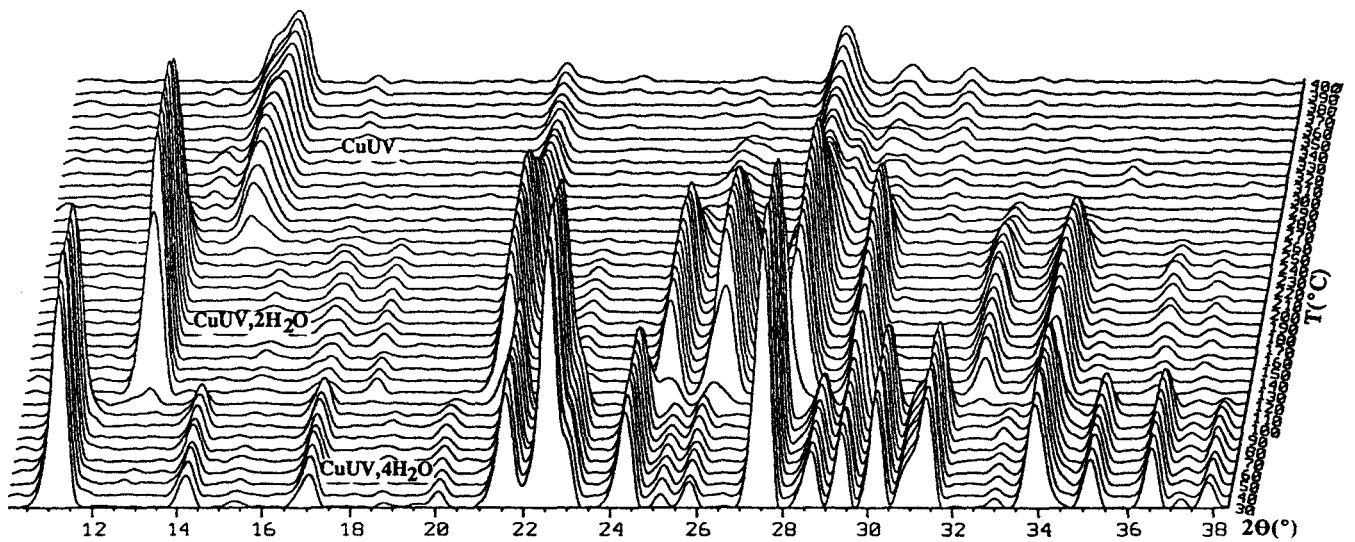


Figure B.2 : Cliché DXHT de CuUV, 4H<sub>2</sub>O

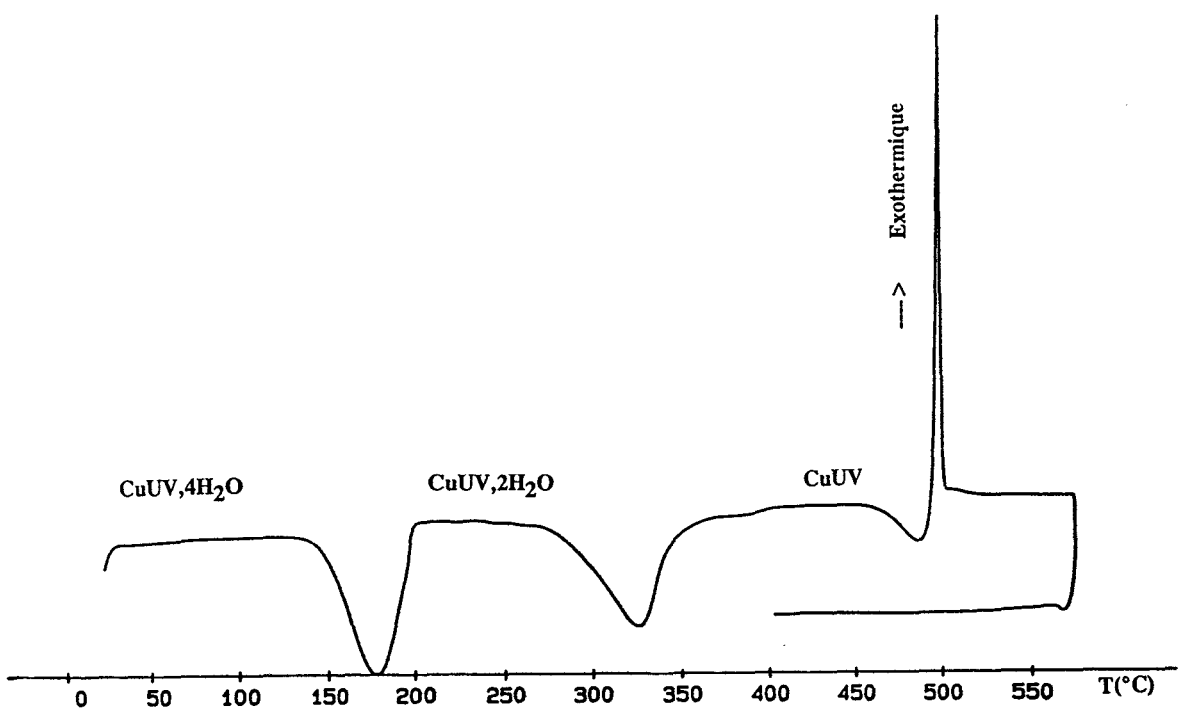
Les mêmes transformations sont suivies sur diffractomètre Siemens D5000 (fig.B.3). Le programme de montée en température comporte un palier tous les 10°C au cours duquel le spectre est enregistré. L'évolution des spectres en fonction de la température montre qu'à 120°C a lieu la transformation de l'hydrate à 4H<sub>2</sub>O en hydrate à 2H<sub>2</sub>O. A 250°C a lieu la transformation de l'hydrate à 2H<sub>2</sub>O en composé anhydre.



**Figure B.3 : Evolution du diagramme de poudre de  $\text{CuUV},4\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température**

La courbe de DSC (fig B.4) tracée avec un programme de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$  présente deux pics endothermiques, situés à  $175$  et  $325^\circ\text{C}$ , dus aux déshydratations successives.

Le phénomène exothermique observé à  $495^\circ\text{C}$  est attribué à la décomposition de  $\text{CuUV}$  en un mélange, analysé par diffraction X, contenant principalement du pyrovanadate d'uranyle  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$  accompagné d'une ou plusieurs autres phases non identifiées.



**Figure B.4 : Courbe DSC de  $\text{CuUV},4\text{H}_2\text{O}$**

## b ) Composé de Cadmium

Le composé de cadmium  $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8, 4\text{H}_2\text{O}$ , désigné CdUV,  $4\text{H}_2\text{O}$  est une phase inédite. La courbe ATG (fig.B.5) indique une perte totale d'eau égale à 7,6% correspondant au tétrahydrate. Les phénomènes observés s'apparentent à ceux qui ont été décrits précédemment concernant  $\text{CuUV}, 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$ .

La déshydratation s'effectue en deux étapes selon le processus :

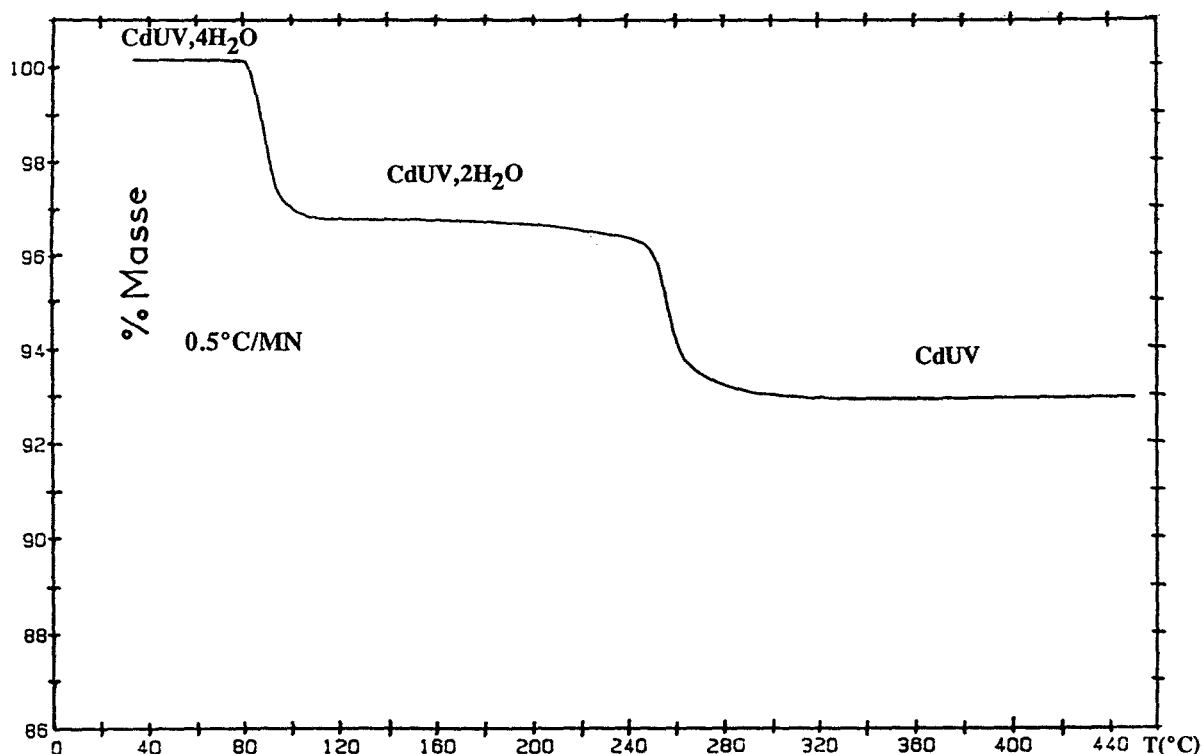
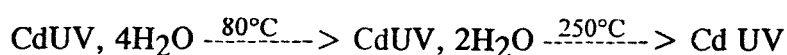


Figure B.5 : Courbe ATG de  $\text{CdUV}, 4\text{H}_2\text{O}$

Le cliché de diffraction X haute température (fig.B.6) confirme les observations de l'ATG et permet de visualiser le spectre X des espèces  $\text{CdUV}, 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CdUV}$ .

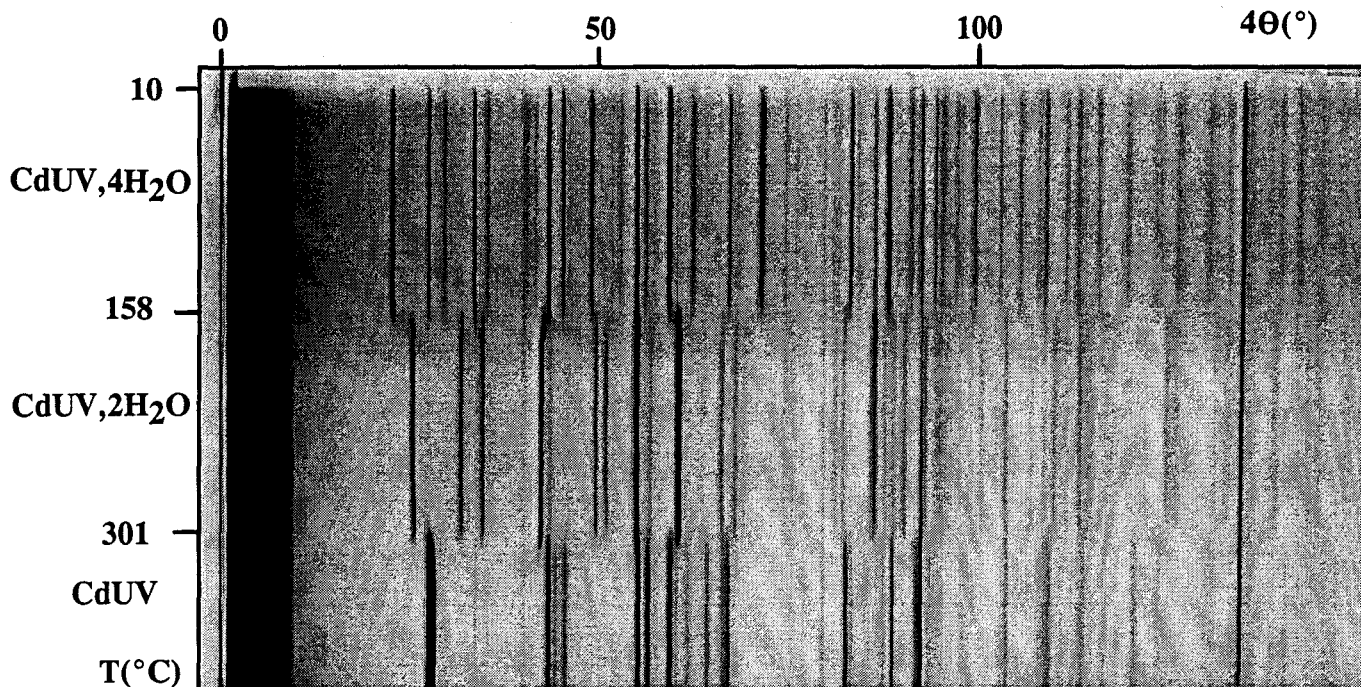


Figure B.6 : Cliché DXHT de  $\text{CdUV},4\text{H}_2\text{O}$

Les mêmes transformations ont été suivies sur diffractomètre Siemens D 5000 (fig.B.7). La première deshydratation est observée à  $120^\circ\text{C}$ . Les hydrates  $\text{CdUV},4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CdUV},2\text{H}_2\text{O}$  semblent d'ailleurs coexister à cette température. A  $230^\circ\text{C}$  a lieu la seconde deshydratation.

L'espèce anhydre  $\text{CdUV}$  a tendance également à se réhydrater mais moins rapidement que  $\text{CuUV}$ .

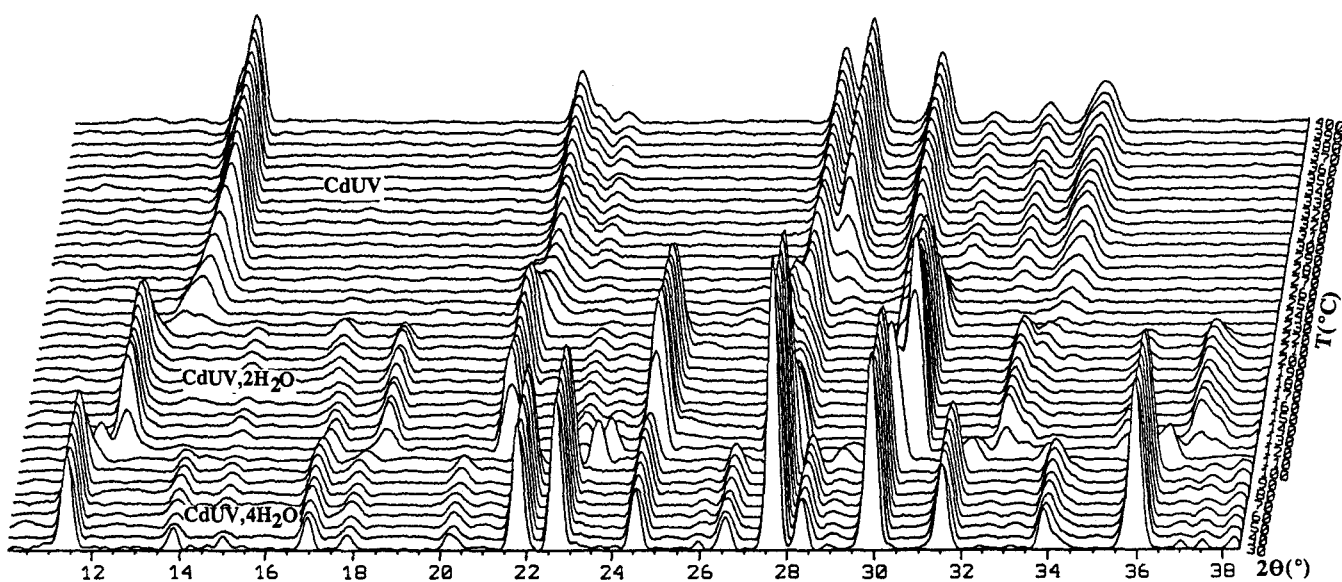


Figure B.7 : Evolution du diagramme de poudre de  $\text{CdUV},4\text{H}_2\text{O}$

en fonction de la température

La courbe de DSC (fig.B.8) tracée avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn montre très clairement par les pics endothermiques à 135 et à 305°C, les phénomènes de deshydratation. Le faible pic exothermique observé vers 525°C est attribué à la décomposition de CdUV.

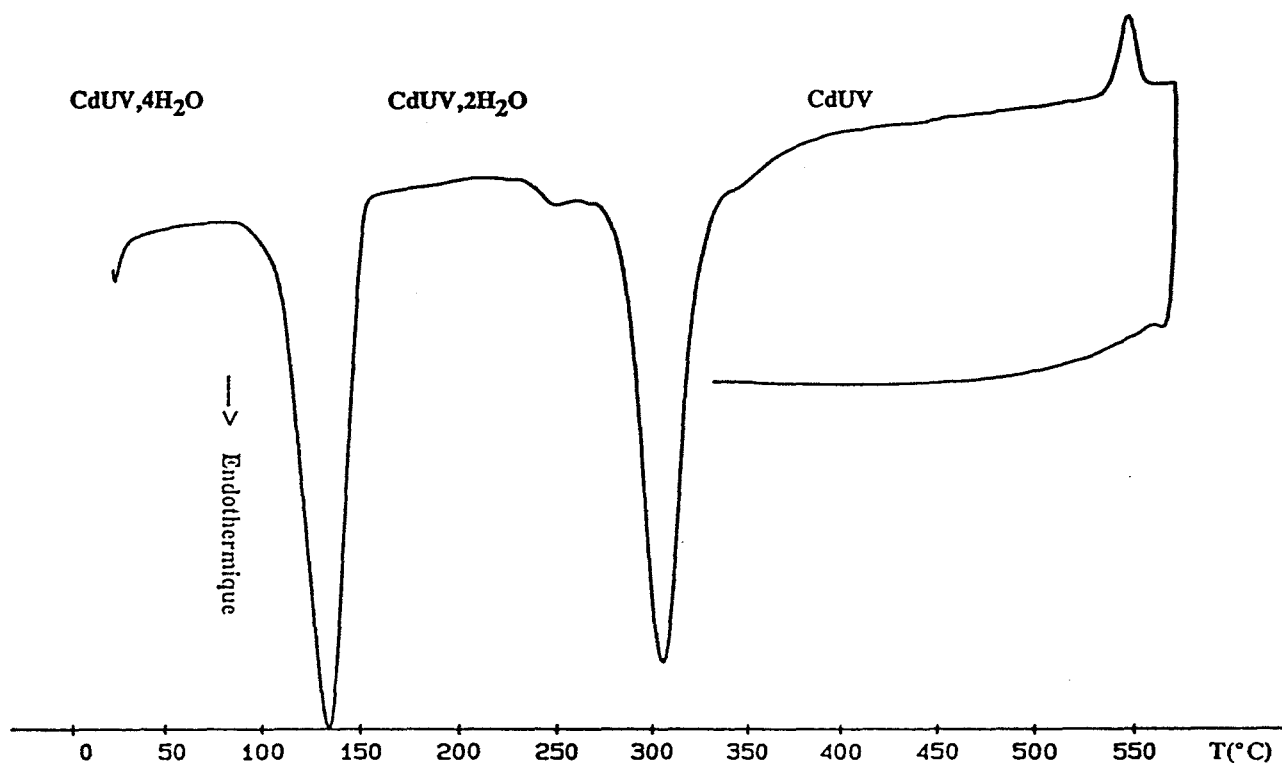


Figure B.8 : Courbe DSC de CdUV,4H<sub>2</sub>O

### c) Composé de zinc

Le spectre X du composé de zinc : Zn(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. 4H<sub>2</sub>O que nous écrivons plus simplement ZnUV, 4H<sub>2</sub>O, obtenu par réaction directe ou par réaction d'échange, présente une forte ressemblance avec celui de la phase de nickel NiUV, 4H<sub>2</sub>O. Celui de CdUV,4H<sub>2</sub>O est moins ressemblant alors que celui de CuUV,4H<sub>2</sub>O est totalement différent de tous les autres.

La courbe ATG (fig.B.9), relative à ZnUV, 4H<sub>2</sub>O indique une perte totale d'eau de 8,2% qui correspond au départ de 4 molécules d'eau.

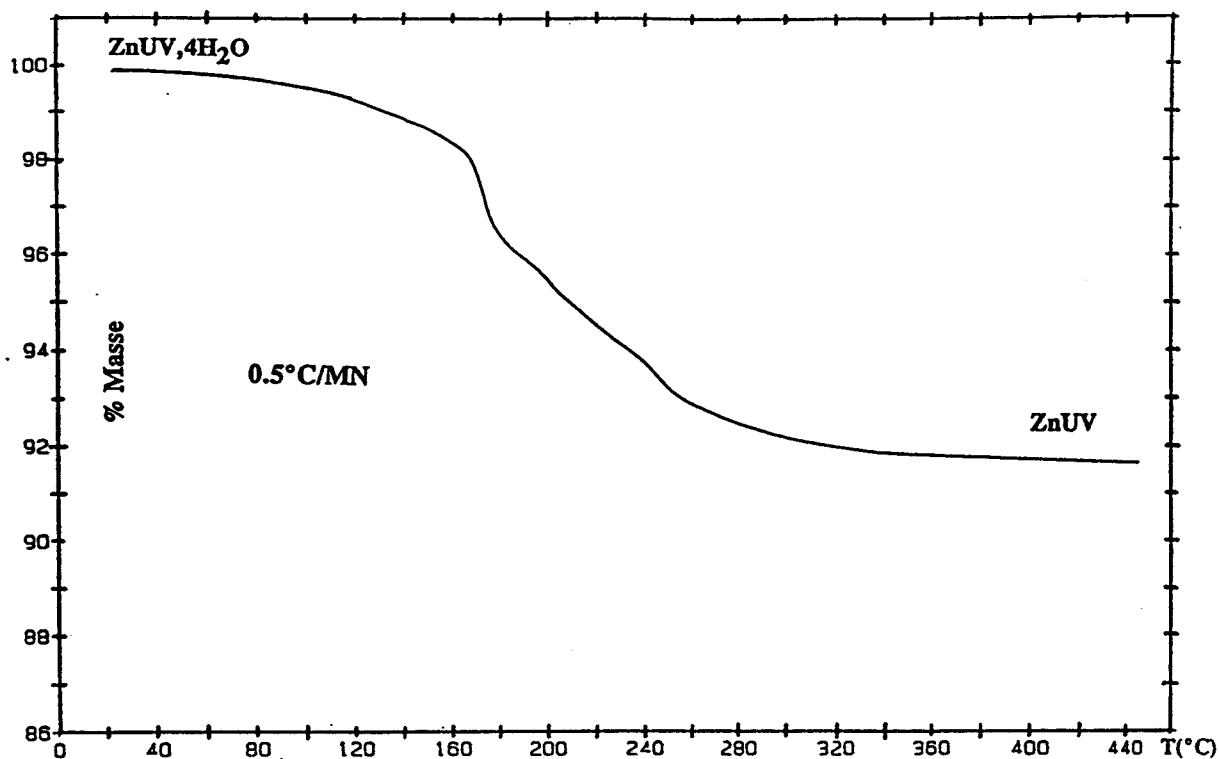


Figure B.9 : Courbe ATG de  $ZnUV,4H_2O$

Au cours du processus de déshydratation, il existe des étapes intermédiaires, assez mal définies sur la courbe d'ATG, dont l'allure générale s'apparente à celle de  $NiUV,4H_2O$  (73).

Le cliché de DXHT (fig.B.10) permet de visualiser clairement les espèces extrêmes:  $ZnUV, 4H_2O$  et  $ZnUV$  anhydre. Il confirme la difficulté de définir le spectre qui doit être attribué à tel ou tel hydrate intermédiaire car les "glissements" de raies observés rendent l'interprétation délicate et incertaine.

La phase anhydre n'est pas stable à l'air à température ambiante. Elle a tendance à se réhydrater.

La courbe de DSC (fig.B.11) présente plusieurs pics endothermiques en rapport avec le processus de deshydratation. Le premier qui est également le plus intense est situé à 215°C. Ces pics confirment la complexité du processus de deshydratation.

Le phénomène exothermique qui a lieu vers 490°C est attribué à la décomposition de  $ZnUV$ .

