

THESE



présentée à

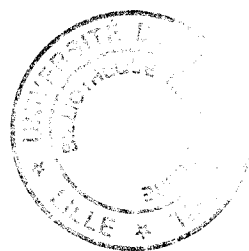
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE ET DU RAYONNEMENT - UFR DE CHIMIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité



par

Isabelle DURIBREUX

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE NOUVEAUX MOLYBDATES ET VANADATES D'URANYLE ET DE CATIONS MONOVALENTS

Après avis de : D. FRUCHART, *Directeur de Recherche CNRS à Grenoble*
M. LEBLANC, *Professeur à l'Université du Maine*

Devant la commission d'examen formée de :

D. FRUCHART	Rapporteur
M. LEBLANC	Rapporteur
M. TOUBOUL	
J.C. BOIVIN	
F. ABRAHAM	
C. DION	

Ce travail a été effectué au laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) de l'Ecole Nationale de Chimie de LILLE (URA CNRS 452), dirigé par F. ABRAHAM et, auparavant par J.C. BOIVIN, Professeur à l'ENSCL, à qui je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Monsieur F. ABRAHAM, Professeur à L'USTL, qui a dirigé cette recherche, pour les conseils et les encouragements qu'il m'a généreusement prodigués tout au long de ce travail. Malgré ses multiples charges, il a toujours montré une entière disponibilité et une grande attention à ce travail de recherche. Je tiens à lui exprimer mon immense gratitude pour avoir présidé ce jury.

Qu'il me soit permis d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur C. DION, Maître de conférences à Lille, qui m'a également encadrée durant ces quatre années de thèse et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Je suis très sensible à l'honneur que me font :

Monsieur D. FRUCHART, Directeur de Recherche CNRS à Grenoble,

Monsieur M. LEBLANC, Professeur à l'Université du Mans,

Monsieur M. TOUBOUL, Professeur à l'Université de Picardie,

et Monsieur J.C. BOIVIN

d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont conseillée et aidée quel que soit le domaine d'intervention. Ils sont nombreux et je ne les citerai pas tous. J'aimerais néanmoins remercier spécialement Monsieur G. NOWOGROCKI pour ses conseils judicieux en matière d'informatique, sa gentillesse et sa grande disponibilité.

Que tous mes camarades de laboratoire soient ici remerciés. Grâce à leurs compétences, leur enthousiasme et leur soutien, ils m'ont beaucoup aidée tout au long de ce travail ; et spécialement Mohamed, sans qui, ce travail n'aurait pû aboutir.

Enfin un grand merci aux copains extérieurs au laboratoire qui ont su me remonter le moral lors de mes déprimés et d'avoir su me supporter (Eric, Foune, Soich, Seb, Nico, Jésus, Anne - So, ...).

Sommaire

Pages

INTRODUCTION GENERALE.....	8
BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION GENERALE.....	12
CHAPITRE A - Les uranyl - molybdates de cations monovalents.....	15
$M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$ ($M^+ = NH_4^+, H_3O^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, TI^+, Ag^+$)	
I - SYNTHESE DES PHASES PULVERULENTES $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$.....	16
($M^+ = NH_4^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, TI^+, Ag^+$)	
I.1 - Synthèse des phases pulvérulentes par voie hydrothermale.....	16
<i>I.1.1 - Essais de synthèse par voie solide - solide.....</i>	<i>16</i>
<i>I.1.2 - Essais de synthèse en solution.....</i>	<i>17</i>
<i>I.1.3 - Synthèse par voie hydrothermale.....</i>	<i>18</i>
I.2 - Affinement des paramètres de maille.....	20
II - STABILITE THERMIQUE DES PHASES.....	21
II.1 - Stabilité thermique de $(NH_4)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$.....	21
II.2 - Stabilité thermique de $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$.....	24
II.3 - Stabilité thermique des phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$.....	26
($M^+ = Na^+, Rb^+, Cs^+, TI^+, Ag^+$)	
III - ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$.....	27
($M^+ = NH_4^+, K^+, H_3O^+$)	
III.1 - Synthèse des monocristaux.....	27
III.2 - Caractéristiques cristallographiques et collectes des intensités.....	29
III.3 - Affinement des structures.....	32
<i>III.3.1 - $(NH_4)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$.....</i>	<i>32</i>