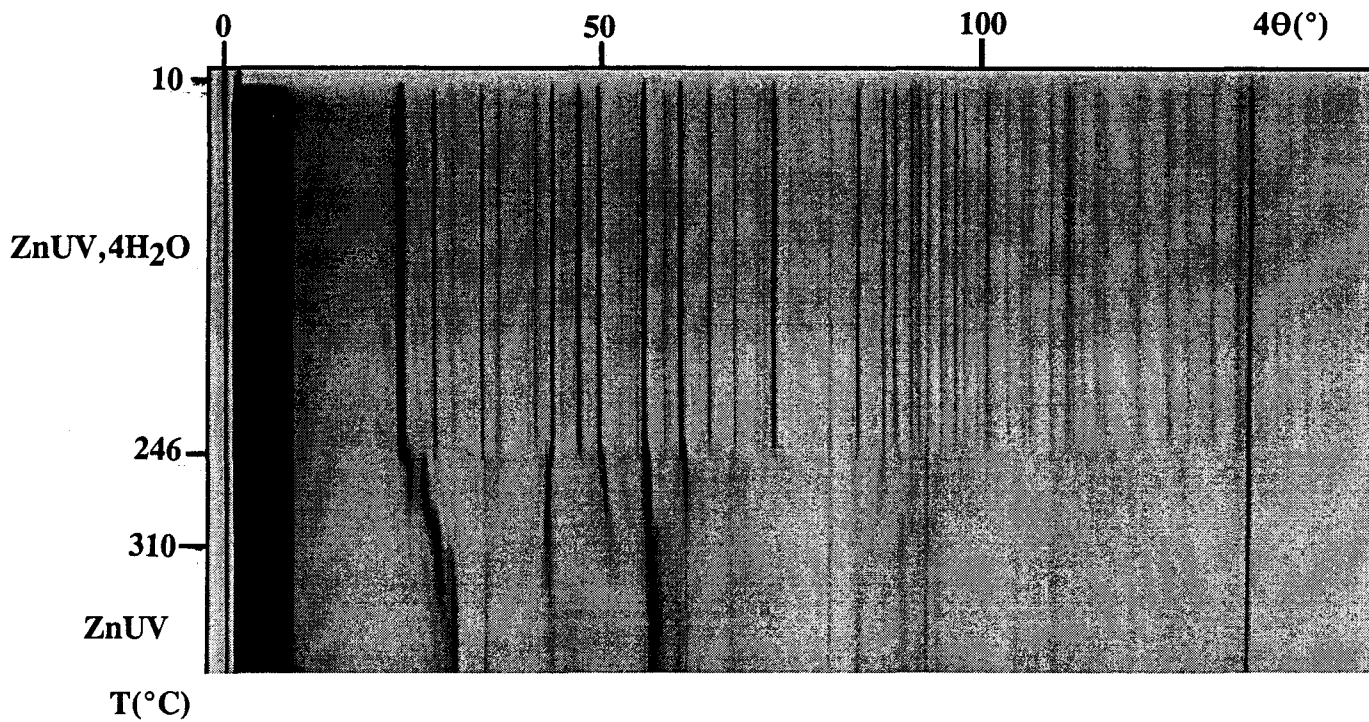


Figure B.10 : Cliché DXHT de  $\text{ZnUV},4\text{H}_2\text{O}$

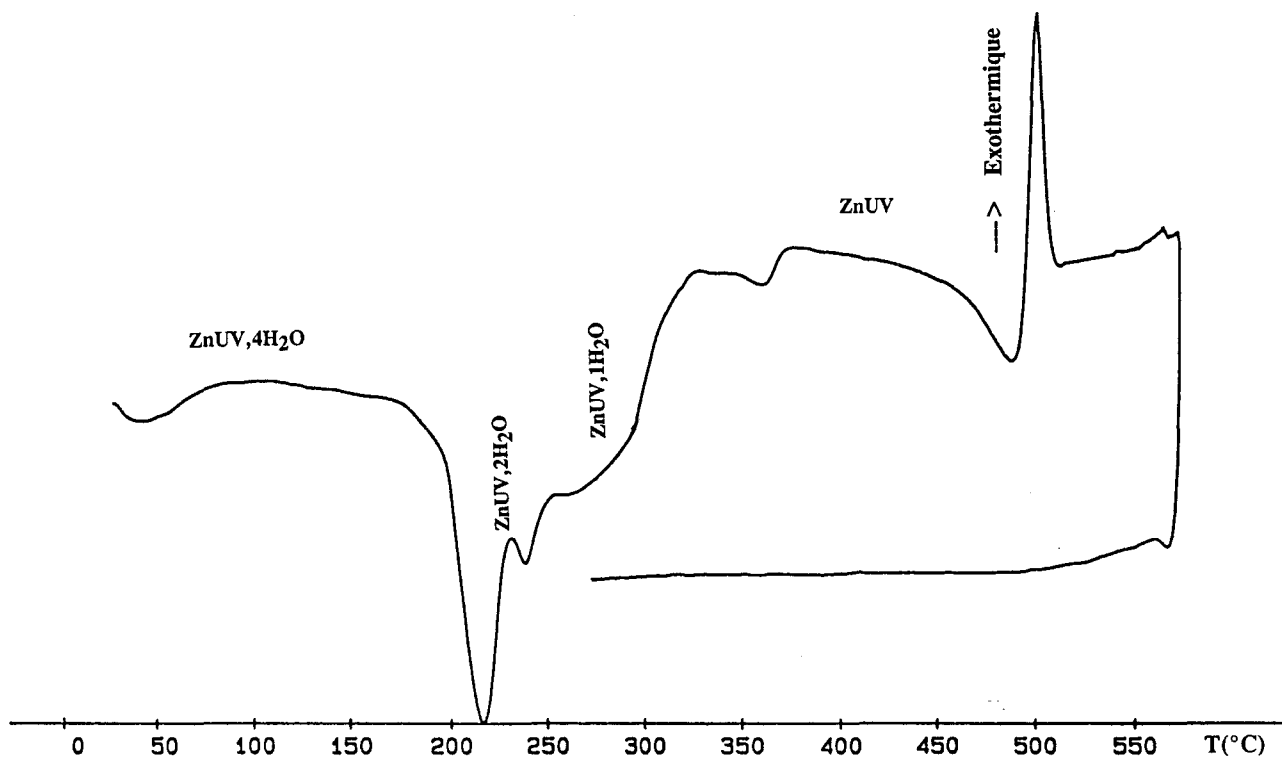


Figure B.11 : Courbe DSC de  $\text{ZnUV},4\text{H}_2\text{O}$



Cesbron (73) observe, sur le composé de Nickel, un phénomène exothermique analogue à 574°C qu'il attribue à la recristallisation rapide du composé anhydre.

L'existence de ce pic exothermique observé sur le composé de Cu, Zn, Cd, attribué à la décomposition de la phase anhydre explique l'impossibilité de synthèse directe par voie solide qui nécessite une température minimum de réaction de l'ordre de 500°C.

### III . DETERMINATION ET AFFINEMENT DES PARAMETRES DE MAILLES DE $M(UO_2)_2V_2O_8,4H_2O$ ; M = Cu, Zn, Cd

#### III . 1) Détermination

Les paramètres de la maille élémentaire de ces différents tétrahydrates ont été déterminés au moyen du programme TREOR (41).

Les produits pulvérulents obtenus par synthèse hydrothermale sont finement broyés et le spectre est enregistré sur diffractomètre Siemens D5000, avec un pas de 0,02° en 2 $\theta$  et en un temps d'intégration de 20 s, pour des angles 2 $\theta$  compris entre 7 et 60°.

Le traitement d'une vingtaine de raies, dans chaque cas, par le programme d'indexation automatique TREOR (41) conduit sans difficulté aux paramètres de la maille élémentaire. Les résultats sont portés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Resultats de l'indexation automatique des spectres des phases

MUV,4H<sub>2</sub>O (M = Cu, Zn, Cd)

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B	M(20)	F(20)
CuUV,4H <sub>2</sub> O	16,031	8,258	10.599	100,3	20	39
ZnUV,4H <sub>2</sub> O	15,283	8,226	10,562		11	19
CdUV,4H <sub>2</sub> O	15,847	8,241	10,601		16	21

Le composé de cuivre cristallise dans une maille monoclinique tandis que les composés de Zn et de Cd cristallisent dans une maille orthorhombique.

Pour ces trois phases, les paramètres b et c demeurent presque constants et sont très voisins de ceux rencontrés dans le plan des feuillets pour les composés MUV de type Carnotite et pour divers composés de métaux bivalents constituant souvent des variétés minéralogiques citées en début de ce chapitre. Il y a donc tout lieu de penser que ces phases de Cu, Zn, Cd présentent également une structure en feuillets.

### III . 2) Affinement

Les résultats de l'affinement des paramètres de maille par moindres carrés sont donnés dans le tableau 23. Les spectres des composés de Cu, Zn, Cd, exprimés en  $2\Theta$  avec  $\lambda_{CuK\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ) sont reportés respectivement dans les tableaux 24, 25 et 26.

Pour le composé du cuivre, les conditions d'existence des réflexions ( $h0l$ ,  $l=2n$  ;  $0k0$ ,  $k=2n$ ) indiquent le groupe spatial  $P2_1/c$ . Pour les composés du cadmium et du zinc, les conditions ( $h0l$ ,  $l=2n$  ;  $hk0$ ,  $h+k=2n$ ) sont en faveur des groupes spatiaux  $P2_1cn$  et  $Pmcn$ .

Le profil du spectre de poudre et les paramètres de maille ont également été affinés par le programme Fulprof pour chacune des phases tétrahydratées de Cu, Zn, Cd. Les résultats (tableau 23) sont en excellent accord avec ceux de l'affinement par moindres carrés.

Les spectres affinés sont reproduits sur les figures (B.12, B.13 et B.14) qui concernent respectivement le composé de Cu, Cd et Zn. Dans chaque cas le spectre expérimental est représenté en pointillés tandis que le spectre calculé est en traits pleins ; la différence entre les deux est reportée en dessous. La correspondance entre le spectre expérimental et théorique est très satisfaisante.

Tableau 23 : Resultats d'affinement des spectres de poudre

	Cu(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	Cd(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O
a(Å)	16,035(2)* 16,0319(5)	15,828(3)* 15,8224(8)	15,271(3)* 15,2763(17)
b(Å)	8,259(1)* 8,2569(3)	8,239(1)* 8,2370(4)	8,232(1)* 8,2341(8)
c(Å)	10,601(2)* 10,5999(3)	10,596(2)* 10,5889(4)	10,568(2)* 10,5758(10)
β(°)	100,318(8)* 100,312(3)		
Groupe Spatial	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> cn, Pmcn	P2 <sub>1</sub> cn, Pmcn
Z	4	4	4
ρ <sub>th</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	4,36	4,59	4,53
décal d'ori.	-0,0003(3)	-0,0527(5)	-0,0108(10)
Rp	9,17	11,7	11,6
RWp	12,6	15,3	15,0
Rexp	8,99	10,97	10,43
Chi2	1,96	1,94	2,08

\* paramètres de mailles affinés par moindres carrés

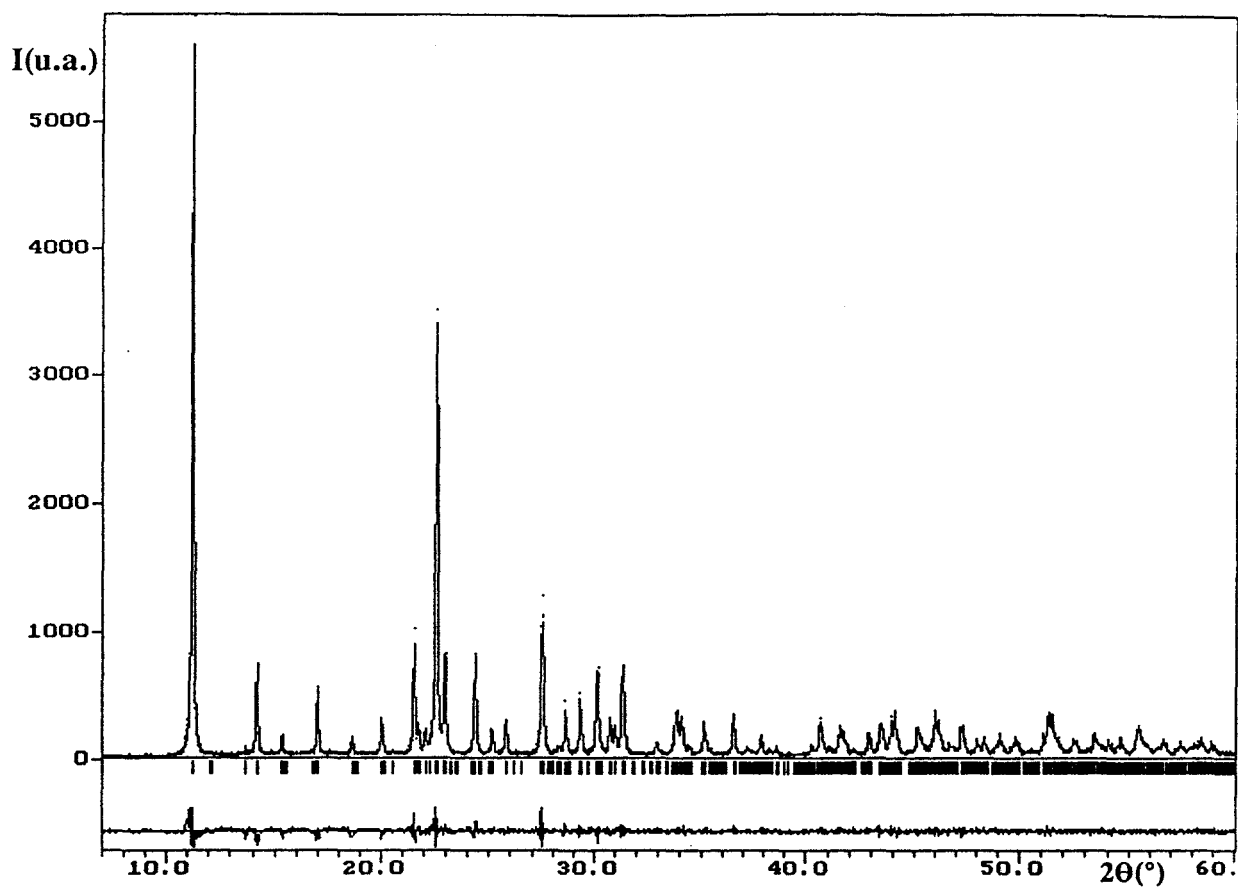


Figure B.12 : Spectre de poudre de CuUV,4H2O affiné en "Pattern-Matching"

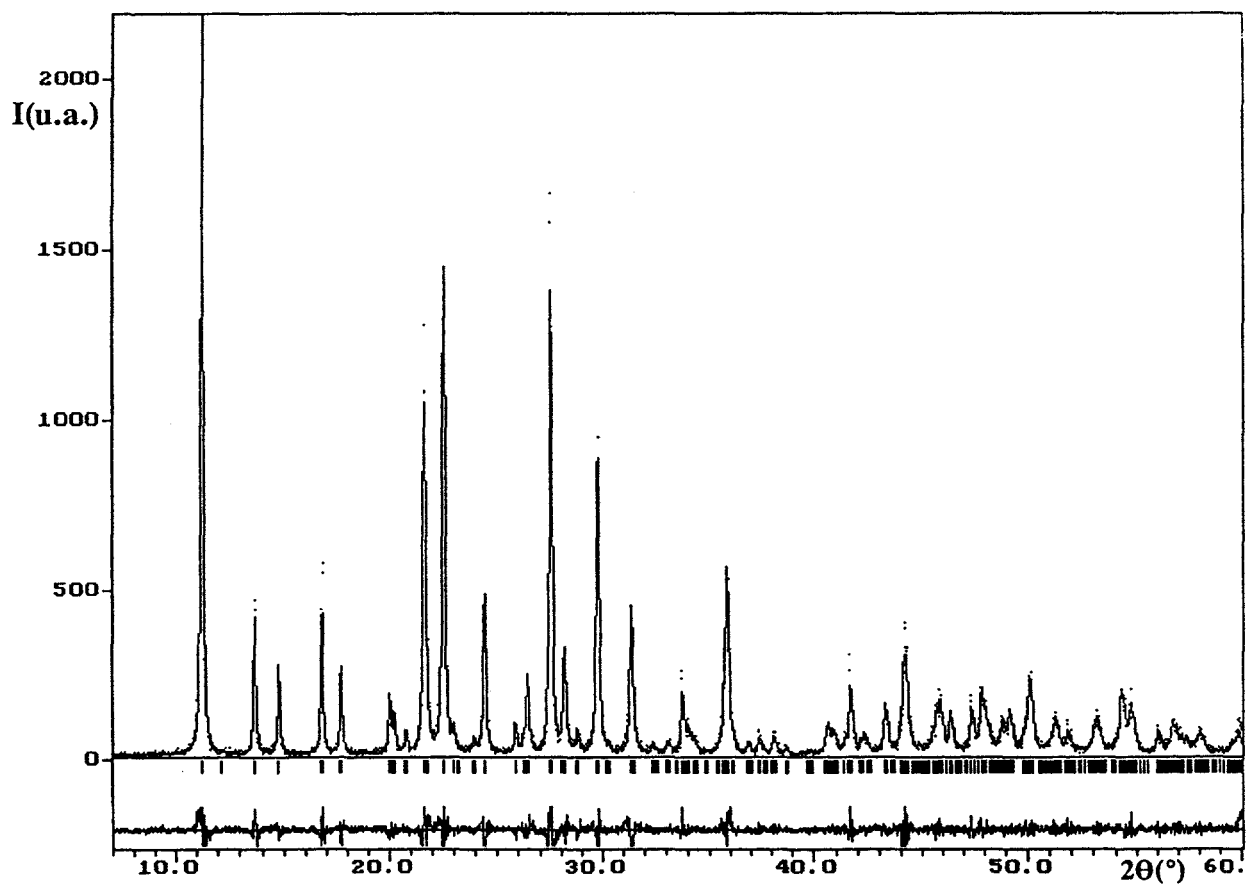


Figure B.13 : Spectre de poudre de CdUV,4H2O affiné en "Pattern-Matching"

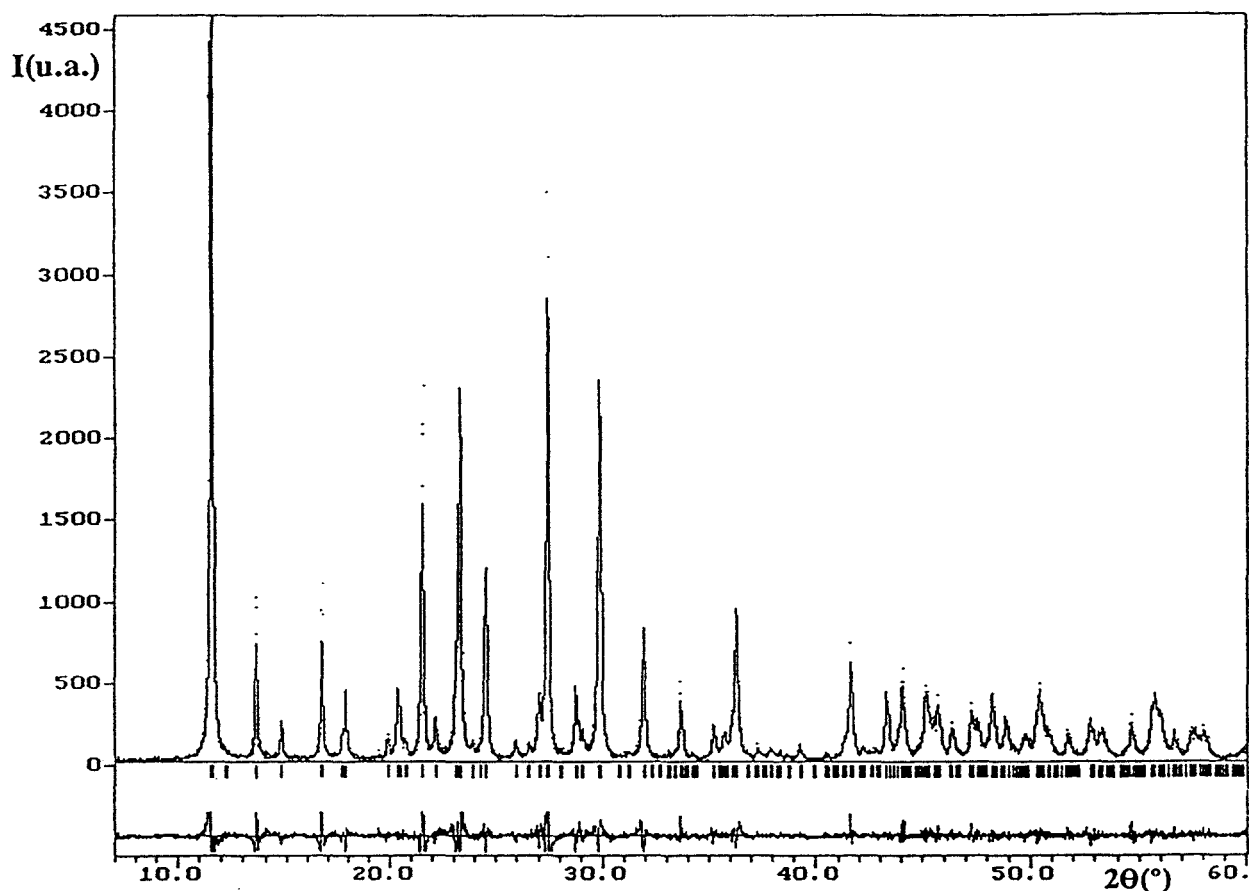


Figure B.14 : Spectre de poudre de ZnUV,4H<sub>2</sub>O affiné en "Pattern-Matching"

#### IV . ETUDE STRUCTURALE DE CdUV,4H<sub>2</sub>O ET CARACTERISATION IR

La structure de NiUV, 4H<sub>2</sub>O a été établie par Cesbron (84).

Le spectre X de ZnUV, 4H<sub>2</sub>O présente une telle similitude avec celui de NiUV,4H<sub>2</sub>O qu'il nous a semblé inutile de chercher à obtenir des monocristaux pour établir la structure, l'affinement en cours par la méthode de Rietveld étant tout à fait indiqué dans ce cas.

Par contre le spectre de CdUV, 4H<sub>2</sub>O diffère davantage et il semble préférable d'obtenir des monocristaux pour établir la structure.

Cette remarque est encore plus vraie en ce qui concerne CuUV, 4H<sub>2</sub>O dont la différence structurale apparaît déjà au niveau de la maille élémentaire qui est monoclinique alors qu'elle est orthorhombique dans les autres cas.

Tableau 24 : Spectre de poudre de  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

h k l	2 $\theta$ Obs	2 $\theta$ cal	Iobs	h k l	2 $\theta$ Obs	2 $\theta$ cal	Iobs
2 0 0	11,210	11,214	100	3 1 3	35,089	35,095	5
1 1 $\bar{1}$	14,188	14,191	13	5 1 $\bar{3}$	36,495	36,495	7
1 1 1	15,340	15,352	3	3 3 $\bar{1}$	37,135	37,128	1
0 0 2	16,998	16,994	10	1 3 2	37,835	{37,834	3
2 0 $\bar{2}$	18,623	18,631	3	4 2 2		{37,838	
3 1 0	20,019	20,006	5	3 3 1	38,570	38,576	1
3 1 $\bar{1}$	20,532	20,529	1	6 2 $\bar{1}$	40,258	40,246	1
0 2 0	21,521	21,509	13	7 0 $\bar{2}$	40,651	40,640	2
3 0 $\bar{2}$	21,74	21,734	2	6 0 2	41,111	41,094	1
2 0 2	22,031	22,040	3	1 3 $\bar{3}$	41,557	41,569	4
4 0 0	22,538	22,532	66	6 2 $\bar{2}$	41,760	{41,751	3
3 1 1	22,935	22,929	15	4 3 1		{41,771	
2 2 0	24,314	24,315	15	1 3 3	42,884	42,891	3
2 2 $\bar{1}$	25,114	25,102	3	5 3 $\bar{1}$	43,431	43,435	2
4 0 2	25,738	25,750	6	3 3 $\bar{3}$	43,500	43,489	2
3 2 0	27,464	{27,446	20	7 1 1	43,937	43,955	5
1 1 3		{27,457		7 1 3	45,158	45,174	3
3 1 2	28,306	28,297	1	8 0 0	46,00	45,993	7
2 2 2	28,608	28,599	7	8 0 $\bar{2}$	46,175	46,176	3
1 1 3	29,328	29,325	9	3 4 0	47,266	47,262	1
3 1 2	28,306	28,297	1	8 0 0	46,00	45,993	7
2 2 2	28,608	28,599	7	8 0 2	46,175	46,176	3
1 1 3	29,328	29,325	9	3 4 0	47,266	47,262	1
3 1 $\bar{3}$	30,130	30,150	12	2 4 $\bar{2}$	47,996	47,996	2
3 2 $\bar{2}$	30,760	30,761	3	2 1 5	48,336	{48,326	2
2 2 2	30,979	30,984	4	5 3 $\bar{3}$		{48,340	
4 2 0	31,343	31,344	14	0 2 5	48,880	48,882	1
5 1 1	32,915	32,912	2	5 1 $\bar{5}$	49,079	49,067	3
4 2 $\bar{2}$	33,786	33,789	3	2 4 2	49,585	49,570	1
1 3 1	33,862	33,873	4	6 3 1	49,808	49,814	1

Tableau 25 : Spectre de poudre de  $Zn(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$

h k l	2 $\theta$ obs	2 $\theta$ cal	Iobs	h k l	2 $\theta$ obs	2 $\theta$ cal	Iobs
2 0 0	11,548	11,555	100	4 2 0	31,925	31,922	20
0 1 1	13,581	13,598	19	0 3 1	33,689	33,692	9
1 1 1	14,768	14,785	7	6 0 0	35,214	35,209	5
0 0 2	16,719	16,739	20	2 3 1	35,723	37,739	3
2 1 1	17,878	17,891	5	4 2 2	36,250	36,264	11
0 1 2	19,928	19,925	5	4 1 3	36,329	36,322	13
2 0 2	20,397	20,397	8	4 3 1	41,340	41,353	1
1 1 2	20,759	20,763	3	0 3 3	41,662	{41,662	20
0 2 0	21,524	21,546	43	6 2 0		{41,664	
3 1 1	22,152	22,145	7	2 3 3	43,387	43,387	13
2 1 2	23,128	{23,102	10	0 4 0	43,939	43,934	2
0 2 1		{23,146		4 3 2	44,033	44,045	5
4 0 0	23,281	23,256	47	0 1 5	44,183	44,178	10
1 2 1	23,883	23,876	3	5 3 1		{45,181	
3 0 2	24,254	24,233	2	6 2 2	45,199	{45,205	11
2 2 0	24,532	24,524	29	1 4 1		{45,216	
2 2 1	25,959	25,951	4	2 4 0	45,595	45,589	7
3 1 2	26,577	26,570	3	2 1 5	45,820	45,827	9
4 1 1	27,049	27,046	5	7 1 2	46,287	46,294	2
0 2 2	27,433	27,419	34	2 4 1	46,436	46,435	4
0 1 3	27,513	27,493	45	4 2 4	47,239	47,245	4
1 1 3	28,109	28,117	2	0 4 2	47,354	47,339	6
4 0 2	28,799	28,802	12	8 0 0	47,559	47,574	6
3 2 1	29,106	19,103	5	1 3 4	48,109	48,114	3
2 2 2	29,859	29,851	44	4 3 3	48,278	48,264	8
2 1 3	29,935	29,919	23	1 2 5	48,720	48,732	2
5 1 0	31,199	31,186	3	2 4 2	48,922	48,904	7

Tableau 26 : Spectre de poudre de  $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

h k l	2 $\theta$ obs	Iobs	Ical	h k l	2 $\theta$ obs	Iobs	Ical
2 0 0	11,232	11,232	100	4 1 3	35,814	35,808	26
0 1 1	13,656	13,664	19	5 2 1	36,837	36,826	1
1 1 1	14,772	14,773	12	1 3 2	37,348	37,344	3
0 0 2	16,772	16,781	20	3 0 4	38,049	38,038	3
2 1 1	17,740	{17,696 17,700	9	6 0 2	38,132	38,136	2
1 0 2				2 3 2	38,681	38,668	2
3 1 0	20,012	20,027	4	6 2 0	40,648	40,635	3
2 0 2	20,220	20,214	6	4 3 1	40,935	40,920	2
1 1 2	20,772	20,751	3	7 1 0	41,440	41,433	2
0 2 0	21,608	21,614	52	0 3 3	41,697	41,683	16
3 1 1	21,725	21,732	9	1 3 3	42,078	42,090	<1
4 0 0	22,498	22,511	76	7 1 1	42,345	42,341	4
2 2 1	25,828	25,829	4	2 3 3	43,280	43,292	12
4 1 1	26,405	26,402	13	0 4 0	43,960	43,981	3
0 2 2	27,490	{27,463 27,514	79	3 2 4	44,149	{44,144 44,149	15
0 1 3				0 1 5			
4 0 2	28,195	28,184	16	6 2 2	44,229	44,230	5
3 2 1	28,780	28,793	4	6 1 3	44,269	44,263	3
2 2 2	29,750	{29,736 29,782	52	0 1 4	44,859	44,848	2
2 1 3				2 4 0	45,522	45,525	4
4 2 0	31,385	31,379	27	2 1 5	45,684	45,688	8
3 2 2	32,372	32,371	2	8 0 0	45,880	45,885	10
5 0 2	33,019	32,994	1	2 4 1	46,375	46,368	7
1 3 0	33,135	33,138	1	0 4 2	47,369	47,371	12
0 3 1	33,752	33,746	12	4 3 3	47,844	47,858	16
6 0 0	34,009	34,151	4	8 1 1	48,077	48,085	3
1 3 1	34,240	34,232	2	0 2 5	48,331	48,315	1
2 3 1	35,650	35,656	3	2 4 2	48,815	48,831	7
4 2 2	35,760	{35,768 35,775	12	8 0 2	49,163	{49,173 49,175	7
2 0 4				2 3 4			

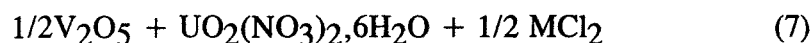
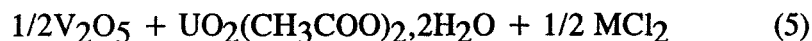
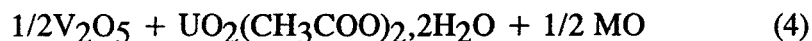
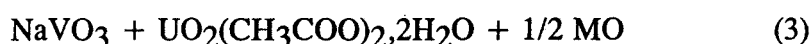
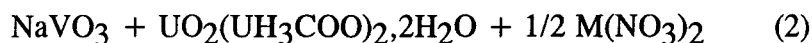


#### IV.1. Essais de préparation de monocristaux de $M(UO_2)_2V_2O_8,4H_2O$ : $M = Cu, Cd$

Les premiers essais sont effectués dans des conditions identiques à celles décrites par Cesbron (84) lors de la préparation des monocristaux de  $NiUV,4H_2O$ . Le mélange stoechiométrique ( $2 \cdot 10^{-4}$  moles)  $V_2O_5$ ,  $UO_2(NO_3)_2,6H_2O$  et  $M(NO_3)_2$  avec ( $M = Cu, Cd$ ) est porté à  $180^\circ C$  pendant 8 jours sous pression d'eau dans un tube scellé ; dans chaque cas une poudre homogène jaune est obtenue. Le cliché X correspond bien aux phases attendues. Malheureusement cette méthode ne conduit pas à l'obtention de monocristaux.

Malgré cet échec, nous avons persévéré en utilisant la même voie hydrothermale, mais en diversifiant les mélanges de départ : le vanadium est apporté sous forme de  $V_2O_5$  ou sous forme de  $NaVO_3$  ; l'uranium est apporté sous forme de différents sels d'uranyle, nitrate ou acétate  $UO_2(CH_3COO)_2,2H_2O$ , enfin les cations  $Cu^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sont introduits sous forme de chlorures, nitrates ou oxydes.

La combinaison de différentes possibilités nous a conduit à réaliser les essais suivants :



Pour les expériences 1 à 6, les phases attendues sont obtenues sous forme de poudres jaunes homogènes, mais jamais sous forme de monocristaux. Tout au plus, peut-on trouver quelques cristallites, visibles sous binoculaire, mais inutilisables pour une étude structurale.

Par contre, l'essai n°7, pour le cadmium est positif : des cristaux jaunes sous forme de plaquettes allongées (fig.B.15) sont obtenus.

Dans le cas de  $M = \text{Cu}$ , aucun essai n'a été concluant. Des tentatives en augmentant la température à  $300^\circ\text{C}$  conduisent à une destruction du composé et à l'obtention d'un mélange hétérogène de produits jaunes, orangés et noirs.

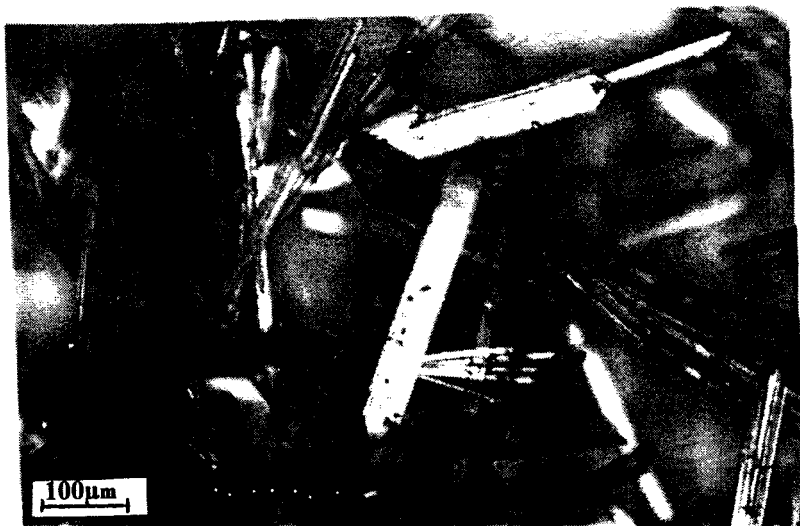


Figure B.15 : Photo des cristaux de  $\text{CdUV},4\text{H}_2\text{O}$

#### IV . 2) Détermination structurale de $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$

Les informations nécessaires à l'établissement de la structure sont collectées au moyen du diffractomètre automatique Philips PW 1100.

La recherche de 25 réflexions par la procédure Peak Hunting et leur indexation confirme les résultats obtenus précédemment concernant la maille élémentaire.

L'enregistrement des intensités est réalisé dans l'intervalle angulaire  $2^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$  en utilisant la radiation  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) isolée par un monochromateur à lame de graphite.

Un quart de sphère du réseau réciproque correspondant à  $0 \leq h \leq 23$ ,  $-12 \leq k \leq 12$  et  $0 \leq l \leq 15$  a été exploré en utilisant la technique de balayage  $\omega$ - $2\theta$ , ce qui conduit à mesurer 5168 réflexions. Seulement 3724 d'entre elles satisfont le critère  $I > 3\sigma(I)$  et sont utilisées pour la détermination structurale.

Les extinctions systématiques ( $h0l$ ,  $l = 2n + 1$  et  $hk0$ ,  $h + k = 2n + 1$ ) relevées sur le spectre de poudre sont confirmées ; elles indiquent les groupes d'espace possibles :

P2<sub>1</sub>cn et Pmcn. Le second, centrosymétrique, correspond à celui de NiUV<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, la résolution sera réalisée dans l'hypothèse du groupe Pmcn.

Le calcul des intensités moyennes des réflexions équivalentes dans le groupe de Laüe mmm conduit à un facteur de reliabilité interne  $R_{int} = \Sigma [ | I_{obs} - I_{moy} | / \Sigma I_{obs} ] = 0,077$

Les corrections d'absorption sont effectuées en utilisant la méthode de Meulenaer et Tompa (42). Les faces du cristal sont indexées sans ambiguïté. Les dimensions du monocristal sont mesurées avec une bonne précision à l'exception de l'épaisseur qui est très faible. Sa valeur sera optimisée en recherchant le minimum de  $R_{int}$  en fonction de la variation de l'épaisseur dans des limites voisines de la valeur mesurée.

A l'issue de ces corrections, la valeur de  $R_{int} = 0,027$  prouve l'efficacité des corrections. Le facteur de transmission varie de 0,13 à 0,57.

Les différentes informations concernant la collecte des intensités et les corrections d'absorption pour Cd(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O, sont rassemblées dans le tableau 27.

La détermination de la structure est réalisée par la méthode de l'atome lourd. La déconvolution de la fonction de Patterson nous conduit à localiser les atomes d'uranium en position 8d. La synthèse de Fourier différence permet de situer les atomes de Cd dans les sites particuliers 4c, les atomes de vanadium en position 8d, et ceux d'oxygène de l'environnement de U et V, en positions 8d également. Les quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau sont en position particulière 4c.

Les facteurs de reliabilité obtenus en fin d'affinement, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de l'uranium, du cadmium et du vanadium et de l'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène et des molécules d'eau, sont fort corrects et valent respectivement :

$$R = \Sigma [ | F_{obs} - F_{cal} | ] / \Sigma | F_{obs} | = 0,040$$

$$\text{et } R_w = [ \Sigma W ( | F_{obs} | ) - | F_{cal} | )^2 / \Sigma F_{obs}^2 ]^{1/2} = 0,048$$

Les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotropes (oxygène) ou isotropes équivalents (atomes métalliques) sont rassemblés dans le tableau 28. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes (U, V, Cd) sont donnés dans le tableau 29.

Tableau 27 : Paramètres de la collecte des intensités et données cristallographiques de  $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Données cristallographiques :**

Système	orthorhombique
Groupe d'espace	Pmcn
Paramètres	a = 15,828(3)Å b = 8,239(1)Å c = 10,596(2)Å
Volume	1380Å <sup>3</sup>
Z	4
Masse volumique théorique	4,6g/cm <sup>3</sup>

**Collecte des intensités :**

Diffractomètre	Philips PW 1100
MoK $\alpha$	0,7107Å
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\Theta$
Largeur de balayage (°)	1,2
Domaine angulaire $\Theta$ exploré (°)	2 - 32
Réflexions de référence	002, 220, 02 $\bar{2}$
Espace réciproque exploré	$0 \leq h \leq 23$ ; $-12 \leq k \leq 12$ ; $0 \leq l \leq 15$
Nombre de réflexions mesurées	5168
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	3724
Nombre de réflexions indépendantes	1474
Coefficient d'absorption $\mu(\text{cm}^{-1})$	255
Faces du cristal et distance (cm)	1 0 0 0,001
à un centre arbitraire	$\bar{1}$ 0 0 0,001 0 1 0 0,004 0 $\bar{1}$ 0 0,004 0 0 1 0,0106 0 0 $\bar{1}$ 0,0106
Facteur de transmission	0,13 - 0,57
Rint	0,0266

Tableau 28 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes (oxygène) et isotropes équivalents (Uranium, Vanadium et Cadmium) de  $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$

Atome	Site	x	y	z	B ou Beq( $\text{Å}^2$ )
U	8d	0,50310(3)	0,51630(4)	0,31750(3)	0,671(8)
V	8d	0,0493(2)	0,8538(2)	0,4621(2)	1,05(4)
Cd	4c	1/4	0,4610(2)	0,3021(2)	2,08(3)
O(1)	8d	0,0224(6)	0,6528(10)	0,5101(8)	1,4(1)
O(2)	8d	0,1493(6)	0,8769(11)	0,4851(9)	2,2(2)
O(3)	8d	0,6138(6)	0,5713(11)	0,3249(9)	1,7(1)
O(4)	8d	0,0377(6)	0,7853(9)	0,2959(8)	1,2(1)
O(5)	8d	0,3928(6)	0,4590(11)	0,3101(9)	1,9(2)
O(6)	8d	0,0062(6)	0,9443(9)	0,6035(8)	1,3(1)
H <sub>2</sub> O(1)	4c	1/4	0,1810(20)	0,3360(10)	10,3(5)
H <sub>2</sub> O(2)	4c	1/4	0,5210(20)	0,5100(20)	12,7(7)
H <sub>2</sub> O(3)	4c	1/4	0,7320(30)	0,2520(20)	15,6(8)
H <sub>2</sub> O(4)	4c	1/4	0,3710(30)	0,1040(20)	17,3(8)

Tableau 29 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $10^5$ )

(U, V, Cd) de  $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
U	99(1)	231(5)	89(3)	-16(3)	-1(3)	7(3)
V	175(9)	276(22)	148(15)	-19(12)	-7(10)	-9(16)
Cd	149(5)	882(20)	529(14)	0	0	-2(14)

### IV.3) Description de la structure de $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$

Le tableau 30 rassemble les principales distances et angles significatifs de l'uranylvanadate de cadmium tétrahydraté :  $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$  ainsi que ceux de la phase de Nickel  $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8,4\text{H}_2\text{O}$ .

Comme le laissaient prévoir les paramètres de maille, nous retrouvons dans le plan (b,c) les feuilletts  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$  (fig.B.16) communs à l'ensemble des uranylvanadates de rapport U/V = 1 et notamment à la Carnotite décrite dans la première partie ainsi qu'au composé du nickel décrit par Cesbron (84).

Le polyèdre de coordination du vanadium est une pyramide à base carrée ; deux pyramides  $\text{VO}_5$  sont reliées par une arête O(6) - O(6) pour constituer une unité dimère  $\text{V}_2\text{O}_8$  qui possède un centre de symétrie au milieu de la liaison O(6) - O(6).

Le polyèdre de coordination de l'uranium est une bipyramide à base pentagonale ou décaèdre, l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  est pratiquement linéaire. La coordination pentagonale de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  est assurée par les atomes d'oxygène des bases carrées de trois groupements  $\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$  voisins.

Un groupement  $\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$  est relié par l'intermédiaire des six atomes des deux carrés de la base à six ions uranyles voisins.

Tableau 30 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $M(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8, 4\text{H}_2\text{O}$   $M = \text{Cd}, \text{Ni}$

	$\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8, 4\text{H}_2\text{O}$
Environnement de V		
V - O(1)	1,782(9)	1,77(3)
V - O(2)	1,610(10)	1,64(3)
V - O(4)	1,856(9)	1,81(3)
V - O(6)	1,887(9)	1,93(3)
V - O(6) <sup>v</sup> <sub>021</sub>	1,926(8)	1,93(3)
Moyenne	1,812	1,82
O(6) - O(6) <sup>v</sup> <sub>021</sub>	2,38(2)	2,52(4)
O(1) - O(6)	2,63(1)	2,65(4)
O(4) - O(6) <sup>v</sup> <sub>021</sub>	2,53(1)	2,50(4)
O(1) - O(4)	2,53(2)	2,45(4)
O(2) - O(1)	2,74(1)	2,82(4)
O(2) - O(4)	2,77(1)	2,71(4)
O(2) - O(6)	2,81(1)	2,89(4)
O(2) - O(6) <sup>v</sup> <sub>021</sub>	2,86(1)	2,87(4)
O(2) - V - O(1)	107,5(9)	110(3)
O(2) - V - O(4)	106,0(9)	103(3)
O(2) - V - O(6) <sup>v</sup> <sub>021</sub>	107,4(9)	105,(3)
O(2) - V - O(6)	106,8(9)	107(3)
O(1) - V - O(4)	87,9(6)	86(2)
O(1) - V - O(6)	91,7(6)	91(2)
O(1) - V - O(6) <sup>v</sup> <sub>021</sub>	145(1)	144(5)
O4 - V - O(6) <sup>v</sup> <sub>021</sub>	83,5(5)	83(2)
O(4) - V - O(6)	146(2)	148(6)
O6 - V - O(6) <sup>v</sup>	77,3(5)	81(2)
V - O(6) - V <sub>021</sub>	102,7(5)	
Environnement de U		
U - O(3)	1,808(9)	1,79(3)
U - O(5)	1,807(9)	1,85(3)
U - O(1) <sup>iii</sup> <sub>011</sub>	2,315(8)	2,33(3)
U - O(1) <sup>vii</sup>	2,362(8)	2,34(3)
U - O(4) <sup>vi</sup> <sub>010</sub>	2,318(8)	2,35(3)
U - O(4) <sup>vii</sup>	2,318(8)	2,29(3)
U - O(6) <sup>ii</sup> <sub>01<math>\bar{1}</math></sub>	2,288(8)	2,21(3)
O(3) - O(1) <sup>iii</sup> <sub>011</sub>	2,92(1)	2,99(4)
O(3) - O(1) <sup>vii</sup>	2,99(1)	2,97(4)
O(3) - O(4) <sup>vi</sup> <sub>010</sub>	2,94(1)	2,95(4)
O(3) - O(4) <sup>vii</sup>	2,99(1)	2,93(4)
O(3) - O(6) <sup>ii</sup> <sub>01<math>\bar{1}</math></sub>	2,90(1)	2,79(4)
O(5) - O(1) <sup>iii</sup>	2,94(1)	2,96(4)
O(5) - O(1) <sup>vii</sup>	2,97(1)	3,02(4)
O(5) - O(4) <sup>vi</sup> <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub>	2,92(1)	2,96(4)
O(5) - O(4) <sup>vii</sup>	2,91(1)	2,96(4)
O(5) - O(6) <sup>ii</sup> <sub>01<math>\bar{1}</math></sub>	2,94(1)	2,92(4)
O(3) - U - O(5)	179(11)	178(18)
O(3) - U - O(1) <sup>iii</sup> <sub>011</sub>	89,4(6)	91(2)
O(3) - U - O(4) <sup>vi</sup> <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub>	90,0(6)	89(2)
O(3) - U - O(6) <sup>ii</sup> <sub>01<math>\bar{1}</math></sub>	89,4(6)	87(2)

O(3) - U - O(4) <sup>vii</sup>	91,9(6)	90(2)
O(3) - U - O(1) <sup>vii</sup>	90,5(6)	91(2)
O(5) - U - O(1) <sup>iii</sup> <sub>011</sub>	90,2(6)	89(2)
O(5) - U - O(4) <sup>vi</sup> <sub>010</sub>	89,5(6)	89(2)
O(5) - U - O(6) <sup>ii</sup> <sub>011</sub>	90,8(6)	91(2)
O(5) - U - O(4) <sup>vii</sup>	88,7(6)	90(2)
O(5) - U - O(1) <sup>vii</sup>	89,8(6)	91(2)
O(1) <sup>vii</sup> - U - O(4) <sup>vii</sup>	65,3(4)	64(2)
O(4) <sup>vii</sup> - U - O(6) <sup>ii</sup> <sub>011</sub>	76,9(4)	77(2)
O(6) <sup>ii</sup> <sub>011</sub> - U - O(4) <sup>vi</sup> <sub>010</sub>	66,3(4)	66(2)
O(4) <sup>vi</sup> <sub>010</sub> - U - O(1) <sup>iii</sup> <sub>011</sub>	83,3(5)	85(2)
O(1) <sup>iii</sup> <sub>011</sub> - U - O(1) <sup>vii</sup>	68,2(3)	68(1)

Environnement de M

M - O(5)	2,258(9)	2,04(3)
M - O(5) <sup>vii</sup>	2,258(9)	2,04(3)
M - H <sub>2</sub> O(1)	2,333(16)	2,04(5)
M - H <sub>2</sub> O(2)	2,254(21)	2,01(6)
M - H <sub>2</sub> O(3)	2,293(25)	2,03(7)
M - H <sub>2</sub> O(4)	2,223(22)	2,02(5)
moyenne :	2,270	2,03
H <sub>2</sub> O(1) - H <sub>2</sub> O(2)	3,35(2)	2,91(9)
H <sub>2</sub> O(2) - H <sub>2</sub> O(3)	3,24(3)	2,83(9)
H <sub>2</sub> O(3) - H <sub>2</sub> O(4)	3,36(3)	2,97(8)
H <sub>2</sub> O(4) - H <sub>2</sub> O(1)	2,91(3)	2,74(8)
O(5) - H <sub>2</sub> O(1)	3,23(2)	2,86(5)
O(5) - H <sub>2</sub> O(2)	3,13(2)	2,86(5)
O(5) - H <sub>2</sub> O(3)	3,24(2)	2,89(5)
O(5) - H <sub>2</sub> O(4)	3,22(2)	2,87(5)

O(5) - M - O(5) <sup>vii</sup>	175(8)	178(19)
O(5) - M - H <sub>2</sub> O(1)	89,3(7)	89(2)
O(5) - M - H <sub>2</sub> O(2)	88,0(8)	90(2)
O(5) - M - H <sub>2</sub> O(3)	90,9(8)	91(2)
O(5) - M - H <sub>2</sub> O(4)	91,9(9)	90(2)
H <sub>2</sub> O(1) - M - H <sub>2</sub> O(2)	93,8(11)	92(2)
H <sub>2</sub> O(2) - M - H <sub>2</sub> O(3)	90,7(17)	89(4)
H <sub>2</sub> O(3) - M - H <sub>2</sub> O(4)	96,1(16)	94(2)
H <sub>2</sub> O(4) - M - H <sub>2</sub> O(1)	79,4(10)	85(4)

O(n)<sup>x</sup><sub>pqr</sub> : représente l'atome O(n) avec la symétrie x et la translation pa + qb + rc

Cartes de symétrie : ii:1/2-x,1/2-y,1/2+z ; iii:1/2+x, $\bar{y}$ , $\bar{z}$  ; iv: $\bar{x}$ ,1/2+y,1/2-z

v: $\bar{x}$ , $\bar{y}$ , $\bar{z}$  ; vi:1/2+x,1/2+y,1/2-z ; vii:1/2-x,y,z ; viii:x,1/2-y,1/2+z



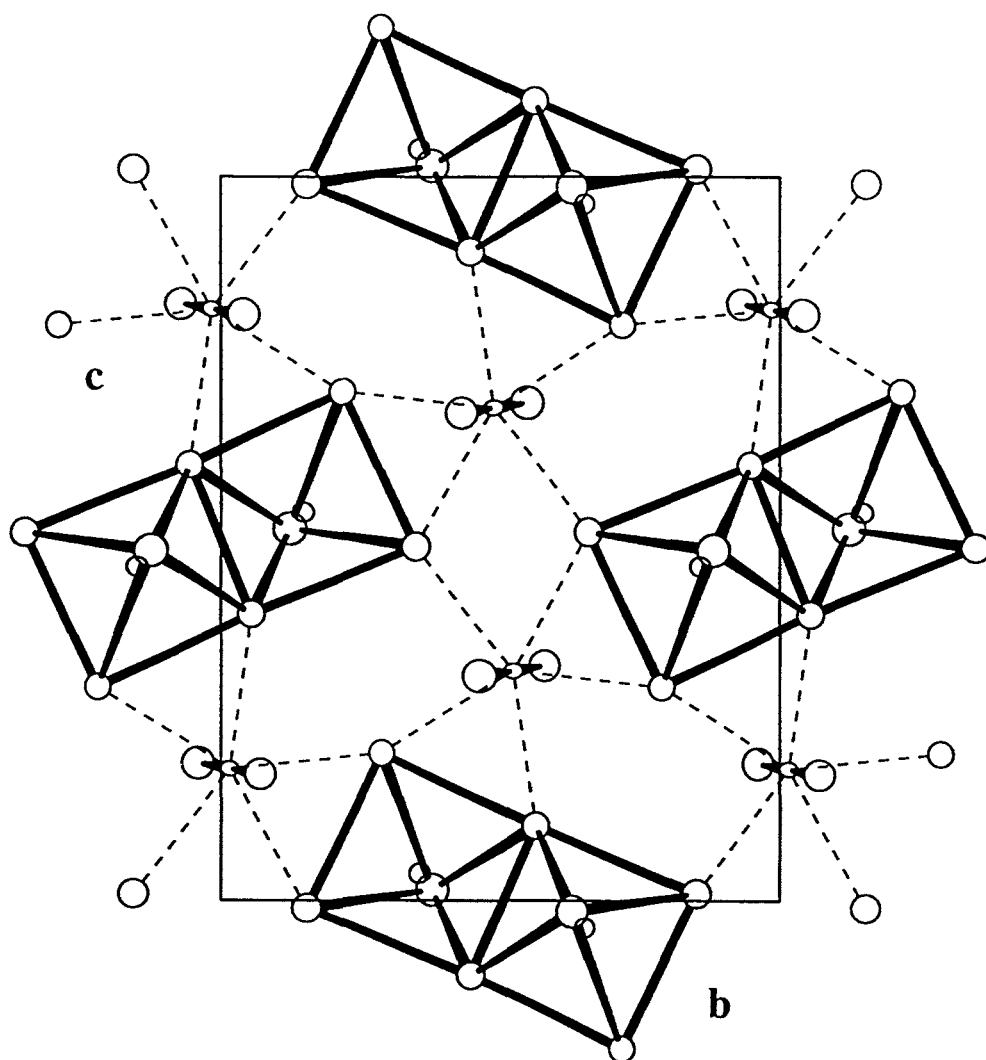


Figure B.16 : *Projection de la structure de CdUV,4H<sub>2</sub>O dans le plan (100)*

Les liaisons V-O trouvées dans la phase de Cd sont du même ordre de grandeur que celles observées par Cesbron (tableau 31) dans la phase de Ni et que de celles que nous avons déterminées dans la Carnotite.