<i>III.3.2 - $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$ et $(H_3O)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$.....</i>	<i>35</i>
III.4 - Description des structures.....	38
III.5 - Comparaison avec les autres phases $M_{2/n}^{n+}(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$.....	48
(M ⁿ⁺ = Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺)	
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE A.....	53
 CHAPITRE B - Les Uranyl - vanadates de cations monovalents.....	55
MUO₂(VO₃)₃, nH₂O (M = Li, Na, Cs, Tl, Ag)	
I - INTRODUCTION.....	56
II - STRUCTURE DE CsUO₂(VO₃)₃.....	58
II.1 - Synthèse des monocristaux.....	58
II.2 - Collecte des intensités.....	58
II.3 - Affinement de la structure.....	59
II.4 - Description de la structure.....	62
III - ETUDE DES PHASES PULVERULENTES MUO₂(VO₃)₃, nH₂O.....	72
III.1 - Synthèse solide - solide.....	72
<i>III.1.1 - Synthèse de CsUO₂(VO₃)₃.....</i>	<i>72</i>
<i>III.1.2 - Synthèse de MUO₂(VO₃)₃, nH₂O (M = Li, Na).....</i>	<i>73</i>
<i>III.1.3 - Synthèse de AgUO₂(VO₃)₃.....</i>	<i>73</i>
<i>III.1.4 - Synthèse de TlUO₂(VO₃)₃.....</i>	<i>73</i>
<i>III.1.5 - Essais de synthèse de MUO₂(VO₃)₃ (M = K, Rb).....</i>	<i>73</i>
III.2 - Synthèse en solution.....	74
<i>III.2.1 - Synthèse en solution.....</i>	<i>74</i>
<i>III.2.2 - Synthèse hydrothermale.....</i>	<i>74</i>

III.3 - Affinement des paramètres de maille à température ambiante.....	76
<i>III.3.1 - Composés $MUO_2(VO_3)_3.nH_2O$ ($M = Li, Na$).....</i>	<i>76</i>
<i>III.3.2 - Composé $CsUO_2(VO_3)_3$.....</i>	<i>77</i>
<i>III.3.3 - Composé $AgUO_2(VO_3)_3$.....</i>	<i>77</i>
<i>III.3.4 - Composé $TlUO_2(VO_3)_3$.....</i>	<i>78</i>
IV - ANALYSES THERMIQUES DES PHASES $MUO_2(VO_3)_3.nH_2O$.....	79
(M = Li, Na, Cs, Tl, Ag)	
IV.1 - Composés $TlUO_2(VO_3)_3$ et $CsUO_2(VO_3)_3$.....	79
IV.2 - Composé $AgUO_2(VO_3)_3$.....	80
IV.3 - Composé $NaUO_2(VO_3)_3.2H_2O$.....	81
IV.4 - Composé $LiUO_2(VO_3)_3.1.5H_2O$.....	85
V - FILIATIONS STRUCTURALES.....	89
VI - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.....	90
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE B.....	96
 CHAPITRE C - Etude de l' oxychlorovanadate d'uranyle et de césium.....	 98
$Cs_7(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl$	
I - INTRODUCTION.....	99
II - ESSAIS D'ECHANGE DE UO_2^{2+} PAR K^+ ET Cs^+ DANS $(UO_2)_3(VO_4)_2.5H_2O$.....	100
II.1 - Essais d'échange en solution.....	100
II.2 - Essais d'échange en milieu fondu.....	101
III - ETUDE STRUCTURALE DE $Cs_7(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl$.....	102
III.1 - Collecte des intensités.....	102
III.2 - Détermination de la structure de $Cs_7(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl$.....	104
III.3 - Description de la structure.....	107

IV - SYNTHÈSE DE $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$ SOUS FORME PULVERULENTE.....	116
IV.1 - Synthèse par voie solide.....	116
IV.2 - Synthèse en solution.....	117
V - MESURES DE CONDUCTIVITE.....	119
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE C.....	122
CONCLUSION.....	123
ANNEXE 1 : Produits utilisés.....	128
ANNEXE 2 : Diagrammes de diffraction X des phases $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, n\text{H}_2\text{O}$.....	130
($\text{M}^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+$)	
ANNEXE 3 : Courbes ATG des phases $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, n\text{H}_2\text{O}$.....	140
($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+$)	
ANNEXE 4 : Etude structurale des phases $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$.....	144
($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+$)	
ANNEXE 5 : Diagrammes de diffraction X des phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$.....	155
($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{Ag}$)	
ANNEXE 6 : Techniques expérimentales utilisées.....	165

INTRODUCTION GENERALE

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, de la conductivité ionique, ou encore de la supraconductivité.

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 - 20].

Dans de nombreux conducteurs cationiques, le squelette est constitué de polyèdres oxygénés autour d'un métal de transition ou de post - transition reliés à des oxoanions le plus souvent tétraédriques (PO_4 , VO_4 , SiO_4 , ...) ; citons, par exemple, les NASICON, dont la structure a un caractère monodimensionnel.

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 UO_2^{2+} et de tétraèdres PO_4^{3-} [21 - 24]. Les molécules d'eau et les ions H_3O^+ sont situés dans des espaces intercouches. De nombreux composés $\text{M}^{p+}_{1/p}[\text{UO}_2\text{PO}_4]^-$ ont également été étudiés d'un point de vue structural ainsi que pour leur conductivité cationique [25, 26].