Les distances moyennes sont ici de 1,81 Å contre 1,82 et 1,81 respectivement dans le composé de Ni et dans KUV.

Les liaisons U-O de l'ion uranyle sont remarquablement symétriques dans CdUV,4H<sub>2</sub>O, ( $\Delta = 10^{-3}$  Å) alors qu'au contraire, elles sont particulièrement dissymétriques dans le dérivé de Ni ( $\Delta = 6 \cdot 10^{-2}$  Å). En règle générale dans les Carnotites de métaux alcalins, on observe une dyssymétrie légère qui excède rarement  $10^{-2}$  Å.

Dans le cas présent, il semblerait plus logique d'observer une dissymétrie car les deux atomes d'oxygène de l'ion uranyle n'ont pas le même rôle : l'un d'eux est libre O(3) tandis que l'autre : O(5) participe à la coordination octaédrique du cation bivalent et devrait se trouver à une distance plus grande de l'uranium comme c'est le cas dans NiUV, 4H<sub>2</sub>O.

Le fait que la distance M - O(5) soit beaucoup plus grande ( $5 \cdot 10^{-2}$  Å) dans le composé de Cd que dans celui de Ni, atténue sans doute l'influence du cation interstitiel sur la dissymétrie de l'ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Comme dans la Carnotite, il n'y a pas de liaison entre les atomes d'oxygène d'un feuillet et les atomes d'uranium ou de vanadium d'un feuillet voisin. La liaison entre les feuillets, comme dans le cas de Ni(UV), 4H<sub>2</sub>O, est assurée par les cations bivalents.

Chaque cadmium possède une coordination octaédrique faite de quatre molécules d'eau formant un carré situé dans le plan médian de deux feuillets et de deux atomes d'oxygène O(5) d'ions uranyles différents appartenant chacun à un feuillet (fig.B.17).

L'octaèdre CdO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> est placé entre deux ions uranyles symétriques par rapport au carré plan des quatre molécules d'eau.

Les distances Cd - O(5) et Cd - H<sub>2</sub>O, d'une part, et les distances O(5) - H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O du côté du carré, d'autre part, sont rassemblées dans le tableau 30. La moyenne des distances M - O(5) et M - (H<sub>2</sub>O) dans l'octaèdre CdO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (2,27 Å) est supérieure à celle observée dans NiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (2,02 Å). Ce résultat est lié à la taille du cation Cd<sup>2+</sup> dont le rayon en coordination 6 vaut 0,95 Å alors que celui du Ni<sup>2+</sup> dans le même site vaut 0,65 Å.

Il convient de noter que si les atomes de Cd assurent la liaison entre les feuillets par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O(5) de l'ion uranyle, il n'existe pas de liaisons directes entre les octaèdres CdO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

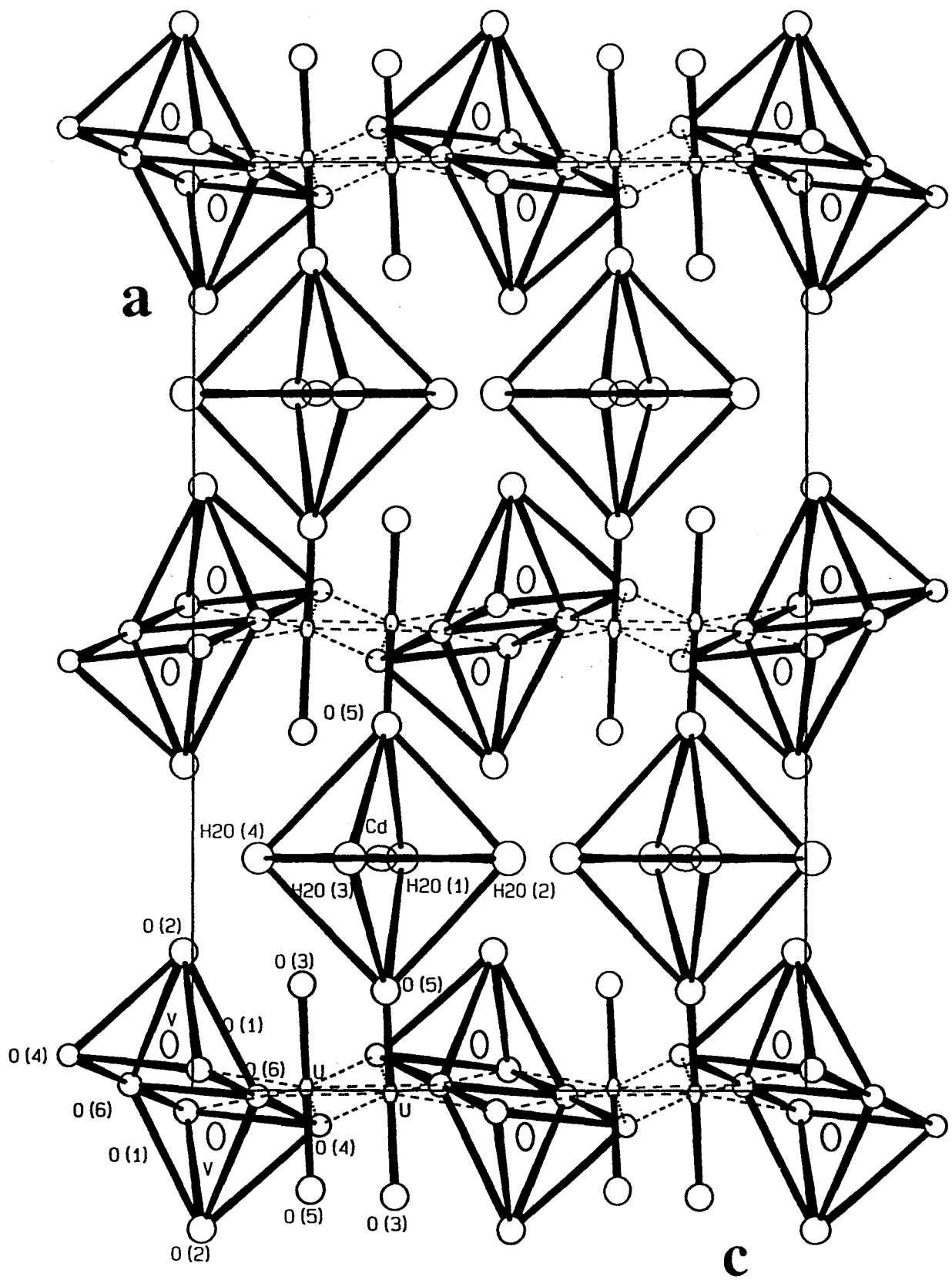


Figure B.17 : Projection de la structure de  $\text{CdUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  suivant  $[010]$

Les molécules d'eau, situées entre les feuillets font l'objet d'une agitation thermique assez importante comme en témoignent les valeurs des coefficients correspondants : 10,3 ; 12,7 ; 15,6 ; et 17,3 Å<sup>2</sup> respectivement.

La cohésion interfeuille est vraisemblablement renforcée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau H<sub>2</sub>O(1), H<sub>2</sub>O(2) et H<sub>2</sub>O(4) et l'atome d'oxygène O(3) de l'ion uranyle ; en effet les distances O(3)-OH<sub>2</sub> pour ces trois molécules d'eau valent 2,89(1)Å. Par contre la molécule d'eau H<sub>2</sub>O(3) ne semble pas jouer un tel rôle puisque la plus courte distance est O(2)-O(3)H<sub>2</sub> = 3,17(1)Å.

Si on s'intéresse à la distance entre les feuillets dans les composés M UV, 4H<sub>2</sub>O avec M = Mn, Ni, Zn, Cd on constate que les valeurs déterminées varient linéairement en fonction de la taille des cations M<sup>2+</sup>, en coordinence 6 (53) (fig.B.18).

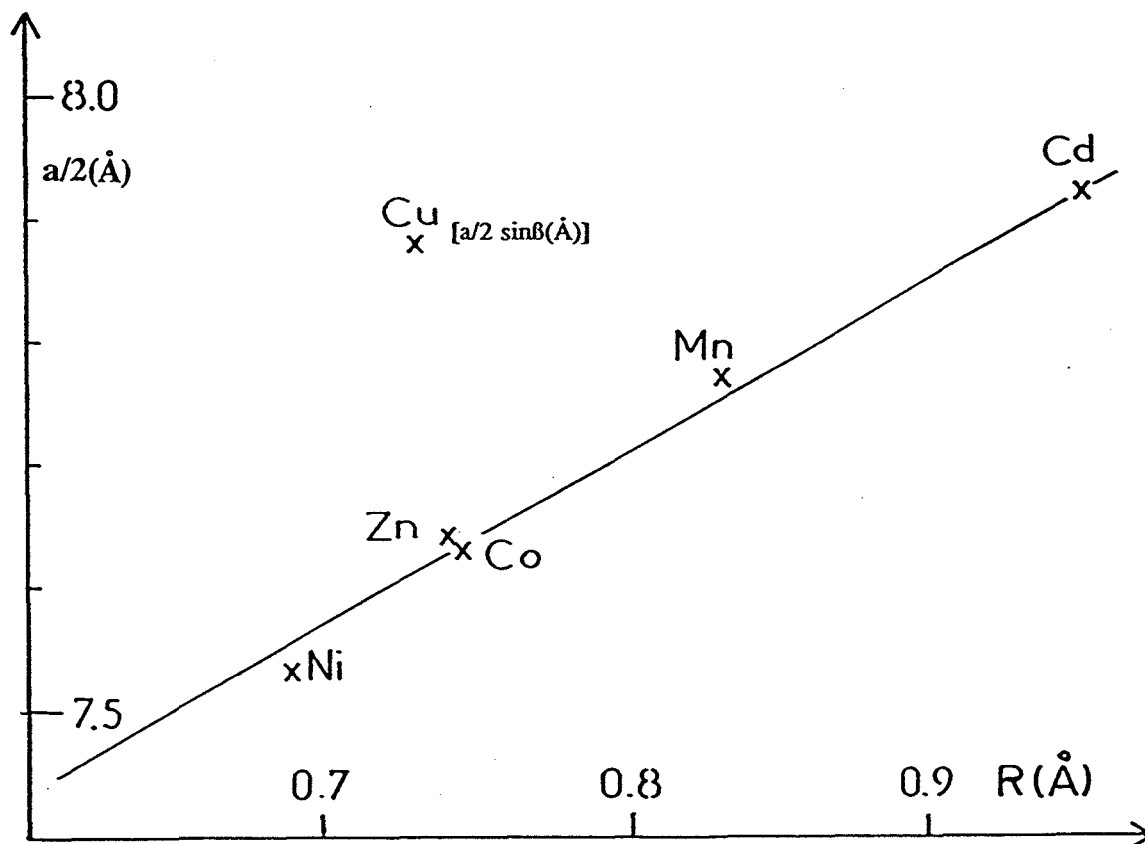


Figure B.18 : Variation de la distance interfeuille en fonction de la taille des cations dans MUV,4H<sub>2</sub>O

La distance interfeuillelet dans le cadre  $\text{CuUV},4\text{H}_2\text{O}$  est en dehors de cette droite. Il faut remarquer que pour ce composé la maille est monoclinique. Cette déformation et la grande valeur de la distance interfeuillelet pourraient être liées à l'effet Jahn Teller qui, dans le cas de  $\text{Cu}^{2+}$ , conduit à des environnements octaédriques très déformés allant de l'octaèdre quasi parfait jusqu'au plan-carré en passant par les coordinations 4+2 ou 4+1+1 et 4+1.

Il sera évidemment intéressant de déterminer la structure de  $\text{CuUV},4\text{H}_2\text{O}$  ; en l'absence de monocristaux, nous envisageons une détermination structurale sur poudre.

Nous envisageons également l'étude structurale sur poudre des phases hydratées à  $2\text{H}_2\text{O}$  et des phases anhydres. Rappelons que les phases anhydres se réhydratent rapidement à température ambiante, on peut donc raisonnablement penser que les feuillettes  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$  sont préservés. Se pose alors le problème de la coordination des atomes métalliques à laquelle participent les molécules d'eau dans la forme hydratée à  $2\text{H}_2\text{O}$ .

#### IV. 4) Caracterisation infrarouge des composés MUV, 4H<sub>2</sub>O

(M = Cu, Zn, Cd, Sr, Pb)

Les spectres IR des échantillons, pastillés dans KBr, sont enregistrés dans le domaine 600-1100cm<sup>-1</sup> et reproduits sur les figures (B.19 et B.20).

Les raies les plus intenses, reportées dans le tableau 31, soulignent la parenté entre les spectres qui s'apparentent d'ailleurs à ceux des Carnotites bien que ces dernières soient anhydres.

La raie forte apparaissant entre 880 et 891cm<sup>-1</sup> est due à la vibration asymétrique de l'ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (22,60).

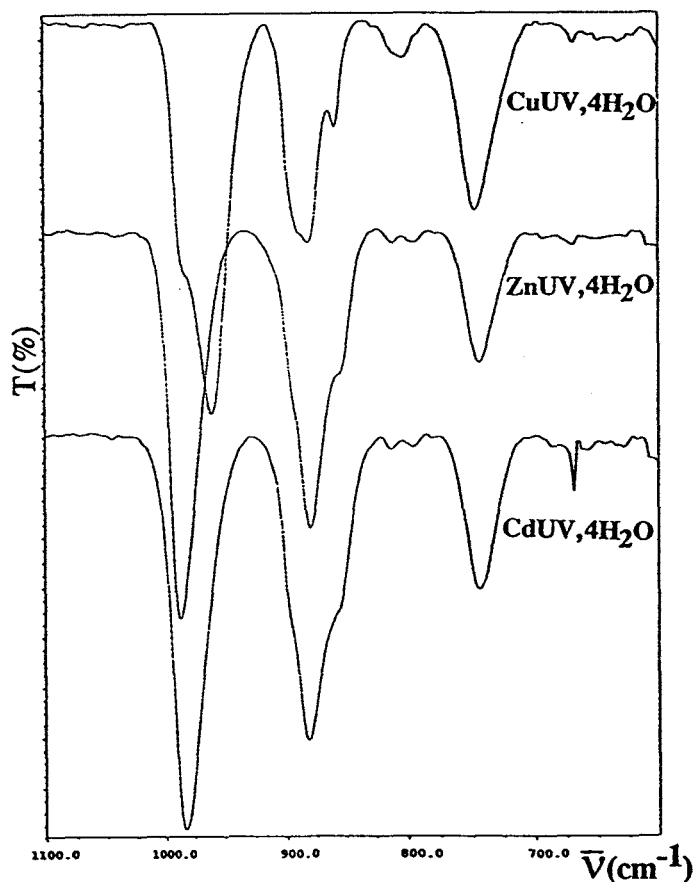


Figure B.19 : Spectres IR de  
MUV,4H<sub>2</sub>O(M = Cu,Zn,Cd)

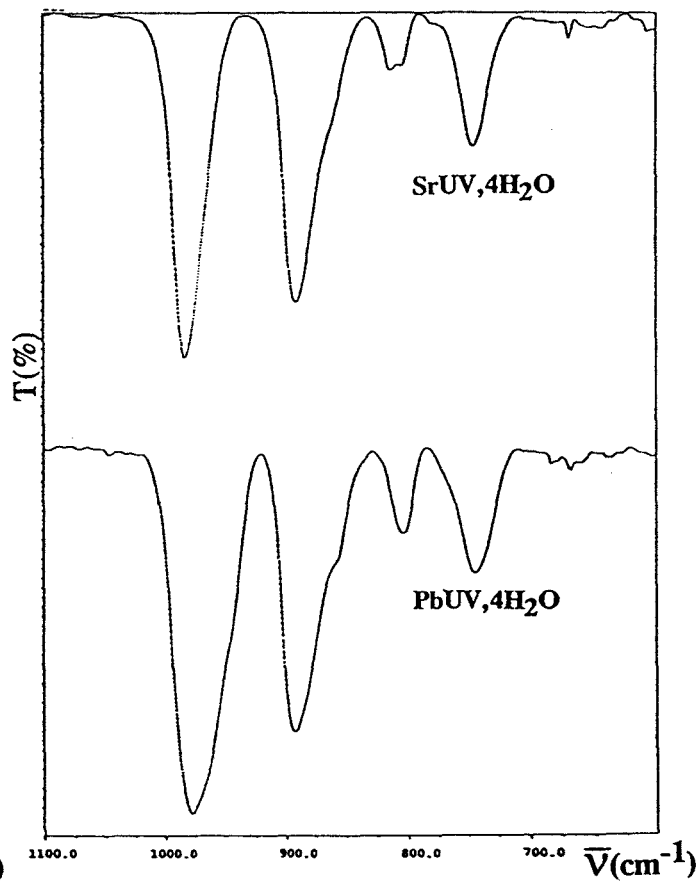


Figure B.20 : Spectres IR de  
MUV,4H<sub>2</sub>O(M = Sr,Pb)

Tableau 31 : Nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) des maxima d'absorption des phases MUV,4H<sub>2</sub>O

Intensité	Cu	Zn	Cd	Sr	Pb	Attribution
TF	983 974	987	983	984	978	$\bar{\nu}_{\text{VO}_3 \text{ sy}}$
F	889 881	880	882	891	891	$\bar{\nu}_{\text{UO}_2 \text{ asy}}$
M	859	855	855	861	858	$\bar{\nu}_{\text{VO}_3 \text{ asy}}$
tf	801	810	810	812		
tf		793	795	805	803	
M	747	743	743	744	743	
tf			667	668	668 660	
tf		627	627	620	635	$\bar{\nu}_{\text{V}_2\text{O}_2 \text{ asy}}$

L'application de la relation de Veal(61) conduit comme dans le cas des Carnotites à une distance U-O de 1,78 Å ; alors que les distances déduites des déterminations structurales valent respectivement 1,81 et 1,67 Å pour M = Cd, Pb.

La raie la plus intense de chaque spectre est située dans l'intervalle 978-987  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est attribuée à la vibration de valence symétrique de VO<sub>3</sub> (62).

La vibration de valence asymétrique de VO<sub>3</sub> est située entre 855 et 861  $\text{cm}^{-1}$ . La raie faible observée dans l'intervalle 620-635  $\text{cm}^{-1}$  concerne la vibration de valence asymétrique des ponts V-O-V du groupement V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

La raie moyenne entre 743 et 747  $\text{cm}^{-1}$  n'a pu être attribuée.

Le dérivé de cuivre, contrairement aux autres qui sont orthorhombiques, est monoclinique ; la symétrie est plus basse et on retrouve toutes les raies décrites précédemment avec une tendance au dédoublement de deux d'entre elles.

En conclusion, bien qu'il s'agisse d'hydrates à 4 $\text{H}_2\text{O}$  le spectre IR dans le domaine 600-1100  $\text{cm}^{-1}$  subit peu de modifications et présente les caractéristiques essentielles des groupements qui sont à l'origine des feuillets  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$ .



## V . ESSAIS DE SYNTHÈSE A PARTIR DE $\text{Bi}^{3+}$

Un cation trivalent, l'aluminium, forme les uranyl-vanadates naturels :  $\text{Al}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_2(\text{OH}), 11\text{H}_2\text{O}$  la Vanuralite et  $\text{Al}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_2(\text{OH}), 8\text{H}_2\text{O}$ , la Métavanuralite.

La cristallographie du bismuth étant un axe de recherche privilégié du laboratoire, il nous a semblé intéressant de tenter la préparation d'un uranyl-vanadate de bismuth.

### V.1 ) Essai de synthèse d'uranyl-vanadates de bismuth

Dans les uranyl-vanadates du cation trivalent  $\text{Al}^{3+}$  :  $\text{Al}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_2(\text{OH}), x\text{H}_2\text{O}$  avec ( $x = 11$  : vanuralite et  $x = 8$  : métavanuralite) la neutralité électrique est assurée par un ion  $\text{OH}^-$ . De ce fait la synthèse de tels composés ne peut être effectuée qu'en solution aqueuse.

Dans le cas de  $\text{Bi}^{3+}$ , la neutralité électrique devra sans doute être assurée comme précédemment par un ion  $\text{OH}^-$ . Nous avons donc privilégié les synthèses en milieu aqueux.

#### a) Synthèse en milieu aqueux

Nous avons vu que par réactions d'échange à partir de Carnotite, ou mieux, à partir de Carnotite de sodium il est possible d'obtenir des uranyl-vanadates hydratés de divers cations bivalents :  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ....

Les premiers essais effectués avec  $\text{Bi}^{3+}$  concernent des réactions d'échange en milieu aqueux, par voie hydrothermale. Le produit de départ :  $\text{NaUV}, 4\text{H}_2\text{O}$ , est introduit dans une solution de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  de telle façon que le rapport Bi/Na en nombre de moles soit environ 30/1. Le mélange est porté à  $180^\circ\text{C}$  sous pression, dans un tube scellé.

Le produit obtenu après réaction pendant 8 jours est plusieurs fois lavé à l'eau chaude, filtré, séché à l'air et analysé par diffraction X. Il s'agit de  $\text{BiVO}_4$  : (fichier JCPDS n° 14-688).

Un résultat analogue est observé à partir de KUV. Simplement dans ce cas, il apparaît des raies supplémentaires qui n'ont pu être identifiées.

La synthèse directe a été tentée dans les conditions hydrothermales précédentes à partir du mélange stoechiométrique :  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Le spectre X indique la formation de l'orthovanadate de bismuth  $\text{BiVO}_4$  si on part de nitrate d'uranyle. Par contre, on obtient un mélange de  $\text{BiVO}_4$  et d'une phase inédite qui est un orthovanadate d'uranyle pentahydraté :  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que nous décrivons dans le chapitre suivant, si on part d'acétate d'uranyle.

Les mêmes essais réalisés dans des conditions beaucoup plus douces : (60°C sous la pression atmosphérique) conduisent exactement aux mêmes résultats : formation de  $\text{BiVO}_4$  si on part de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et formation d'un mélange  $\text{BiVO}_4 - (\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  si on part de  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En conclusion, à défaut d'isoler un uranyl-vanadate de bismuth, nous observons la possibilité de synthèse de  $\text{BiVO}_4$  dans des conditions extrêmement douces. De plus nous constatons la formation d'une phase nouvelle  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

## b) Essais de synthèse à l'état Solide

S'il existe un uranyl - vanadate de bismuth anhydre, la neutralité électrique doit être assurée exclusivement par les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et la formule pourrait être  $\text{Bi}^{3+}_{2/3}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ .

Des essais ont été effectués en partant du mélange stoechiométrique des oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_3$  (apporté sous forme de  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et  $\text{V}_2\text{O}_5$ , correspondant à la formule précédente.

A 500°C, il n'y a aucune réaction ; on trouve le mélange des trois oxydes, l'oxyde d'uranium étant sous la forme de  $\gamma\text{UO}_3$ .

Dès 600, les oxydes se combinent suivant la réaction :



Les phases formées : orthovanadate de bismuth, pyrovanadate d'uranyle et  $\text{U}_3\text{O}_8$  sont parfaitement identifiées par diffraction X.

En conclusion, par réaction à l'état solide il n'est pas possible non plus d'isoler un uranyl vanadate de bismuth.

## V . 2) Synthèse de $\text{BiVO}_4$ à basse température

Habituellement,  $\text{BiVO}_4$  est préparé par réaction à l'état solide, à partir du mélange stoechiométrique  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  porté à plus de 800°C pendant 16 heures (87).

Les expériences précédentes nous laissent entrevoir la possibilité d'effectuer la synthèse de  $\text{BiVO}_4$  dans des conditions beaucoup plus douces. L'observation n'est cependant pas nouvelle. Gottlieb (88) décrit cette voie de synthèse intéressante en partant de  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

Nous avons vérifié qu'à partir des mélanges stoechiométriques,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NaVO}_3$  et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{V}_2\text{O}_5$ , mis à réagir par voie hydrothermale à 180°C pendant 8 jours, il se forme du  $\text{BiVO}_4$  bien cristallisé dont le spectre est rigoureusement identique à celui du produit synthétisé par voie solide.

Les mêmes mélanges mis à réagir dans des conditions plus douces encore : milieu aqueux à 60°C, sous pression atmosphérique, avec agitation pendant deux semaines, conduisent également à la formation de  $\text{BiVO}_4$ . Le spectre X présente simplement des raies larges, caractéristiques de cristaux de petite taille.

Des mesures ont permis d'apprécier la distribution massique de ces cristaux en fonction de leur taille (fig.B.21). Il apparaît que 95% d'entre eux ont une taille inférieure à  $8\mu\text{m}$  et plus de 50% une taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ .

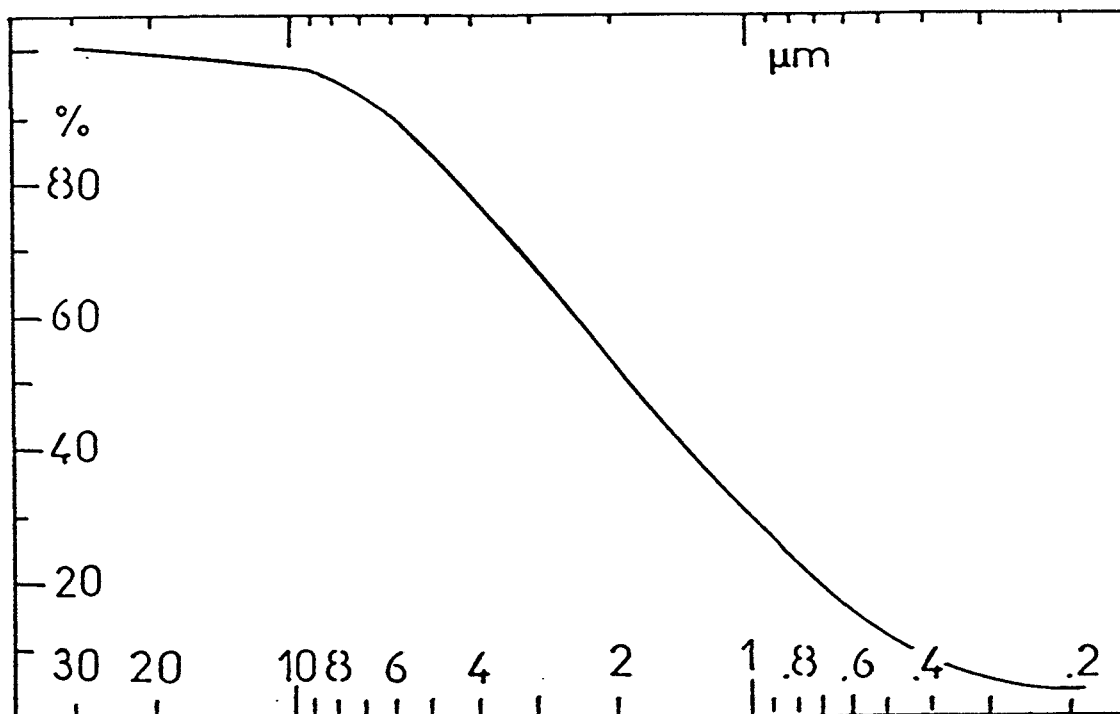


Figure B.21 : *Distribution massique des cristallites en fonction de leur taille*

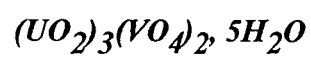
En travaillant toujours à  $60^{\circ}\text{C}$ , dans les conditions précédentes, à partir du mélange stoechiométrique des oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ , on prépare également  $\text{BiVO}_4$ , mais la réaction est plus lente et n'est pas quantitative en huit jours.

On n'observe par contre aucune réaction lorsqu'on opère dans les proportions correspondant à  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , composé précurseur des conducteurs anioniques BIMEVOX.

Des travaux sur ce sujet tendent à prouver qu'il est possible d'obtenir d'autres espèces que  $\text{BiVO}_4$  par cette voie, en modifiant notamment le pH du milieu (89).

*CHAPITRE C*

*L'ORTHOVANADATE D'URANYLE*



Lors des essais de synthèse d'une phase carnotite HUV en solution nous avons obtenu des monocristaux dont l'étude structurale par diffraction X a révélé la formule : il s'agit d'un orthovanadate d'uranyle hydraté  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$  inconnu à ce jour. La détermination de la formule de cette phase nous a ensuite permis de préciser les conditions de sa synthèse et d'étudier les différentes étapes de sa déshydratation.

Ce vanadate s'apparente à la famille des composés de formule générale  $(\text{UO}_2)_3(\text{XO}_4)_2,x\text{H}_2\text{O}$  dont les représentants connus sont :

X = P avec  $x = 0 ; 4 ; 6 ; 4,8 ; 8$  (90 - 94)

et X = As avec  $x = 4 ; 10-12$  (91)

## **I. MISE EN EVIDENCE DE $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$**

### **I.1. Obtention en solution à pression atmosphérique**

La phase HUV n'ayant pu être obtenue par réaction d'échange à partir de MUV (M = Na ou K), nous avons tenté sa préparation en milieu aqueux par interaction directe des oxydes  $\text{UO}_3,1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ , introduits dans le rapport U/V=1. Le mélange est maintenu 15 jours à 60°C, avec agitation, sous la pression atmosphérique. Le changement de coloration, qui passe de l'orangé à une teinte de plus en plus jaune après deux jours, indique qu'une réaction s'est produite.

Le cliché de diffraction X du produit obtenu après plusieurs lavages à l'eau puis évaporation à sec révèle l'existence d'une phase nouvelle dont on retrouve le spectre après traitement thermique à 600°C pendant 24 heures.

Cette simple observation prouve que nous n'avons pas synthétisé HUV, en effet, suite à l'étude de la décomposition thermique de  $\text{NH}_4\text{UV}$ , nous savons que HUV se dégrade irréversiblement en pyrovanadate d'uranyle :  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ , dès 470°C.

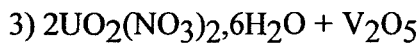
La formule du composé a été établie suite à la détermination structurale, réalisée sur monocristal. Celle-ci sera décrite au paragraphe II.

L'obtention de monocristaux décrite au paragraphe suivant nous permettra d'atteindre sans ambiguïté la maille. Le spectre de poudre de cette nouvelle phase peut alors être indexé et les paramètres de maille affinés. La maille est orthorhombique à base C centrée avec  $a = 17,978(2)$  ;  $b = 13,561(2)$  ;  $c = 7,163(1)$  Å.

Le spectre de poudre correspondant est rapporté au tableau 32.

## **I.2. Obtention par voie hydrothermale**

La synthèse de la carnotite HUV a également été envisagée en conditions hydrothermales. Différents mélanges ont été étudiés :



Dans chaque cas les mélanges contenant  $4.10^{-4}$  mole de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont introduits dans un tube de verre rempli au 2/3 d'eau et scellé. Les tubes sont ensuite maintenus à  $180^\circ\text{C}$  pendant 8 jours.

Les mélanges (1) et (2) donnent une poudre jaune dont le spectre de diffraction X est identique à celui du tableau 32 auquel s'ajoutent quelques réflexions faibles non identifiées.

L'essai (3) conduit à un mélange de cristaux jaunes et d'une poudre orangée. La poudre orangée diffracte mal et n'a pu être identifiée. Par contre le spectre de poudre des cristaux broyés correspond à celui du tableau 32. Nous avons entrepris la détermination de la structure de ces monocristaux.

Tableau 32 : Spectre de poudre de  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  :  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ )

G.S. Cmcmm ; a = 17,978(2) ; b = 13,561(2) ; c = 7,163(1) $\text{\AA}$

h k l	2 $\theta$ obs	2 $\theta$ cal	Iobs	h k l	2 $\theta$ obs	2 $\theta$ cal	Iobs
1 1 0	8,179	8,183	1	7 1 0	35,571	35,570	11
2 0 0	9,851	9,855	23	5 1 2	36,007	36,002	2
0 2 0	13,08	13,069	2	7 1 1	37,795	37,790	6
1 1 1	14,833	14,840	5	3 5 1	38,539	38,532	8
3 1 0	16,162	16,170	22	1 1 3	38,605	38,606	1
2 2 0	16,392	16,385	37	6 0 2	39,205	39,191	1
0 2 1	18,027	18,022	4	0 6 0	39,880	39,875	2
4 0 0	19,763	19,759	100	0 2 3	40,024	40,025	1
3 1 1	20,410	20,408	4	8 0 0	40,134	40,114	5
2 2 1	20,556	20,572	8	6 4 0		40,153	
1 3 1	23,804	23,780	4	3 1 3	41,229	41,230	1
0 0 2	24,869	24,864	4	2 2 3	41,316	41,317	1
5 1 0	25,619	25,633	26	0 6 1	41,890	41,900	1
1 1 2	26,210	26,210	<1	6 4 1	42,180	42,168	1
0 4 0	26,300	26,288	<1	8 2 0	42,378	42,359	2
2 0 2	26,798	26,797	9	7 3 1		42,386	
4 2 1	26,862	26,857	3	2 6 1	43,144	43,146	2
2 4 0	28,130	28,130	2	5 5 1	43,660	43,657	1
0 2 2	28,180	28,179	1	7 1 2	43,873	43,876	4
5 1 1	28,540	28,546	3	3 5 2	44,544	44,534	1
0 4 1	29,136	29,140	9	4 6 0	44,858	44,873	2
3 1 2	29,799	29,798	3	4 2 3	45,007	45,009	1
6 0 0		29,816		3 3 3	45,529	45,539	2
2 2 2	29,918	29,913	2	9 1 0	45,889	45,904	12
2 4 1	30,824	30,825	11	5 1 3	46,106	46,108	1
4 0 2	31,952	31,949	2	0 4 3	46,503	46,505	2
6 2 0	32,669	32,670	8	4 6 1	46,720	46,722	1
4 4 0	33,086	33,092	1	2 4 3	47,644	47,654	3
4 2 2	34,657	34,644	1	8 4 0	48,586	48,588	1
6 2 1	35,062	35,050	1	2 6 2	48,683	48,685	<1
4 4 1	35,448	35,447	4	7 5 1	50,561	50,555	4



## II. DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

La détermination de la structure de cette nouvelle phase a été réalisée ab initio, sans la connaissance préalable de la formule. Nous étions en effet persuadés d'être en présence d'une phase de rapport U/V égal à 1 mais de structure différente de celle de la Carnotite.

### II.1. Détermination de la maille

Les monocristaux ont la forme de parallélépipèdes. L'étude photographique de l'un d'eux par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg indique une symétrie orthorhombique avec des paramètres de maille voisins de :

$$a = 18,00\text{Å} ; b = 13,60\text{Å} ; c = 7,15\text{Å} \text{ (axe de rotation).}$$

L'absence des réflexions hkl avec  $h+k=2n+1$  indique un réseau orthorhombique C. De plus, les réflexions h0l n'existent que si l est pair (h est également pair mais il s'agit d'une sous condition du réseau C), ceci indique la présence d'un miroir avec glissement c perpendiculaire à l'axe b de la maille. Les groupes spatiaux possibles sont donc  $\text{Cmc}2_1$  (n°36) et  $\text{Cmcm}$  (n° 63).

Comme nous l'avons déjà signalé, la connaissance de ces paramètres approximatifs nous a permis d'indexer sans difficulté le spectre de poudre et d'affiner les paramètres de maille aux valeurs  $a = 17,978(2) ; b = 13,561(2) ; c = 7,163(1) \text{ Å}$ .

La géométrie du cristal est simple à définir ; il est limité par les paires de faces {100}, {010} et {001} équidistantes de 12, 64 et 212  $\mu\text{m}$  respectivement.

### II.2. Collecte des intensités

Celle-ci est effectuée au moyen du diffractomètre automatique Philips PW1100. La recherche de 25 réflexions conduit à une maille qui, après réduction de Dirichlet, est tout à fait conforme à la maille déduite de l'étude photographique et du spectre de poudre.

L'exploitation d'une demi sphère limitée par  $2^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$ , soit  $-25 \leq h \leq 25$  ;  $-19 \leq k \leq 19$  ;  $0 \leq l \leq 10$  permet de collecter 5455 intensités dont 3444 sont supérieures à trois fois l'écart type et sont considérées comme significatives. Les paramètres de la collecte des intensités sont rassemblés dans le tableau 33.

La moyenne des intensités équivalentes est réalisée dans le groupe de Laüe mmm. Il subsiste alors 1020 réflexions indépendantes. Le facteur de reliabilité interne ( $R_{int}$ ) vaut 0,0816.

La structure a été déterminée dans le groupe spatial centrosymétrique : Cmc<sub>m</sub>.

L'interprétation de la fonction de Patterson permet de localiser un atome d'uranium en site 8g (0,22 ; 0,06 ; 1/4). Après affinement des coordonnées atomiques de cet atome d'uranium affecté d'un coefficient d'agitation thermique isotrope, les facteurs R et  $R_w$  valent respectivement 0,314 et 0,317.

La synthèse de Fourier différence présente un maximum en 8f (0 ; 0,75 ; 0,12). L'affinement des coordonnées correspondantes en occupant ce site par un atome de vanadium V1 conduit à  $R = 0,219$  et  $R_w = 0,268$  mais avec un facteur B isotrope négatif égal à  $-0,27 \text{ \AA}^2$ .

Une nouvelle synthèse de Fourier donne un maximum en site 8g (0,80 ; 0,82 ; 1/4). Si l'on considère cette position occupée par un atome de vanadium V2, l'affinement converge jusque  $R = 0,164$  et  $R_w = 0,219$  avec  $B(U) = 1,06 \text{ \AA}^2$ ,  $B(V1) = -0,39 \text{ \AA}^2$  et  $B(V2) = 1,18 \text{ \AA}^2$ .

La synthèse de Fourier différence suivante révèle un maximum en site 8f (0 ; 0,75 ; 0,12), site déjà occupé par l'atome V1. Ce résultat, associé à la valeur du facteur de température négatif pour ce site, nous a incité à l'occuper à moitié par un second atome d'uranium U2 ; l'affinement conduit alors à  $R = 0,14$  et  $R_w = 0,20$  avec  $B(U1) = 0,78 \text{ \AA}^2$ ,  $B(U2) = 2,14 \text{ \AA}^2$  et  $B(V) = 0,72 \text{ \AA}^2$ .

Nous retenons l'hypothèse suivante :

atome U1 en 8g : (0,22 ; 0,06 ; 1/4)

atome U2 en 8f : (0 ; 0,75 ; 0,12), site à demi rempli

atome V en 8g : (0,80 ; 0,82 ; 1/4).

Deux nouvelles synthèses de Fourier différence permettent de localiser :

1) 48 atomes d'oxygène à des distances convenables des atomes d'uranium U(1) et de vanadium.

2) puis 16 atomes d'oxygène proches de l'atome U(2), les positions correspondantes devraient être occupées à moitié.

La formule brute à cette étape de la détermination structurale, est donc  $U_3V_2O_{14}$  avec  $Z = 4$  unités formulaires par maille.

Des corrections d'absorption sont alors réalisées en calculant le coefficient d'absorption pour cette formule. Après correction, le facteur  $R_{int}$  vaut 0,058. Les résultats de l'affinement donnent  $R = 0,101$  ;  $R_w = 0,115$  ;  $B(U1) = 1,18$  ;  $B(U2) = 2,78$  ;  $B(V) = 1,21 \text{Å}^2$ .

Une nouvelle synthèse de Fourier différence révèle de nouveaux maxima correspondant à 40 positions, occupées à moitié par des atomes d'oxygène ; elles conduisent à un hydrate à 5  $H_2O$ . Ce résultat sera confirmé lors de l'étude de la déshydratation de cette phase qui a évidemment été effectuée à cette étape de la détermination structurale, mais qui, pour des raisons de clarté sera exposée ultérieurement.

Finalement la formule  $U_3V_2O_{14,5}H_2O$  est obtenue. Les facteurs de reliabilité finals valent  $R = 0,046$  et  $R_w = 0,055$  en affectant les atomes d'uranium et de vanadium d'une agitation thermique anisotrope et tous les atomes d'oxygène d'une agitation thermique isotrope.

Il faut remarquer que le site 8f, occupé à moitié par l'uranium U(2), correspond à des positions reliées deux à deux par le miroir m perpendiculaire à c. L'occupation de l'une de ces positions (totalement) conduirait au groupe spatial  $Cmc2_1$ . Nous avons donc envisagé l'affinement de la structure dans ce groupe spatial, malheureusement les résultats n'ont pas été concluants : l'occupation d'une position U(2) se traduit systématiquement par l'apparition de la position symétrique par rapport au miroir perpendiculaire à c sur la synthèse de Fourier différence suivante.

Les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotropes (oxygène) ou isotropes équivalents (atomes métalliques) sont rassemblés dans le tableau 34. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes (U(1), U(2) et V) sont donnés dans le tableau 35.

Tableau 33 : Paramètres de collecte des intensités et données  
cristallographiques de  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**Données cristallographiques :**

Système	orthorhombique
Groupe d'espace	Cmcm
Paramètres	a = 17,978(2)Å b = 13,561(2)Å c = 7,163(1)Å
Volume	1746,3Å <sup>3</sup>
Z	4
Masse volumique théorique	4,3g/cm <sup>3</sup>

**Collecte des intensités :**

Diffractomètre	Philips PW 1100
MoK $\alpha$	0,7107Å
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\Theta$
Largeur de balayage (°)	1,2
Domaine angulaire $\Theta$ exploré (°)	2 - 30
Réflexions de référence	00 $\bar{2}$ , 202, $\bar{2}\bar{4}1$
Nombre de réflexions mesurées	5455
Nombre de réflexions I > 3 $\sigma$ (I)	3444
Nombre de réflexions indépendantes	1020
Coefficient d'absorption $\mu(\text{cm}^{-1})$	277
Faces du cristal et distance (cm)	1 0 0 0,0006
à un centre arbitraire	$\bar{1}$ 0 0 0,0006 0 1 0 0,0032 0 $\bar{1}$ 0 0,0032 0 0 1 0,0106 0 0 $\bar{1}$ 0,0106
Facteur de transmission	0,04 - 0,56
R <sub>int</sub>	0,058
R	0,046
R $\omega$ ( $\omega = 1$ )	0,055

Tableau 34 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique  
isotrope (oxygènes) et isotrope équivalent (U,V)

atomes	site	taux d'occ.	x	y	z	B ou Beq (Å <sup>2</sup> )
U(1)	8g	1	0,2240(4)	0,0628(6)	1/4	1,25(1)
U(2)	8f	1/2	0	0,755(2)	0,382(3)	2,79(5)
V	8g	1	0,792(2)	0,825(2)	1/4	1,36(7)
O(1)	8g	1	0,126(1)	0,064(1)	1/4	2,3(3)
O(2)	8g	1	0,322(1)	0,057(2)	1/4	4,2(4)
O(3)	8g	1	0,227(1)	0,233(1)	1/4	1,8(2)
O(4)	16h	1	0,222(1)	0,092(1)	0,573(2)	3,1(2)
O(5)	8g	1	0,124(2)	0,779(2)	1/4	5,9(6)
O(6)	8f	1/2	0	0,850(5)	0,459(9)	7(1)
O(7)	8f	1/2	0	0,651(4)	0,196(8)	7(1)
H <sub>2</sub> O(1)	16h	1/2	-0,083(3)	0,709(4)	-0,135(7)	9(1)
H <sub>2</sub> O(2)	16h	1/2	-0,081(2)	0,606(3)	-0,067(7)	7(1)
H <sub>2</sub> O(3)	8f	1/2	0	0,946(8)	0,144(14)	15(3)

Tableau 35 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^5$ ) du (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O

atomes	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
U(1)	153(2)	87(2)	544(11)	-10(2)	0	0
U(2)	119(5)	454(13)	1693(47)	0	0	-115(20)
V	146(10)	88(14)	747(62)	-19(9)	0	0

### **II.3. Description de la structure**

les principales distances interatomiques et angles significatifs sont rassemblés dans le tableau 36.

Contrairement à ce qui a été observé précédemment sur tous les uranyl- vanadates étudiés, nous constatons que le vanadium possède un environnement tétraédrique. Les tétraèdres  $\text{VO}_4$  ne sont pas reliés entre eux et on peut considérer qu'il s'agit d'ions vanadates  $\text{VO}_4^{3-}$ .

L'environnement de l'atome U(1) est tout à fait classique. Il s'agit d'une bipyramide à base pentagonale :  $\text{UO}_7$  avec deux liaisons axiales (U(1)-O(1), U(1)-O(2)) presque symétriques par rapport à U(1) et courtes ( $\approx 1,77\text{\AA}$ ), correspondant à l'ion linéaire uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . Cet ion uranyle est situé dans le miroir m perpendiculaire à c et est pratiquement parallèle à l'axe a.

La projection dans le plan (100) (fig.C.1) permet par conséquent de bien visualiser l'environnement pentagonal constitué par les atomes d'oxygène du plan équatorial. Ces atomes d'oxygène appartiennent à quatre tétraèdres  $\text{VO}_4$ . Ils sont situés à des distances plus grandes que les atomes axiaux, comprises entre 2,31 et 2,45 Å.

Tableau 36 : Principales distances(Å) et angles(°) dans (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O

Environnement de U(1)			
U(1)-O(1)	1,77(2)	O(1)-U(1)-O(2)	178(15)
U(1)-O(2)	1,77(2)	O(1)-U(1)-O(3)	91(2)
U(1)-O(3)	2,31(2)	O(1)-U(1)-O(4)	89(1)
U(1)-O(4)	2,35(1)	O(1)-U(1)-O(4) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	90(1)
U(1)-O(4) <sup>ii</sup> <sub>001</sub>	2,45(1)	O(1)-U(1)-O(4) <sup>iii</sup>	89(1)
U(1)-O(4) <sup>iii</sup>	2,35(1)	O(1)-U(1)-O(4) <sup>iv</sup> <sub>00T</sub>	90(1)
U(1)-O(4) <sup>iv</sup> <sub>00T</sub>	2,45(1)		
		O(2)-U(1)-O(3)	91(2)
		O(2)-U(1)-O(4)	91(1)
		O(2)-U(1)-O(4) <sup>ii</sup>	89(1)
		O(2)-U(1)-O(4) <sup>iii</sup>	91(1)
		O(2)-U(1)-O(4) <sup>iv</sup> <sub>001</sub>	89(1)
Environnement de U(2)			
U(2)-O(6)	1,40(7)	O(6)-U(2)-O(7) <sup>iii</sup>	178(32)
U(2)-O(7) <sup>iii</sup>	1,52(6)	O(6)-U(2)-O(6) <sup>iii</sup>	86(6)
U(2)-O(6) <sup>iii</sup>	2,76(7)	O(6)-U(2)-O(5)	92(2)
U(2)-O(5)	2,44(2)	O(6)-U(2)-O(5) <sup>vi</sup>	92(2)
U(2)-O(5) <sup>vi</sup>	2,44(2)	O(6)-U(2)-H <sub>2</sub> O(1) <sup>iii</sup>	87(4)
U(2)-H <sub>2</sub> O(1) <sup>iii</sup>	2,44(5)	O(6)-U(2)-H <sub>2</sub> O(1) <sup>viii</sup>	87(4)
U(2)-H <sub>2</sub> O(2) <sup>viii</sup>	2,44(5)		
		O(7) <sup>iii</sup> -U(2)-O(6) <sup>iii</sup>	96(5)
		O(7) <sup>iii</sup> -U(2)-O(5)	89(2)
		O(7) <sup>iii</sup> -U(2)-O(5) <sup>vi</sup>	89(2)
		O(7) <sup>iii</sup> -U(2)-H <sub>2</sub> O(1) <sup>iii</sup>	92(5)
		O(7) <sup>iii</sup> -U(2)-H <sub>2</sub> O(1) <sup>viii</sup>	92(5)
Environnement de V			
V-O(3)	1,70(1)	O(3) <sup>ix</sup> -V-O(4) <sup>v</sup> <sub>111</sub>	113(1)
V-O(4)	1,71(1)	O(3) <sup>ix</sup> -V-O(4) <sup>vii</sup> <sub>111</sub>	113(1)
V-O(4)	1,71(1)	O(3) <sup>ix</sup> -V-O(5) <sup>vi</sup> <sub>100</sub>	110(2)
V-O(5)	1,64(1)	O(4) <sup>v</sup> <sub>111</sub> -V-O(4) <sup>vii</sup> <sub>11T</sub>	96(1)
moyenne	1,69	O(4) <sup>v</sup> <sub>111</sub> -V-O(5) <sup>vi</sup> <sub>100</sub>	112(2)
		O(4) <sup>vii</sup> <sub>11T</sub> -V-O(5) <sup>vi</sup> <sub>100</sub>	112(2)

O(n)<sup>x</sup><sub>pqr</sub> : représente l'atome O(n) avec la symétrie x et la translation pa + qb + rc

Cartes de symétries : i : x, y, z ; ii : x,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  ; iii : x, y, 1/2-z ; iv : x,  $\bar{y}$ , 1/2 + z ;

v :  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  ; vi :  $\bar{x}$ , y, z ; vii :  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ , 1/2+z ; viii :  $\bar{x}$ , y, 1/2-z

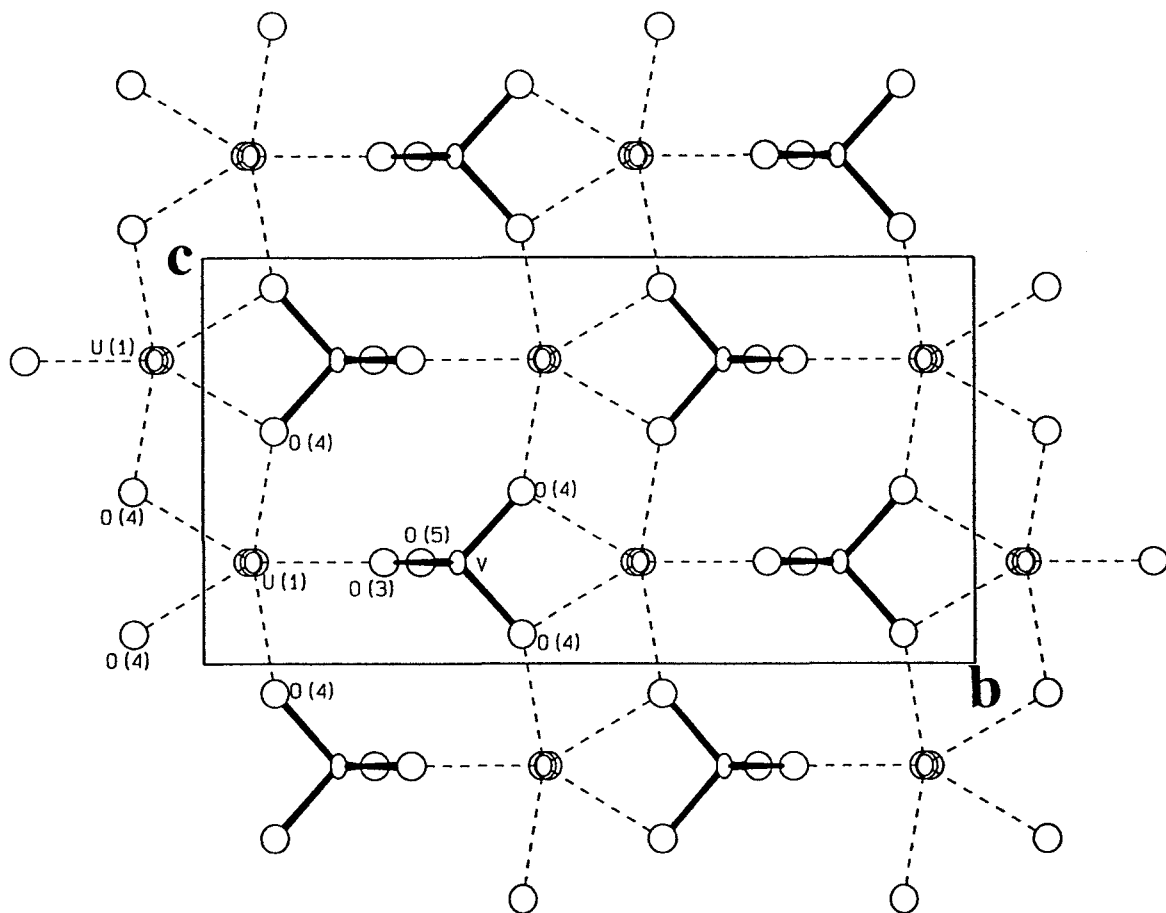


Figure C.1 : Projection de la structure de  $(UO_2)_3(VO_4)_2,5H_2O$  dans le plan (100)

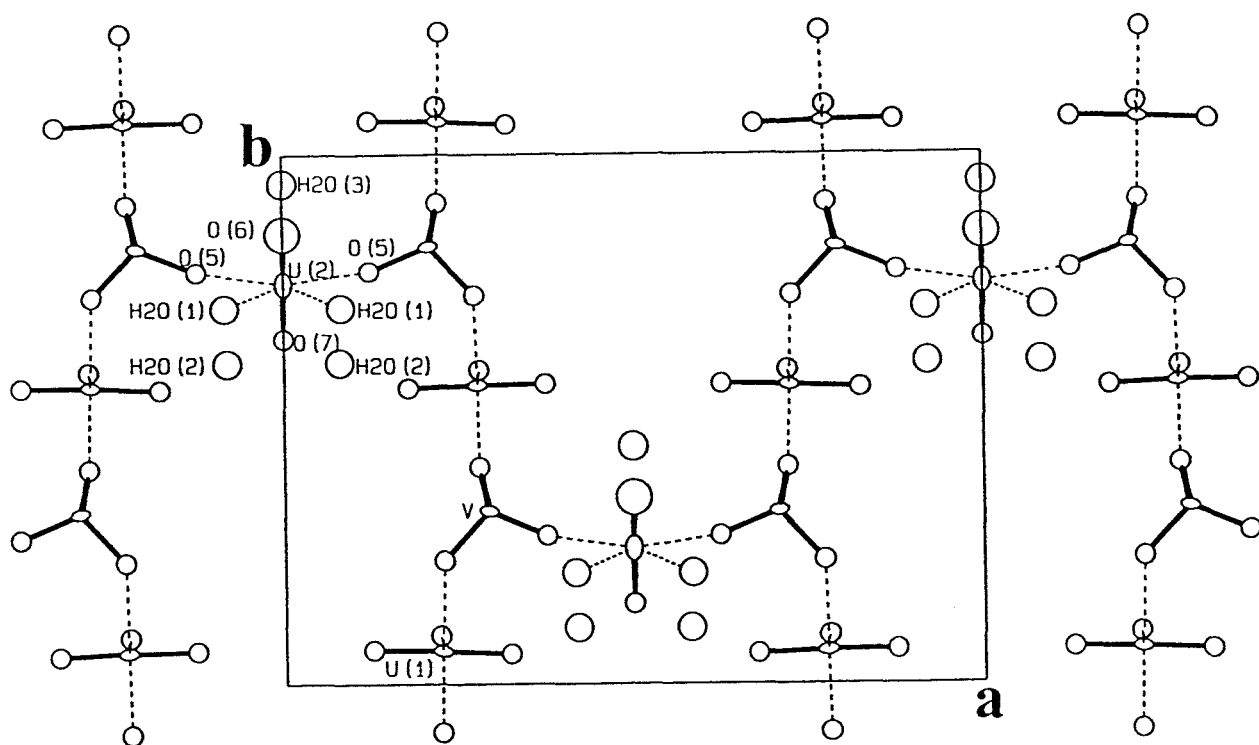
Les bipyramides à base pentagonale  $UO_7$  s'associent entre elles par une arête du pentagone équatorial pour former des chaînes  $(UO_5)_\infty$  parallèles à l'axe  $c$ . Ces chaînes sont reliées entre elles par les tétraèdres  $VO_4$  pour constituer des feuillets  $[UO_2(VO_4)]_n^{n-}$  parallèles au plan (100) (figure (C.1)). Ces feuillets sont situés à des cotes moyennes  $x = 0,25$  et  $x = 0,75$ .

La trace de ces feuillets est visualisée sur la figure (C.2) qui représente une projection de la structure dans le plan (001). Par souci de clarté, seuls les motifs contenus dans l'intervalle  $0 < z < 0,50$  ont été représentés.

La liaison entre les feuillets est assurée par les ions uranyles  $[U(2)O(6)O(7)]^{2+}$  situés dans des plans parallèles aux feuillets en  $x = 0$  et  $x = 0,50$ .

Les distances  $U(2)-O(6)$  et  $U(2)-O(7)$  dans cet ion uranyle sont particulièrement courtes (1,40 et 1,52Å), cependant l'angle des liaisons est voisin de  $180^\circ$ . Il faut sans doute imputer ces valeurs faibles des distances U-O au désordre affectant les atomes  $U(2)$ ,  $O(6)$  et  $O(7)$  qui entraîne une imprécision sur les distances

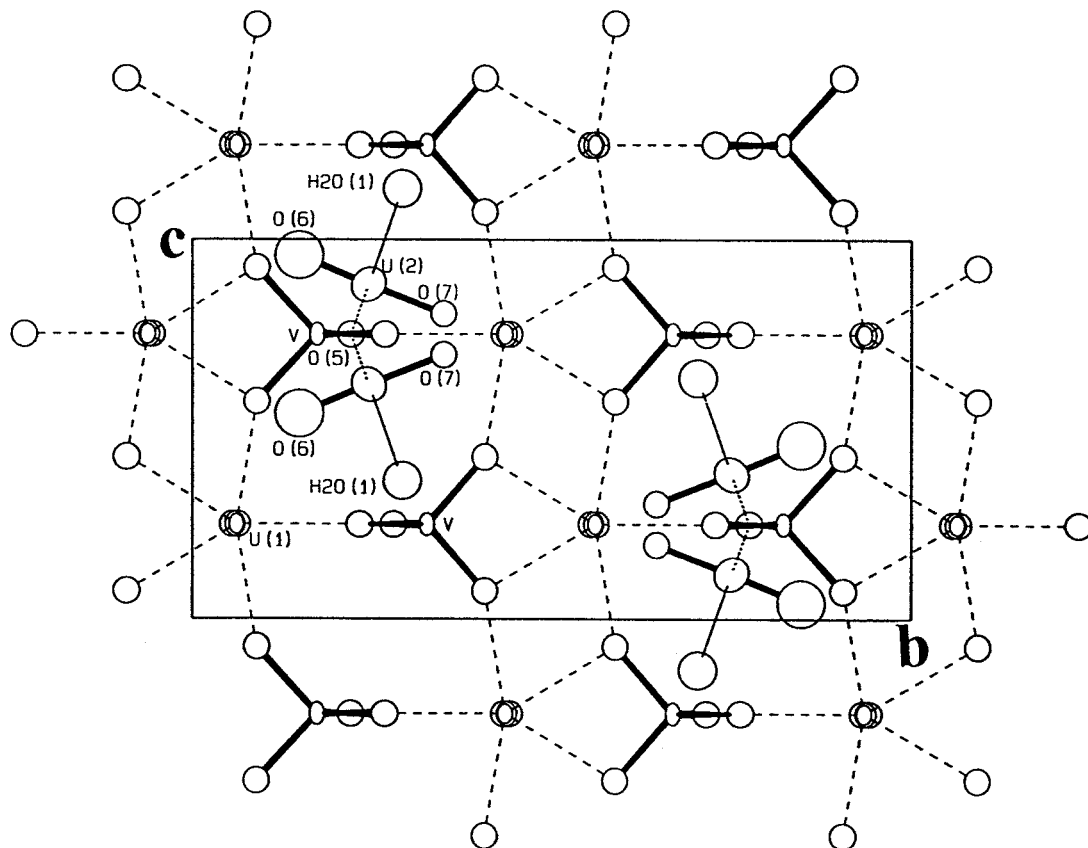




**Figure C.2 : Projection de la structure de  $(UO_2)_3(VO_4)_2,5H_2O$  suivant  $[001]$**

L'ion  $U(2)O_2^{2+}$  est réparti statistiquement sur deux positions symétriques par rapport au plan (001) (fig. C.3). L'environnement équatorial de cet ion uranyle est relativement mal défini. Les angles  $O(6)-U(2)-O(5)$  et  $O(6)-U(2)-H_2O(1)$  sont proches de  $90^\circ$ . Les angles  $O(5)-U(2)-H_2O(1)$  et  $H_2O(1)-U(2)-H_2O(2)$  valent tous deux  $76^\circ$ . Ces atomes d'oxygène ( $O(6)$  et  $H_2O(1)$ ) et leurs symétriques par rapport au plan (100) occupent donc approximativement 4 sommets d'un pentagone perpendiculaire à l'ion  $U(2)O_2^{2+}$ . Le cinquième sommet est cependant mal défini. La position correspondante est pratiquement occupée par l'atome  $O(6)$  de l'ion  $U(2)O_2^{2+}$  symétrique par rapport à (001). Cependant se pose alors le problème du taux d'occupation du site correspondant qui devrait être de 100%. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau  $H_2O(3)$  sont à une distance convenable des atomes  $U(2)$ , soit  $2,60\text{\AA}$  mais ne sont pas situés dans le plan équatorial. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau  $H_2O(2)$  sont un peu éloignés de  $U(2)$  :  $(U(2)-OH_2(2)) = 2,94\text{\AA}$ .

Au total il y a un groupement uranyle  $O(6)-U(2)-O(7)$  et 5 molécules d'eau situés dans l'espace interfeuillet assurant la liaison entre deux groupements  $[UO_2(VO_4)]^-$ .



**Figure C.3 : Projection des ions  $U(2)O_2^{2+}$  dans le plan des feuillets**

Le composé isolé est donc un orthovanadate d'uranyle  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ . Comme nous l'avons signalé dans l'introduction de ce chapitre, il appartient à la famille des composés  $(UO_2)_3(XO_4)_2 \cdot xH_2O$ , ( $X = P, V, As$ ). Les seules informations structurales concernant cette famille sont les paramètres de la maille de  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4.8H_2O$  qui est orthorhombique C (93) :  $a = 16,91(3)$ ,  $b = 13,11(1)$ ,  $c = 6,98 \text{ \AA}$ . Au vu de ces paramètres, on peut espérer une isotypie entre ce phosphate (et peut être les autres membres de cette famille) et le vanadate faisant l'objet de notre étude.

Il est intéressant de comparer la structure de l'orthovanadate d'uranyle à celle de HUP et de ses dérivés MUP. Dans les phases MUP, les ions uranyles et phosphates forment des feuillets de formule  $[UO_2PO_4]_n^{n-}$  (18,20,95) ; les ions  $M^+$  et les molécules d'eau sont placés entre ces feuillets (fig.C.4). Les feuillets  $[UO_2PO_4]_n^{n-}$  et  $[UO_2VO_4]_n^{n-}$  sont semblables, dans les deux cas un ion  $UO_2^{2+}$  est relié à quatre groupements tétraédriques  $XO_4^{3-}$  ( $X = P, V$ ) ; dans le cas du phosphate un atome d'oxygène de chaque tétraèdre  $PO_4^{3-}$  participe à la coordination de l'ion  $UO_2^{2+}$  (fig.C.5) ce qui conduit à une coordination octaédrique de l'atome d'uranium ;

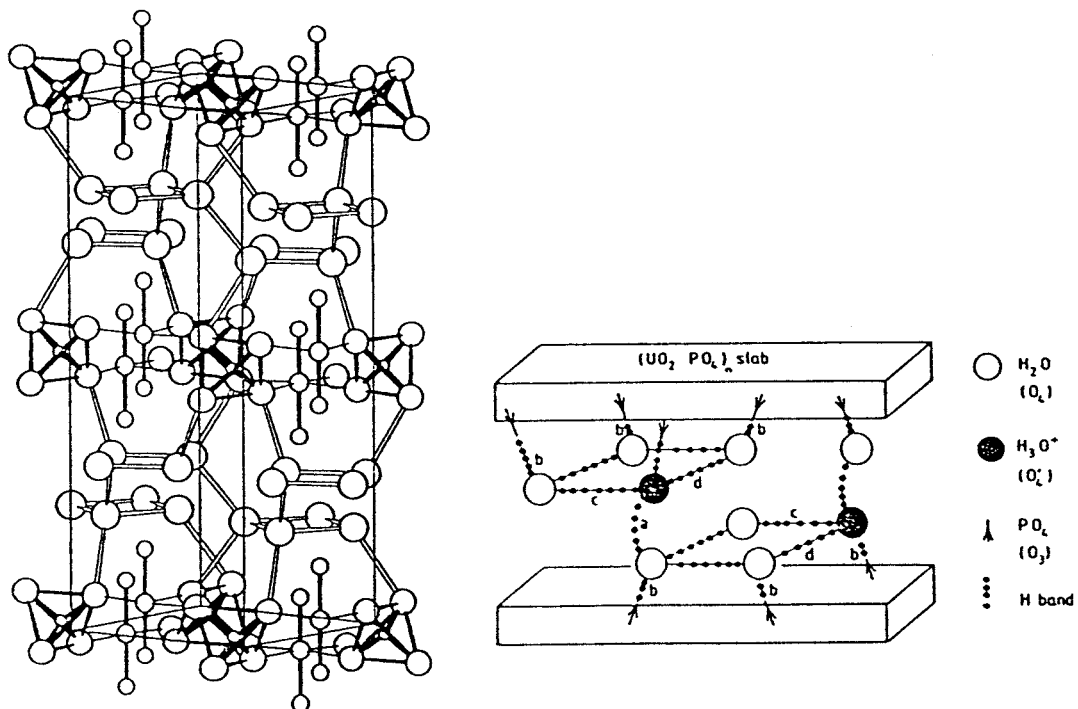


Figure C.4 : Structure de HUP : empilement des feuillets et des ions  $H_3O^+$

par contre, dans le cas du vanadate étudié pour trois ions  $VO_4^{3-}$  un seul oxygène participe à la coordination de l'ion  $U(1)O_2^{2+}$  alors que pour le quatrième deux atomes d'oxygène y participent. Les ions  $U(2)O_2^{2+}$  et les molécules d'eau sont situées dans l'espace interfeuillelet ; l'ion  $U(2)O_2^{2+}$  étant distribué sur deux positions ; on peut donc parler d'uranyl vanadate d'uranyle et formuler le composé  $(UO_2)^{2+}_{0.5} [UO_2VO_4]^{n-}_{0.5} \cdot 2.5H_2O$

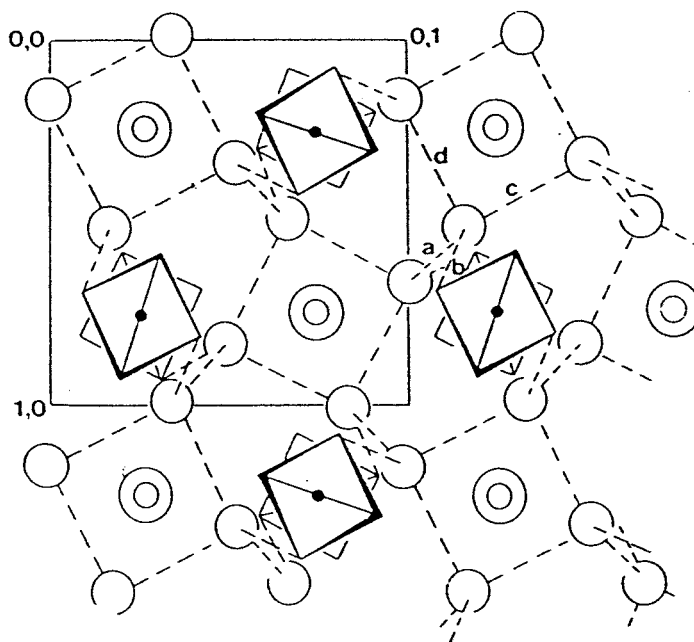


Figure C.5 : Les feuillets  $[UO_2PO_4]^{n-}$  dans HUP

Connaissant la formule de cet orthovanadate, nous avons envisagé sa préparation à partir des mélanges correspondant à la stoechiométrie  $U/V = 3/2$ .

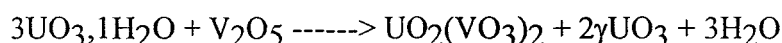
### III. SYNTHÈSE DE $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$

#### III.1. Synthèse par voie solide

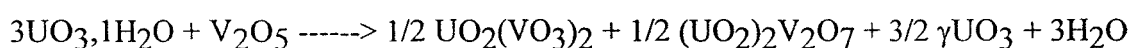
L'espèce anhydre  $(UO_2)_3(VO_4)_2$  obtenue par chauffage de  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  est stable jusque  $800^\circ C$  (température de fusion). Elle se réhydrate immédiatement sous air à température ambiante. Nous avons donc envisagé la synthèse directe de l'orthovanadate d'uranyle par réaction à l'état solide.

Les essais sont effectués à partir de mélanges  $UO_3 \cdot H_2O$  et  $V_2O_5$  dans le rapport  $U/V = 3/2$ .

Au dessous de  $500^\circ C$ , il n'y a pas de réaction. A  $550^\circ C$  il y a formation de métavanadate d'uranyle  $UO_2(VO_3)_2$  désigné parfois  $UV_2O_8$ . L'oxyde d'uranium en excès est sous la forme de  $\gamma UO_3$ , la réaction peut s'écrire :



Entre  $550$  et  $600^\circ C$ , il y a présence d'un mélange de métavanadate d'uranyle, de pyrovanadate d'uranyle  $(UO_2)_2V_2O_7$  et de  $\gamma UO_3$ . La réaction est :



Entre  $700$  et  $750^\circ C$ , le métavanadate disparaît totalement et seul subsiste le pyrovanadate d'uranyle avec l'excès d'oxyde d'uranium qui est maintenant sous forme de  $U_3O_8$ . La réaction globale est :



Ces résultats sont en accord avec ceux de Bobo (38) relatifs à l'étude du diagramme binaire  $\text{UO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ . Pour le rapport  $\text{U/V} = 3/2$  l'auteur n'a pas observé autre chose que du méta et/ou du pyrovanadate d'uranyle, accompagné d'oxyde d'uranium.

Nous confirmons donc l'impossibilité d'obtenir l'orthovanadate d'uranyle par réaction à l'état solide, tout au moins à partir des oxydes. Notre étude a été limitée à  $750^\circ\text{C}$  car l'orthovanadate d'uranyle fond à  $800^\circ\text{C}$ .

### **III.2. Synthèse en solution**

Le vanadium est toujours apporté sous forme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  tandis que l'uranium est introduit sous forme d'oxyde :  $\text{UO}_3,1\text{H}_2\text{O}$  ou de sels d'uranyle : acétate  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2,2\text{H}_2\text{O}$  et nitrate :  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$ . La synthèse est effectuée à partir de compositions  $\text{U/V} = 3/2$ .

Les mélanges sont mis à réagir pendant 15 jours dans de l'eau agitée en permanence, maintenue à  $60^\circ\text{C}$  sous la pression atmosphérique.

Dans tous les cas, le produit obtenu après plusieurs lavages puis séchages, présente un spectre X identique à celui des monocristaux de  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$  avec cependant des raies larges caractéristiques d'un mauvais état de cristallisation.

En effectuant les synthèses par voie hydrothermale à  $180^\circ\text{C}$ , on obtient également dans tous les cas l'orthovanadate d'uranyle, mais il est bien cristallisé et le cliché X permet d'affirmer que la phase est parfaitement pure.

#### IV. STABILITE ET HYDRATES

Avant de réaliser les analyses thermiques, nous avons maintenu le produit sous courant d'hélium, à température ambiante, pendant une heure, afin d'éliminer les molécules d'eau éventuellement adsorbées.

La courbe ATG (fig. C.6) réalisée avec un programme de chauffe de 0,3°C/mn sur une masse de 15,22mg montre que la perte totale d'eau représente 8% de la masse initiale. Cette valeur correspond à la perte de 5 molécules d'eau.

La courbe montre que la déshydratation se fait en quatre étapes, selon le processus :

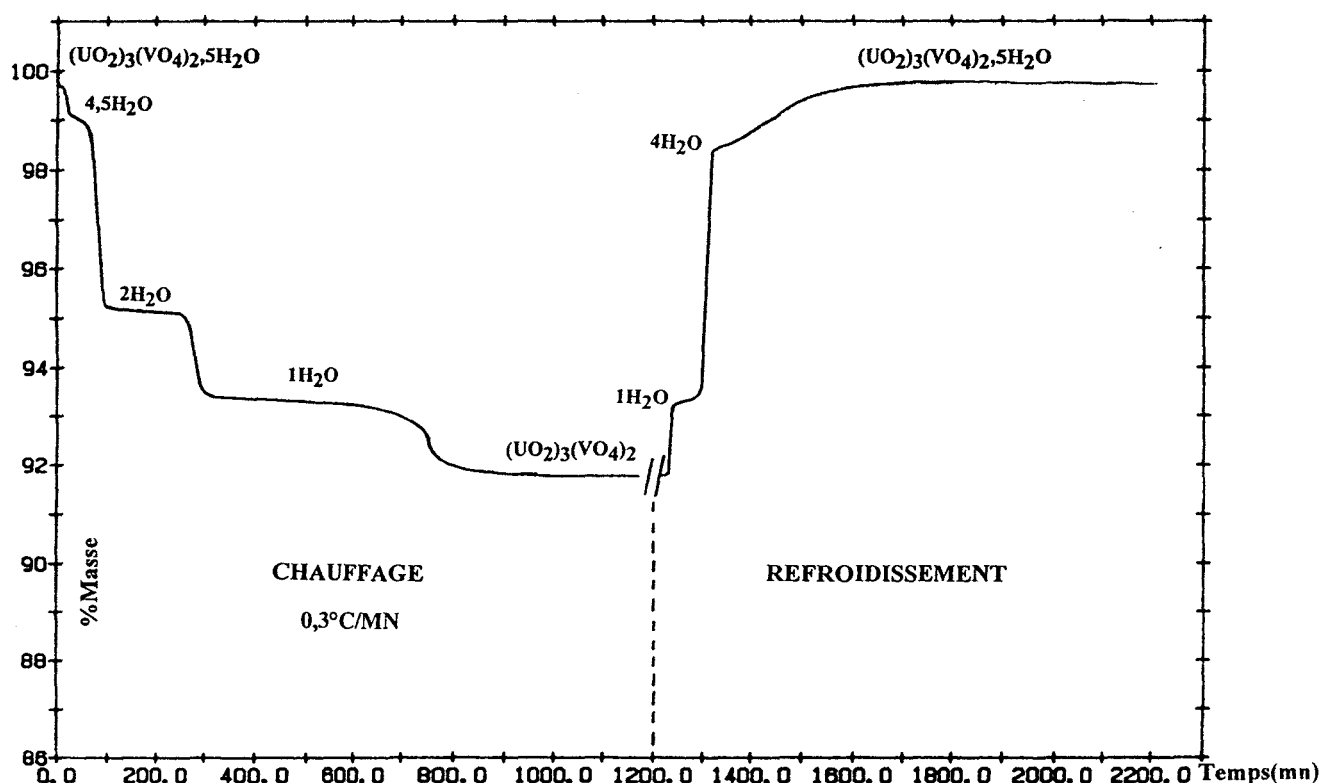
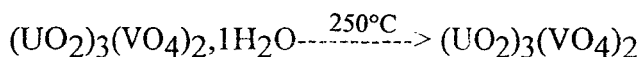
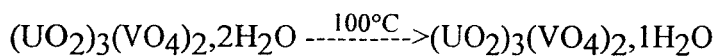
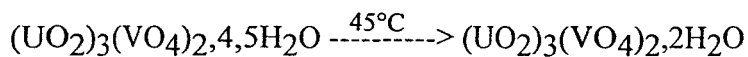
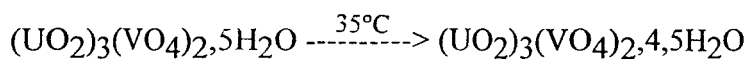


Figure C.6 : Courbe ATG de  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

En maintenant l'enregistrement après arrêt du four, on visualise la réhydratation de l'espèce anhydre  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2$ . La réaction est quantitative en l'espace de quelques heures.

Il y a d'abord formation du monohydrate. Le dihydrate n'apparaît pas. Un ralentissement considérable dans la cinétique de réhydratation témoigne de l'existence d'un hydrate à  $4\text{H}_2\text{O}$  lequel fixe lentement une dernière molécule d'eau. Cet hydrate à  $4\text{H}_2\text{O}$  n'est pas mis en évidence lors de la déshydratation.

Le spectre de DXHT enregistré entre 27 et  $515^\circ\text{C}$  avec un programme de chauffe de  $0,2^\circ\text{C}/\text{mn}$  confirme les résultats de l'ATG et permet de visualiser (fig. C.7) le spectre de l'hydrate stable à température ambiante :  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$  ainsi que celui des hydrates à  $4,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{H}_2\text{O}$  et de l'espèce anhydre  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2$ .

Le passage de l'hydrate à  $5\text{H}_2\text{O}$  à l'hydrate à 4.5 est peu perceptible sur le spectre. Il se traduit par un "glissement" de certaines raies ainsi que par la disparition et l'apparition de quelques raies faibles ; il pourrait correspondre au départ de la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}(3)$ .

L'enregistrement du spectre après arrêt du chauffage confirme la réhydratation à température ambiante, sous air, en  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$  après passage par l'intermédiaire du monohydrate dont le temps d'existence est court.

La courbe de DSC (fig. C.8), tracée avec un programme de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$  entre 27 et  $560^\circ\text{C}$ , confirme les observations précédentes et montre la présence de quatre pics endothermiques correspondant aux quatre étapes du processus de déshydratation de  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$ .

Cette étude devra se poursuivre par la détermination des structures des phosphates et arsénates d'uranyle sur monocristaux si ceux-ci peuvent être obtenus. La résolution des structures à "haute température" sur poudre est en cours de mise au point au laboratoire, il sera évidemment intéressant d'entreprendre l'étude des espèces hydratées intermédiaires et des espèces anhydres.

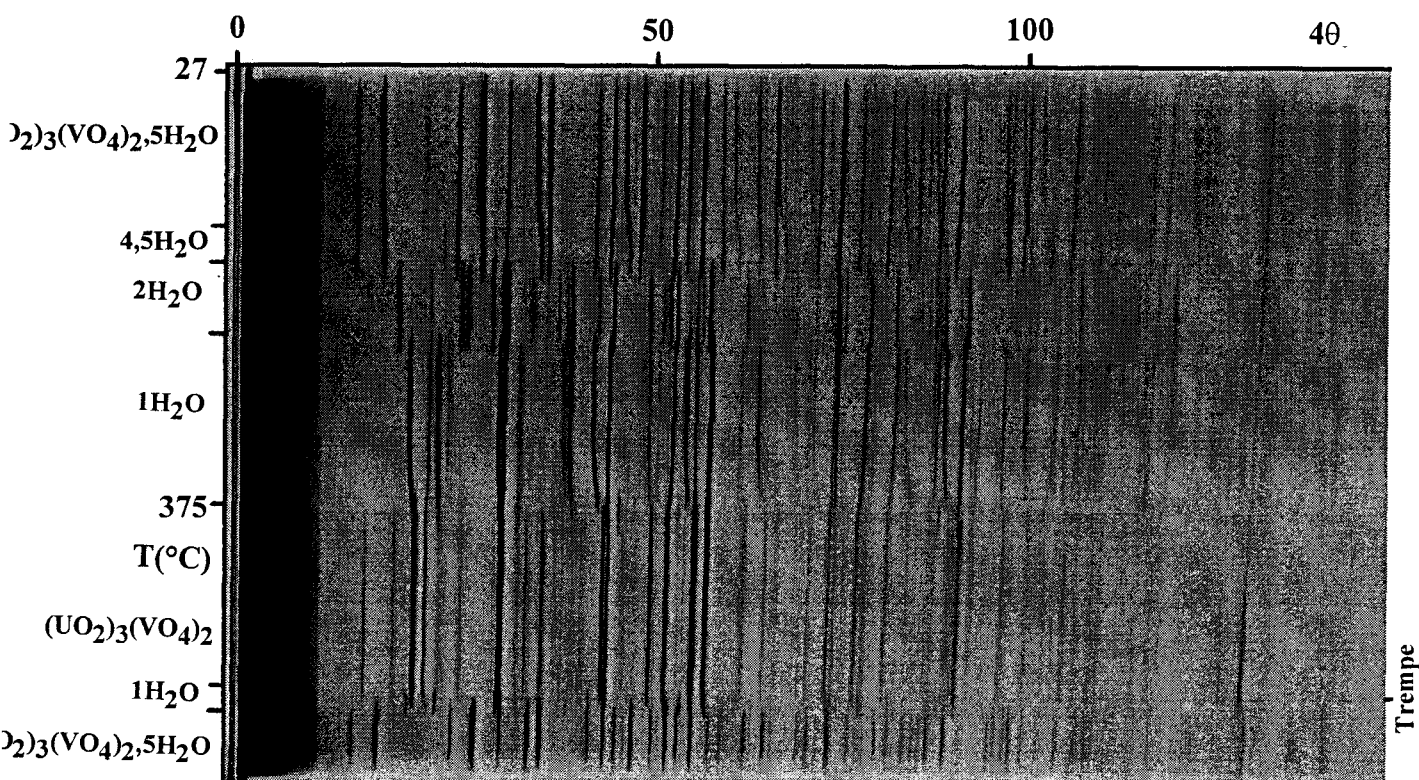


Figure C.7 : Cliché DXHT de  $(UO_2)_3(VO_4)_2,5H_2O$

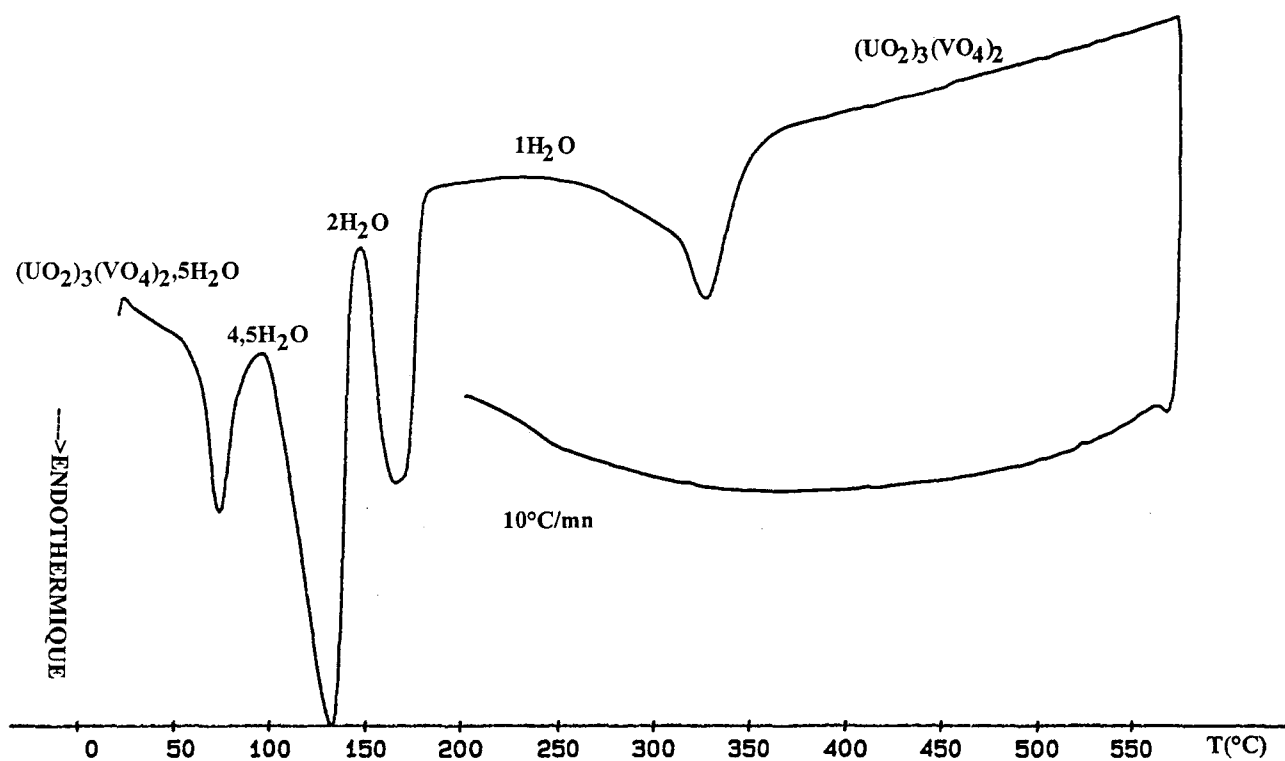


Figure C.8 : Courbe DSC de  $(UO_2)_3(VO_4)_2,5H_2O$



## **CONCLUSION**

Le présent travail constitue une mise au point sur les uranyl-vanadates de rapport U/V=1. La diversité des méthodes de synthèse mises en oeuvre (réaction solide-solide, réaction en solution, synthèse hydrothermale, échanges cationiques) a permis, l'obtention par voie de synthèse des uranyl-vanadates minéraux connus à ce jour, mais aussi d'isoler de nouveaux composés :

- l'uranyl-vanadate d'argent  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  ou  $\text{AgUV}$  et ses hydrates  $\text{AgUV},4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AgUV},2\text{H}_2\text{O}$ .

- les uranyl-vanadates de métaux bivalents anhydres  $\text{M}^{\text{II}}\text{UV}$  ou hydratés  $\text{M}^{\text{II}}\text{UV},4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{M}^{\text{II}}\text{UV},2\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ .

- l'uranyl-vanadate d'uranyle ou orthovanadate d'uranyle hydraté  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2,5\text{H}_2\text{O}$ .

Dans le cas des éléments monovalents  $\text{M}^{\text{I}}$ , de nombreux uranyl-vanadates ont été isolés :  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$ . Exceptés les composés du lithium, du sodium et d'ammonium, ils sont obtenus anhydres et stables dans cette état par réaction solide-solide. La formule cristallographique de ces composés est  $\text{M}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  que nous notons MUV.

La phase de sodium s'hydrate très rapidement à l'air pour donner le composé  $\text{NaUV},4\text{H}_2\text{O}$ . L'étude de la déshydratation de ce dernier permet d'isoler l'espèce intermédiaire  $\text{NaUV},2\text{H}_2\text{O}$ . L'espèce anhydre ne peut être préservée à température ambiante sous forme de poudre ; par contre, il nous a été possible de la préserver sous forme de monocristal.

De même la phase de lithium  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$  s'hydrate rapidement en  $\text{LiVO}_2\text{VO}_4,2\text{H}_2\text{O}$ .

Exceptée la phase de lithium, tous les composés anhydres adoptent une maille monoclinique et le groupe spatial  $\text{P}2_1/\text{c}$ . La détermination de la structure cristalline a été réalisée par diffraction X sur monocristal pour  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  et sur poudre par la méthode de Rietveld pour  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+$ . Ces études confirment l'isotypie de ces composés avec l'uranyl-vanadate de césium. La structure est constituée de feuillets  $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$  parallèles au plan (100) de la maille ; ces feuillets sont formés des ions uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$  et d'entités  $\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$ . Les entités  $\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$  résultent de l'association de deux pyramides à base carrée  $\text{VO}_5$  reliées par une arête ; elles possèdent un centre de symétrie au

milieu du pont oxygène-oxygène. Les atomes d'oxygène des entités  $V_2O_8$  complètent la coordination des atomes d'uranium pour former des bipyramides à base pentagonales  $UO_7$ . Les ions monovalents occupent l'espace interfeuillelet. Nous avons pu établir une corrélation entre la distance interfeuillelet et le rayon du cation.

Une solution solide totale  $Na_{1-x}K_xUV$  est obtenue. La substitution, même faible, du sodium par le potassium permet de stabiliser l'espèce anhydre à température ambiante. Les deux composés et la solution solide présentent une conductivité ionique élevée.

Lors de la décomposition thermique de l'uranyl-vanadate d'ammonium, l'espèce acide est mise en évidence ; cependant son faible domaine d'existence en température ne nous a pas permis de l'isoler. L'étape ultime de la décomposition est le pyrovanadate d'uranyle  $(UO_2)_2V_2O_7$  dont la structure a été résolue au laboratoire parallèlement à ce travail.

La conductivité ionique mais aussi les possibilités d'échanges cationiques en milieu sels fondus et en solutions ont été systématiquement étudiées.

Les uranyl-vanadates des métaux bivalents sont, à température ambiante, hydratés avec quatre molécules d'eau par atome métallique. La maille est cette fois orthorhombique. On retrouve cependant les mêmes feuillettes que dans les composés des cations monovalents. La structure du composé au cadmium a été résolue sur monocristal ; elle est très proche de celle du composé de nickel. Les molécules d'eau participent à la coordination du cation métallique. Celui-ci est en coordination octaédrique, l'octaèdre est formé de quatre molécules d'eau équatoriales qui se trouvent dans l'espace interfeuillelet et de deux atomes d'oxygène axiaux de deux ions uranyles appartenant à deux feuillettes différents ce qui impose que ces ions uranyles soient à l'aplomb les uns des autres et conduit à la symétrie orthorhombique.

Nous avons suivi par analyses thermiques et par diffraction X en fonction de la température la déshydratation de ces composés qui se fait par le biais de nombreux intermédiaires.

Enfin nous avons préparé un orthovanadate d'uranyle hydraté de composition  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  dont nous avons établi la structure par diffraction X sur monocristal. Ce composé se révèle particulièrement intéressant : sa structure est très proche de HUP ; elle est formée de feuillettes  $[UO_2VO_4]_n^{n-}$  résultant de l'association d'ions uranyles et d'anions

$\text{VO}_4^{3-}$  tétraédriques ; les molécules d'eau et "l'excès" d'ions uranyles sont situés dans l'espace interfeuillet. Cristallochimiquement, il s'agit donc d'un uranyl-vanadate d'uranyle qui peut se formuler  $(\text{UO}_2)_{0.5}(\text{UO}_2\text{VO}_4) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ .

L'association des ions uranyles et d'oxoanions (vanadates, phosphates, ...) constitue donc une remarquable source de composés à structure en feuillets.

Ce travail ouvre différentes perspectives, notamment dans le domaine structural. Il semble en effet intéressant de déterminer les structures des uranyl-vanadates de lithium et de sodium stables à température ambiante c'est à dire hydratés. Dans le cas des métaux bivalents l'étude des structures des espèces intermédiaires et des espèces anhydres permettra de définir la coordination des métaux dans ces différentes phases. Enfin, il conviendra également de déterminer la structure des phosphates et arsénates d'uranyle dont la formule est analogue à celle de l'orthovanadate. L'échange éventuel de l'ion uranyle interfeuillet par des cations monovalents ou bivalents pourrait conduire à des phases conductrices aussi intéressantes que les composés MUP dérivés de HUP.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- (1) M.F. Debreuille-Gresse, *Thèse Lille*, (1986)
- (2) F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **529**, 28-30 (1988)
- (3) M. Touboul, J. Lokaj, L. Tessier, V. Kettman et V. Vrabel, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, **48**, 1176 (1992)
- (4) F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse and G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **40-41**, 934 (1990)
- (5) R.N. Vannier, *Thèse Lille* (1992)
- (6) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *J. Solid State Chem.*, **103**, 441 (1993)
- (7) R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham et J.C. Boivin, *Solid State Ionics*, **713**, 53-56 (1992)
- (8) T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin et G. Mairesse, *Solid State Ionics*, **48**, 257-265 (1991)
- (9) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **70/71**, 248-252 (1994)
- (10) M. Anne, M. Bacmann, E. Pernot, F. Abraham, G. Mairesse et P Strobel *Physica B*, **180 et 181**, 621-623 (1992)
- (11) J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *ISSI. Lett.*, 3, N°4, 14-16 (1992)
- (12) G. Mairesse, *Fast Ion Transport in Solids*, 271-290, (1993)
- (13) R. Essalim, B. Tanouti, J.P. Bonnet et J.M. Réau, *Materials Letters*, **13**, 382-386 (1992)
- (14) O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne et M. Toumoux, *Mat. Res. Bull.*, **vol. 27**, 1235-1242, (1992)
- (15) C.K. Lee, G.S. Lim et A.R. West, *J. Mater. Chem.*, **4(9)**, 1441-1444 (1994)
- (16) V. Sharma, A.K. Shakla et J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.*, **4(5)**, 703-705 (1994)
- (17) M. Pham-Thi, Ph. Colomban et A. Novak, *J. Phys. Chem. Solids*, **Vol. 46**, N°5, 565-578 (1985)

- (18) M. Pham-Thi et Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, **17**, 295-306 (1985)
- (19) J.G. Kearley, *Journal of Molecular Structure*, **160**, 91-95, (1987)
- (20) A.N. Fitch et M. Cole, *Mat. Res. Bull.*, **Vol. 26**, 407-414, (1991)
- (21) D.E. Appleman et H.T. Evans, *American Mineralogist*, **50**, 825-842 (1965)
- (22) G.P. Dickens et P. Garry, *J. Mater. Chem.*, **2(2)**, 161-166 (1992)
- (23) M.A. Carnot, *C.R. Acad. Sciences Paris*, **104**, 1850-1853 (1887)
- (24) I.G. Smyslova, *Zap. Vses. Mineral. Obshest, (URSS)*, **101**, 87-90 (1972)
- (25) M.A. Aleksseeva, A. Achernikov, D. Pshachkin, E.A. Kon'kova et I.N. Gavrilova, *Zap. Vses. Obshch*, **103**, 576-580 (1974)
- (26) K.J. Wenrich, P.J. Modreski, R.A. Zielinski et J.L. Seeley, *American Mineralogist*, **67**, 1273-1289 (1982)
- (27) G. Canneri and V. Pestelli, *Gazz. Chim. Italiana*, **54**, 641-646 (1924)
- (28) I. Sundberg and I.G. Sillen, *Arkiv for Kemi*, **1**, 337-351 (1949)
- (29) P.B. Barton, *American Mineralogist*, **43**, 799-817 (1958)
- (30) C. Dion, *Thèse de Doctorat d'Etat Lille* (1973)
- (31) A.A. Blair, *Proc. Am. Phil. Soc*, **52**, 201 (1913)
- (32) D.T. Lewis, *The Analyst*, **65**, 560 (1940)
- (33) A. Morette, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 526-532 (1950)
- (34) K.J. Murata, E.A. Cisney, L.R. Stieff and E.V. Zworykin, *Geol. Soc. America Bull.*, **61**, 12, 1489 (1950)
- (35) I.L. Botto et E.J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **426**, 321-332 (1976)
- (36) G. Donnay and J.D.H. Donnay, *U.S. Geol. Survey*, **507**, 42 (1955)
- (37) D.E. Appleman et H.T. Evans, *Acta cryst.*, **10**, 765 (1957)
- (38) J.C. Bobo, *Rev. Chim. Miner.* **1**, 3 (1964)
- (39) F. Abraham, N. Tancret et S. Obbade, *Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.*, soumis à publication
- (40) J.M. Schaekers, *J. Thermal Analysis*, **6**, 145-157 (1974)
- (41) P.E. Wener, L. Eriksson et M. Westdhal, *J. App. Crystallogr.*, **18**, 367 (1985)
- (42) G.S. Smith and R.J. Snyder, *J. App. Crystallogr.*, **18**, 367 (1985)

- (43) J. De Meulenaer et H. Tompa, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965)
- (44) H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969)
- (45) R.A. Young et D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 589-610 (1982)
- (46) C. Caglioti, A. Paoletti et E.P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, **3**, 323 (1958)
- (47) W.A. Dollase, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267-272 (1986)
- (48) A. March, *Z. Kristallogr.*, **81**, 285 (1932)
- (49) D.B. Wiles et R.A. Young, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149-151 (1981)
- (50) J. Rodriguez Carvajal, M.T. Fernandez Diaz et J.L. Martinez, *J. Physics : Condensed Matter*, **3**, 3215-3234 (1991)
- (51) R. Jeukins, T.G. Fawcett, D.K. Smith, J.W. Visse, M.C. Morris and L.K. Frevel (*JCPDS-International*), *Powd. Diff.*, **1**, 51-63 (1986)
- (52) L.R. Blatic and T.R. Gilson, *J. Chem. Soc. A.*, 2322 (1969)
- (53) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, **32**, 751-767 (1976)
- (54) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010-1026 (1929)
- (55) I.D. Brown et W.U.K.K. *Acta Cryst.*, **B32**, 1957-1959 (1976)
- (56) I.D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, edited by M.O'Keeffe et A. Navrotsky, 1-30. New York : Academic Press, (1980)
- (57) I.D. Brown et R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A.29**, 266-282 (1973)
- (58) I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, 244-247 (1985)
- (59) A.A. Khan et W. Baur, *Acta Cryst.*, **B28**, 683-693 (1972)
- (60) Gmelin, *Hand book of uranium*, **A5**, 211 (1982)
- (61) B.W. Veal, D.J. Lam, W.T. Carnall and H.R. Hoekstra, *Phys. Rev.* **B12**, 6551-6563 (1975)
- (62) Enrique J. Baran and Irma Botto, *Monatshfte fin chimie*, **107**, 633-639 (1976)
- (63) P. Caillet et R. Brochu, *Bull. Soc. Chim. France*, **41** (1970)
- (64) A. Müller, E.J. Baran et P.J. Hendra, *spectrochim. Acta*, **25A**, 1654 (1969)
- (65) E.J. Baran, P.J. Aymonino et A. Müller, *J. Molecular Struct*, **11**, 453 (1972)
- (66) W.P. Griffith et T.D. Wickins, *J. Chem. Soc. (A)*, 1087-1090 (1966)



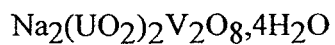
- (67) J.C. Pedregosa, E.J. Baran et P.J. Aymonino, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **404**, 308-320 (1974)
- (68) W.F. Hillebrand, *Am. Jour. Sci.*, 5th ser., **8**, 201-206 (1924)
- (69) E. Gebert, H.R. Hoekstra, A. H. Reis and S.W. Peterson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 65-68 (1978)
- (70) J. Holc and L. Golic, *Journal of Solid State Chemistry*, **48**, 396-400 (1983)
- (71) Vaes et P.F. Kerr, *Am. Mineral.*, **34**, 109, 120 (1949)
- (72) Frondel, Riska, Frondel, *U.S Geol. Surv. Bull.*, **1036**, 122 (1956)
- (73) F. Cesbron, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **93**, 320, 327 (1970)
- (74) G. Branche, M.E. Ropert, F. Chautret, F. Moricnat, R. Pouget, *C.R. Acad. Sci., Fr.*, **245**, 89 (1957)
- (75) F. Cesbron et N. Morin, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **91**, 453-459 (1968)
- (76) G. Babst, A. Siat, R. Weill, *Bull ser. carte geol. Alsace*, **18**, N°2, 111-115 (1965)
- (77) V.P. Rogova, G.A. Sidorenko et N.N. Kusnezova, *Zap. V Sesojuzn mineral. obschest, S.S.S.R.*, **95**, N°4, 488 (1966)
- (78) J.F. Vaes et P.F. Kerr, *Amer. Mineralogist*, **34**, 109-120 (1949)
- (79) G. Branche, P. Bariand, F. Chantret, R. Pouget, A. Rimsky, *C.R. Acad. Sci. fr.*, **256**, 5374, 5376 (1963)
- (80) F. Cesbron, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **93**, 242, 248 (1970)
- (81) G. Donnay et G.D.H. Donnay, *Amer. Minéralogist*, **39**, 323-324, 1954
- (82) J. Borène et F. Cesbron, *Bull. Soc. fr. Minéral. cristallogr*, **94**, 8-14 (1971)
- (83) D.P. Shashkim, *Dokladay Akad. Nauk SSSR*, **220**, 1410-1413 (1974)
- (84) F. Cesbron et J. Borène, *Bull. soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **931**, 426-432 (1970)
- (85) C. Guillemin, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **79**, 257-260 (1956)
- (86) P. Piret, P. Declercq, D. Wanters, *Bull. Mineral*, **103**, 176-178 (1980)
- (87) R.S. Roth et J.L. Waring, *Amer. Mineral.*, **48**, 1348-1356 (1963)
- (88) I.M. Gottlieb et Ch. R. Rowe, *Therm. Anal., Proc. Int. Conf.*, **2**, 303-311 (1971)
- (89) I.M. Gottlieb et D.P. Kelly, *Term. Anal., Proc. Int. Conf.*, **1**, 675-679 (1974)
- (90) H. Barten et E.H.P. Cordfuncke, *Thermochimica Acta*, **40**, 357-365 (1980)

- (91) F. Weigel et G. Hoffmann, *Journal of the less-common metals*, **44**, 99-123 (1976)
- (92) J.M. Schreyer et C.F. Baes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 354-356 (1954)
- (93) G.A. Sidorenko, I.G. Zhil'tstova, I. Kh. Moroz et A.A. Valuyeva,  
*Doklady Akad Nauk SSSR*, **222**, 124-127 (1974)
- (94) N. Pavkovic, M. Markovic, *Radiochim. Acta*, **34**, 127 (1983)
- (95) B.Morosin, *Physics Letters*, Vol. 65A-N°1, 53-54 (1978)

## ANNEXE

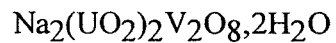
*Spectres de poudre des phases  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{M}_2(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
avec  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Ag}, \text{Tl}$  et  $\text{Rb}$  (exprimés en  $2\Theta$  pour  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54056\text{\AA}$ )*

Tableau I : Spectre de poudre de



2 $\Theta$ obs	Iobs
10,994	100
13,615	1
16,997	2
18,993	3
21,530	2
22,080	36
27,117	1
27,743	2
28,507	2
29,897	6
33,336	4
33,850	1
35,209	1
37,740	1
40,675	1
41,621	1
42,709	4
44,764	2
44,957	2
45,066	2
47,130	1
47,415	1
50,670	1
52,670	1

Tableau II : Spectre de poudre de



2 $\Theta$ obs	Iobs
12,450	100
17,600	2
18,301	2
20,937	22
24,433	24
25,059	60
27,579	40
27,902	14
29,639	14
31,081	16
32,907	19
37,976	16
38,776	5
41,091	9
42,528	12
43,703	14
44,746	10
44,995	7
46,693	8
47,706	3
48,221	3
48,992	11
50,031	4
51,413	7

Tableau III : Spectre de poudre de  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4$

h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ cal	Iobs
1 1 0	13,433	13,419	100
1 1 1	15,857	15,846	10
0 0 2	16,815	16,838	11
1 1 2	21,600	21,581	50
0 2 0	23,235	23,250	8
3 1 1	24,966	24,982	2
2 2 0	26,975	26,998	25
4 0 0	27,253	27,275	20
2 2 1	28,294	28,318	5
1 1 3	28,805	28,786	30
2 2 2	31,950	31,978	15
4 0 2	32,213	32,216	17
0 0 4	34,015	34,026	9
3 1 3	34,823	34,825	2
4 2 0	36,129	36,125	13
1 1 4	36,729	36,719	12
1 3 2	39,848	39,850	7
4 2 2	40,103	40,096	16

h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ cal	Iobs
6 0 0	41,417	41,409	7
3 1 4	41,739	41,750	10
2 2 4	43,968	43,949	16
6 0 2	44,990	44,988	13
0 4 0	47,512	47,503	7
6 2 0	48,020	48,014	7
6 0 3	49,186	49,171	3
2 4 0	49,608	49,624	5
4 2 0	50,467	50,454	17
6 2 2	51,205	51,230	9
2 4 2	52,766	52,768	9
2 0 6	54,044	54,039	7
0 4 3	54,595	54,595	4
4 4 0	55,645	55,629	2
8 0 0	56,245	56,239	7
3 1 6	57,823	57,840	5
4 4 2	58,551	58,548	6
0 4 0	59,706	59,699	5

Tableau IV : Spectre de poudre de  $\text{LiUO}_2\text{VO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

h k l	2 $\theta$ obs	2 $\theta$ cal	Iobs	h k l	2 $\theta$ obs	2 $\theta$ cal	Iobs
2 0 0	10,885	10,882	100	2 0 4	36,200	36,189	5
2 0 1	13,812	13,810	8	5 1 0		36,201	
0 0 2	17,003	17,002	10	6 0 2	37,394	37,397	6
2 0 2	20,237	20,230	15	3 9 3	38,671	38,689	1
4 0 0	21,871	21,864	10	5 1 2	40,252	40,249	5
4 0 1	23,493	23,488	7	4 0 4	41,135	41,127	1
1 1 1	25,337	25,322	7	6 0 3	42,281	42,284	5
4 0 2	27,841	27,827	12	5 1 3	44,886	44,878	1
3 1 0	28,483	28,493	7	8 0 1	45,487	45,465	4
1 7 2	29,414	29,408	17	7 1 1	46,509	46,519	3
3 1 1	29,769	29,779	3	0 2 0	47,365	47,0362	4
6 0 0	33,059	33,055	1	8 0 2	48,054	48,044	1
3 1 2	33,368	33,366	5	2 2 0	48,766	48,748	1
4 0 3	33,921	33,929	1	4 0 5	49,073	49,086	1
6 0 1	34,180	34,185	4	5 1 4	50,777	50,792	5
0 0 4	34,398	34,393	2	2 2 2	52,014	51,100	4

Tableau V : Spectre de poudre de  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ 

h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ cal	2 $\Theta$ (JCPDS) (n°11-298)	Iobs	Ical
0 1 1	13,717	13,704	13,675	9	10
1 0 0	15,034	15,059	14,654	100	100
0 0 2	17,319	17,325	17,305	11	11
1 1 0	18,449	18,446	-	2	2
1 1 $\bar{1}$	19,214	19,215	-	2	3
0 1 2	20,362	20,363	-	1	2
1 0 $\bar{2}$	20,849	20,855	20,687	3	4
0 2 0	21,340	21,329	-	17	20
1 1 1	21,551	21,551	21,341	9	13
0 2 1	23,054	23,050	-	2	2
1 0 2	25,046	25,030	24,850	4	6
1 2 0	26,210	26,212	25,902	34	34
1 2 $\bar{1}$	26,754	26,757	-	5	5
1 1 2	27,272	27,257	-	4	5
0 2 2	27,609	27,608	27,663	17	14
0 1 3	28,268	28,262	28,401	39	33
1 1 $\bar{3}$	29,794	29,802	29,604	36	32
1 2 $\bar{2}$	29,987	30,004	29,756	18	16
2 0 0	30,370	30,386	-	20	15
2 0 $\bar{2}$	32,270	32,258	-	6	3
2 1 0		32,273	-		2
1 2 2	33,129	33,123	-	7	5
0 3 1	33,437	33,431	33,407	10	7
1 1 3	34,405	34,397	34,303	11	9
2 1 1	34,924	34,918	-	8	5
1 3 $\bar{1}$	36,176	36,166	-	3	3
0 3 2	36,806	36,820	36,852	2	3
2 2 $\bar{1}$	37,167	37,156	-	3	2
2 2 0	37,405	37,426	-	13	8
2 0 2	37,940	37,921	37,652	1	2
2 1 $\bar{3}$	38,190	38,185	-	10	8
2 2 2	39,01	38,998	-	7	7
0 3 3	41,940	41,943	41,988	11	8
1 3 3	43,047	43,050	42,951	6	5
0 4 0	43,440	43,445		2	2
2 2 2	43,914	43,915		2	1
0 4 1	44,378	44,382		3	3
2 1 3	45,499	45,507		3	3
1 1 $\bar{5}$	45,558	45,537		5	7
0 1 5	45,639	45,630		5	6
1 4 0	46,269	46,236		5	3
3 0 0		46,296			3
1 3 3	46,538	46,515		10	3
1 4 $\bar{1}$		46,571			6
0 4 2	47,096	47,105		9	6
1 4 1	47,660	47,681		4	3
1 4 $\bar{2}$	48,668	48,660		5	4
2 3 $\bar{3}$	49,546	49,531		6	4
0 2 5	49,612	49,615		1	2
3 1 1	50,126	50,122		5	4
3 1 $\bar{3}$	50,421	50,414		4	4

Tableau VI : Spectre de poudre de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ 

h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ cal	2 $\Theta$ (JCPDS) (n° 11-338)	Iobs	Ical
0 1 1	13,680	13,685	13,696	11	9
1 0 0	13,843	13,839	13,913	100	100
0 0 2	17,467	17,457	17,512	9	11
1 1 $\bar{1}$	17,926	17,925	17,512	3	3
1 0 $\bar{2}$	19,511	19,512	-	4	4
0 1 2	20,454	20,448	-	1	1
1 1 1	20,994	20,980	-	12	13
0 2 0	21,153	21,158	21,034	15	18
1 1 $\bar{2}$	22,218	22,222	-	2	2
0 2 1	22,932	22,920	-	2	2
1 0 2	24,886	24,896	-	4	6
1 2 0	25,359	25,370	25,208	31	40
1 2 $\bar{1}$	25,727	25,723	-	5	5
1 1 2	27,100	27,100	-	5	7
0 2 2	27,572	27,572	-	10	13
2 0 0	27,892	27,884	27,795	17	20
0 1 3	28,441	28,442	28,401	22	29
1 1 $\bar{3}$	28,734	28,729	28,775	30	36
1 2 $\bar{2}$	28,945	28,936	-	15	19
2 0 $\bar{2}$	29,148	29,162	-	4	4
2 1 0	29,889	29,884	-	2	2
2 1 1	33,106	33,096	-	5	6
1 2 2	32,904	32,896	-	4	5
0 3 1	33,216	33,199	33,089	6	6
1 1 3	34,555	34,548	34,466	7	9
2 2 $\bar{1}$	34,656	34,645	-	2	3
1 3 $\bar{1}$		35,251			3
2 2 0	35,266	35,266	35,25	17	7
2 1 $\bar{3}$		35,267			10
1 1 4	36,383	36,389	-	2	2
2 0 2	36,655	36,656	36,603	4	2
0 3 2		36,662			4
1 3 $\bar{1}$	36,868	36,977	-	1	1
1 3 2	40,934	40,941	-	1	1
1 2 4	41,001	41,022	-	1	1
0 3 3	41,890	41,886	41,886	7	8
1 3 $\bar{3}$	42,102	42,092	-	4	5
3 0 0	42,361	42,374	42,194	3	4
2 2 2	42,692	42,708	-	1	2
0 4 0	43,079	43,084	-	2	3
0 4 1	44,036	44,044	-	2	3
1 1 $\bar{5}$	44,758	44,762	44,57	8	7
2 1 3		44,770			5
2 3 1	45,340	45,338	-	1	2
1 4 0	45,479	45,467	-	2	3
1 4 $\bar{1}$	45,667	45,682	-	3	3
3 1 $\bar{3}$	45,757	45,737	-	4	6
0 1 5	45,996	45,998	-	4	6
1 3 3	46,461	46,464	-	5	5
3 2 $\bar{1}$	46,653	46,651	-	1	1
0 4 2	46,834	46,828	-	6	6



Tableau VII : Spectre de poudre de  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$

h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ cal	2 $\Theta$ (JCPDS) (n° 11-297)	Iobs	Ical
1 0 0	13,379	13,369	13,395	100	100
0 1 1	13,733	13,747	-	6	8
1 1 0	17,076	17,064	-	2	2
1 1 $\bar{1}$	17,416	17,422	-	2	2
0 0 2	17,617	17,619	-	5	7
1 0 $\bar{2}$	18,982	18,962	-	3	5
0 1 2	20,578	20,585	-	2	3
1 1 1	20,873	20,872	-	6	9
0 2 0	21,196	21,199	21,204	11	17
0 2 1	23,006	22,987	-	1	1
1 0 2	25,004	25,009	-	3	4
1 2 0	25,135	25,146	25,190	17	24
1 2 $\bar{1}$	25,394	25,396	-	4	5
2 0 0	26,923	26,925	26,902	11	13
1 1 2	27,231	27,212	-	2	3
0 2 2	27,712	27,698	27,703	3	10
2 0 $\bar{2}$	27,854	27,850	-	2	3
1 1 $\bar{3}$	28,361	28,352	28,498	18	28
1 2 $\bar{2}$	28,586	28,591	-	4	12
0 1 3	28,653	28,655	28,656	14	21
2 1 0	28,971	28,993	-	1	1
2 1 1	32,515	32,520	-	3	5
1 2 2	32,997	33,011	-	1	3
0 3 1	33,287	33,280	-	3	5
2 2 $\bar{1}$	33,682	33,700	-	1	2
2 1 3	34,082	34,069	-	5	9
2 2 0	34,515	34,520	-	4	7
1 1 3	34,834	34,834	-	5	6
1 3 $\bar{1}$	35,051	35,038	-	2	3
2 2 $\bar{2}$	35,245	35,264	-	3	5
2 0 2	36,365	36,371	-	1	1
0 3 2	36,797	36,791	-	2	2
1 3 1	36,965	36,963	-	1	1
3 0 $\bar{2}$	39,77	39,788	-	1	1
3 0 0	40,861	40,879	-	3	4
1 3 2	-	41,060	-	-	1
1 3 $\bar{3}$	41,863	41,867	-	3	4
0 3 3	42,063	42,083	-	3	4
2 2 2	42,483	42,480	-	1	1
0 4 0	43,175	43,173	-	1	1
3 1 $\bar{3}$	43,755	43,741	-	3	5
0 4 1	44,121	44,145	-	1	2
1 1 $\bar{5}$	44,587	44,562	-	3	5
2 1 3	44,791	44,775	-	2	4
2 3 1	-	44,940	-	-	1
3 2 $\bar{1}$	45,063	45,064	-	1	1
1 4 0	45,420	45,396	-	1	3
3 2 $\bar{2}$	45,501	45,514	-	4	4
1 4 $\bar{1}$	45,543	45,546	-	1	2
3 1 1	45,752	45,747	-	2	4
2 3 $\bar{3}$	46,131	46,131	-	1	3

Tableau VIII : Spectre de poudre de  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$

h k l	2 $\theta$ obs	Iobs	Ical
0 1 1	13,669	11	9
1 0 0	15,276	80	78
0 0 2	17,309	29	28
1 1 $\bar{1}$	19,321	4	5
0 1 2	20,329	2	3
0 2 0	21,252	9	8
1 1 1	21,718	28	28
0 2 1	22,975	7	7
1 1 $\bar{2}$	23,501	8	8
1 0 2	25,215	7	6
1 2 0	26,277	100	100
1 2 $\bar{1}$	26,788	5	4
1 1 2	27,412	33	34
0 2 2	27,537	12	11
0 1 3	28,223	42	41
1 1 $\bar{3}$	29,798	49	46
1 2 $\bar{2}$	29,997	42	41
2 0 0	30,831	59	56
2 0 $\bar{2}$	32,570	14	14
2 1 0	32,682	11	11
1 2 2	33,205	11	11
0 3 1	33,315	13	13
2 1 $\bar{2}$	34,338	3	3
1 1 3	34,535	17	17
2 1 1	35,344	11	12
1 0 $\bar{4}$	35,623	1	1
1 3 $\bar{1}$	36,131	4	3
0 1 4	36,692	3	3
0 3 2	36,707	9	10
1 1 $\bar{4}$	37,263	9	11

h k l	2 $\theta$ obs	Iobs	Ical
2 2 $\bar{1}$	37,437	4	4
2 2 0	37,751	6	7
2 0 2	38,366	5	4
2 1 $\bar{3}$	38,391	14	14
1 3 $\bar{2}$	38,644	1	1
2 2 $\bar{2}$	39,220	2	3
2 1 2	39,909	3	2
2 2 1	40,121	2	2
0 3 3	41,832	14	14
1 2 $\bar{4}$	41,853	1	1
1 3 $\bar{3}$	42,965	5	4
0 4 0	43,283	6	6
0 4 1	44,221	1	1
2 2 2	44,270	4	4
1 1 $\bar{5}$	45,468	11	11
0 1 5	45,575	9	9
2 1 3	45,910	9	9
1 4 0	46,16	2	2
2 3 $\bar{2}$	46,392	2	2
1 4 $\bar{1}$	46,476	6	6
1 3 3	46,546	6	6
1 2 4	46,670	5	5
0 4 2	46,946	12	11
3 0 0	46,998	3	3
3 0 $\bar{2}$	47,098	1	1
2 3 1	47,181	5	5
1 4 1	47,624	9	7
0 3 4	48,252	4	4
1 4 $\bar{2}$	48,545	4	3
0 2 5	49,536	4	4

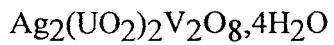
Tableau IX : Spectre de poudre de  $Tl_2(UO_2)V_2O_8$

h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ (JCPDS) (11-308)	Iobs	Ical	h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ (JCPDS) (11-308)	Iobs	Ical
1 0 0	13,492	13,487	21	19	1 2 3	39,501		1	1
0 1 1	13,704		6	5	2 1 $\bar{4}$	40,263		2	2
1 1 $\bar{1}$	17,541		5	5	1 2 $\bar{4}$	40,790		8	7
0 0 2	17,553	17,547	17	16	1 3 2	40,953		1	1
0 1 2	20,510	20,494	16	16	3 0 0	41,269		1	1
1 1 1	20,874	20,687	16	16	1 0 4	41,594	41,403	1	1
2 0 2	21,142	20,984	1	1	0 2 4	41,718		2	2
1 1 $\bar{2}$	21,852	21,873	31	31	2 3 $\bar{1}$	41,785		1	1
0 2 1	22,921		5	5	3 1 $\bar{2}$	41,785		2	2
1 0 2	24,947		6	6	1 3 $\bar{3}$	41,851		2	2
1 2 0	25,165	25,172	100	100	0 3 3	41,946	41,906	14	14
1 2 $\bar{1}$	25,442		1	1	2 3 0	42,425		2	2
1 1 2	27,143		41	39	2 2 2	42,485	42,401	3	3
2 0 0	27,175	27,122	47	47	3 1 0	42,710		1	1
0 2 2	27,610		9	8	0 4 0	43,051		8	8
1 2 1	27,886		1	1	2 3 $\bar{2}$	43,124	43,08	4	4
2 0 $\bar{2}$	28,197		12	13	0 4 1	44,019		1	1
1 1 $\bar{3}$	28,416		44	42	3 1 $\bar{3}$	44,262		8	8
0 1 3	28,550	28,512	24	23	2 2 $\bar{4}$	44,553		1	1
1 2 $\bar{2}$	28,638		32	31	1 1 $\bar{5}$	44,570	44,553	8	7
2 1 0	29,216	29,218	9	9	2 1 3	44,716		5	5
2 1 $\bar{2}$	30,175	30,209	10	9	2 3 1	44,978		4	4
2 1 1	32,648		4	4	1 4 $\bar{1}$	45,486		8	7
1 2 2	32,925		3	3	3 2 $\bar{2}$	45,960		15	14
0 3 1	33,185	33,089	12	12	3 1 1	46,017		6	6
2 2 $\bar{1}$	33,922		5	6	0 1 5	46,200		7	7
2 1 $\bar{3}$	34,368		9	8	2 3 $\bar{3}$	46,306		10	9
1 0 $\bar{4}$	34,470		5	5	1 3 3	46,570		4	4
1 1 3	34,705	34,756	9	10	3 2 0	46,818		18	18
1 3 $\bar{1}$	35,028		2	2	0 4 2	46,818		18	18
0 0 4	35,536		5	5	1 4 1	47,005		5	5
1 1 $\bar{4}$	36,138		7	7	1 2 4	47,113		9	8
0 3 2	36,680		17	16	3 0 $\bar{4}$	47,140		1	1
0 1 4	37,163		2	2	2 1 $\bar{5}$	47,355		5	5
1 3 $\bar{2}$	37,484		4	4	1 4 $\bar{2}$	47,490		2	2
2 2 1	37,672		1	1	3 1 $\bar{4}$	48,442		7	7
2 1 2	38,006		5	5	0 3 4	48,525		2	2
2 0 $\bar{4}$	38,748		1	1	2 3 2	49,208		6	6

Tableau X : Spectre de poudre de  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$

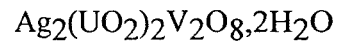
h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ (JCPDS) (11-336)	Iobs	Ical	h k l	2 $\Theta$ obs	2 $\Theta$ (JCPDS) (11-336)	Iobs	Ical
1 0 0	13,280	13,203	100	98	1 3 $\bar{2}$	37,449		1	1
0 1 1	13,708	13,696	12	12	2 1 2	37,614		1	1
1 1 $\bar{1}$	17,419		4	4	1 2 3	33,377		1	1
0 0 2	17,560	17,443	18	18	3 0 $\bar{2}$	39,744	1	1	
1 0 $\bar{2}$	19,023	18,947	4	4	3 0 0	40,596	40,415	4	5
0 1 2	20,517		1	1	1 2 $\bar{4}$	40,80		4	4
1 1 1	20,705	20,639	17	17	3 1 $\bar{2}$	41,230		1	1
0 2 0	21,145	21,085	15	16	2 3 $\bar{1}$	41,530		1	1
1 1 $\bar{2}$	21,789	21,657	11	10	1 3 $\bar{3}$	41,840		7	7
0 2 1	22,924	22,884	3	3	0 3 3	41,956	41,906	14	14
1 0 2	24,779		7	7	2 2 2	42,128		3	3
1 2 0	25,052	24,978	84	83	2 3 0	42,138		1	1
1 2 $\bar{1}$	25,359		5	5	2 3 $\bar{2}$	42,913		1	1
2 0 0	26,743	26,676	41	39	0 4 0	43,057	42,865	6	6
1 1 2	26,988		20	19	3 1 $\bar{3}$	43,787		9	9
0 2 2	27,616	27,585	18	18	0 4 1	44,026	43,759	4	4
2 0 $\bar{2}$	27,885		9	9	2 1 3	44,343		7	7
1 1 $\bar{3}$	28,397		54	54	1 1 $\bar{5}$	44,601	44,461	11	11
0 1 3	28,559	28,428	40	40	2 3 1	44,671		3	3
1 2 $\bar{2}$	28,591		32	32	3 2 $\bar{1}$	44,893		1	1
2 1 0	28,813		4	4	1 4 0	45,257		2	2
2 1 $\bar{2}$	29,882	29,878	3	3	3 1 1	45,352		7	6
2 1 1	32,240	32,827	6	6	1 4 $\bar{1}$	45,441		6	5
1 2 2	32,796		5	5	2 3 $\bar{3}$	46,142		9	9
0 3 1	33,191	33,127	13	12	3 2 0	46,212		14	13
2 2 $\bar{1}$	33,615		4	4	0 1 5	46,217		10	9
1 2 3	33,986		1	1	1 3 3	46,463		8	8
0 2 3	34,124		1	1	3 0 $\bar{4}$	46,741		1	1
2 1 $\bar{3}$	34,154	34,128	15	15	0 4 2	46,837		10	9
2 2 0	34,341		5	5	1 4 1	46,928		5	5
1 0 $\bar{4}$	34,480	34,425	3	3	1 2 4	46,994		4	4
1 1 3	34,564		12	13	2 1 5	47,266		8	7
1 3 $\bar{1}$	34,968		4	4	1 4 $\bar{2}$	47,463		5	5
2 2 $\bar{2}$	35,258	35,264	4	4	3 1 $\bar{4}$	48,052		3	3
0 0 4	35,550		2	2	0 3 4	48,539		2	2
2 0 2	36,004		1	1	1 2 $\bar{5}$	48,585		1	1
1 1 $\bar{4}$	36,149	36,070	4	4	2 3 2	48,892		3	3
0 3 2	36,687		10	10	3 0 2	48,964		2	2
1 3 1	36,798	36,618	1	1	0 2 5	50,101		3	3

Tableau XI : Spectre de poudre de



2 $\theta$ obs	Iobs
10,942	60
16,979	9
19,080	5
20,117	4
21,468	4
21,936	100
22,163	19
27,104	9
27,667	4
28,434	5
28,778	6
29,439	8
31,06	6
33,136	10
33,819	2
35,166	3
35,524	4
41,683	3
42,567	2
44,668	10
46,453	2
46,801	2
50,070	5
54,921	4

Tableau XII : Spectre de poudre de



2 $\theta$ obs	Iobs
12,613	100
17,804	1
21,053	4
24,625	3
25,380	89
27,534	5
27,762	3
28,676	1
29,953	1
33,192	6
38,465	6
41,178	1
44,260	2
44,603	2
46,728	2
48,126	1
48,459	1
48,818	1
52,045	5
54,685	1
54,959	1
56,648	2
56,912	3
61,456	1