En général, la coordination de l'ion uranyle linéaire UO_2^{2+} est complétée dans un plan équatorial par cinq atomes d'oxygène pour former une bipyramide à base pentagonale UO_7 . Dans de nombreux composés, les atomes d'oxygène équatoriaux appartiennent aux polyèdres oxygénés des métaux ou à des oxoanions, c'est le cas de HUP. Dans la plupart des cas,

l'association des bipyramides UO_7 et des oxoanions XO_4^{n-} tels que PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ou VO_4^{3-} conduit à la formation de couches.

Dans le cas des uranyl - vanadates, pour le rapport $\text{V/U} = 1$, il existe une famille importante de formule $\text{M}_{1/p}^{p+}(\text{UO}_2\text{VO}_4)^-$ représentée par des minerais d'uranium de type carnotite. Cette formule n'est pas sans rappeler celle de HUP et de ses sels cationiques. Cependant, la situation est différente, en effet les atomes de vanadium sont en coordination pyramidale à base carrée, deux pyramides VO_5 sont reliées par une arête pour former une entité V_2O_8 . Les entités V_2O_8 et les bipyramides UO_7 sont reliées par des sommets pour former des feuillettes $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8^{2-}$ entre lesquels sont localisés les cations M^{p+} .

Parmi cette famille, citons la carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou encore la solution solide $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ [27] et $\text{Ag}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ synthétisé récemment au laboratoire [28].

Avec le molybdène, pour les alcalins, seul le composé $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2$ [29] est connu ; la structure est formée de couches $[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ résultant de l'association de bipyramides UO_7 et de tétraèdres MoO_4 .

Le but que nous nous sommes fixé est la recherche de nouveaux matériaux à base d'ions uranyles et de groupements molybdates ou vanadates, dont la structure en couches pourrait favoriser la conductivité cationique bidimensionnelle.

Dans une première étape, nous avons essayé de préparer un composé analogue à $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2$ avec l'ion NH_4^+ par synthèse hydrothermale en partant d'un mélange de rapport U/Mo égal à 1/2. L'étude structurale des monocristaux obtenus a révélé une formule $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La connaissance de cette formule nous a permis de synthétiser des phases isotypes avec $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+$ sous forme de poudre, ainsi que des monocristaux pour $\text{M}^+ = \text{K}^+$ et H_3O^+ dont la structure a été déterminée par isotypie avec la phase d'ammonium. Ces résultats seront présentés dans le chapitre A.

Nous nous sommes ensuite orientés à nouveau vers l'étude de composés U - V mais dont le rapport U/V est égal, cette fois, à 1/3. Ces composés, qui s'apparentent à la variété minéralogique Uvanite : $\text{U}_2\text{V}_6\text{O}_{21}, 15\text{H}_2\text{O}$, sont souvent considérés comme des trimétavanadates $\text{M}^{z+}_{1/2}\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{z+} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$) [30]. Aucune étude structurale complète n'a été réalisée sur ces composés. Cependant, les possibilités d'échange permettent d'envisager des structures en feuillets extrêmement intéressantes [31]. Nous avons synthétisé de nouvelles phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Cs}, \text{Tl}, \text{Ag}$ dont nous avons déterminé les structures. Des mesures de conductivité électrique seront également présentées dans la deuxième partie.

Enfin, dans une troisième partie, nous présenterons la synthèse et l'étude structurale d'un oxochlorovanadate d'uranyle et de césium présentant également une structure en couches.

Bibliographie de l'introduction générale

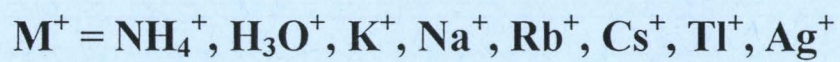
- [1] - M.F. DEBREUILLE-GRESSE, *Thèse Lille* (1986).
- [2] - F. ABRAHAM, M.F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **529**, 28 (1988).
- [3] - M. TOUBOUL, J. LOKAJ, L. TESSIER, V. KETTMAN and V. VRABEL, *Acta Crystallogr.*, **48C**, 1176 (1992).
- [4] - F. ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **40-41**, 934 (1990).
- [5] - R.N. VANNIER, *Thèse Lille* (1986).
- [6] - R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM and G. NOWOGROCKI, *J. Solid State Chem.*, **103**, 441 (1993).
- [7] - R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, G. NOWOGROCKI, F. ABRAHAM and J.C. BOIVIN, *Solid State Ionics*, **713**, 53 (1992).
- [8] - T. IRAHADA, A. HAMMOUCHE, J. FOULETIER, M. KLEITZ, J.C. BOIVIN and G. MAIRESSE, *Solid State Ionics*, **48**, 257 (1991).
- [9] - R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **70/71**, 248 (1994).
- [10] - M. ANNE, M. BACMANN, E. PERNOT, F. ABRAHAM, G. MAIRESSE and P. STROBEL, *Physica B*, **180 et 181**, 621 (1992).
- [11] - J.C. BOIVIN, R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM and G. NOWOGROCKI, *ISSI Letters*, **3**, n°4, 14 (1994).
- [12] - G. MAIRESSE, *Fast Ion Transport in Solids*, 271 (1993).
- [13] - R. ESSALIM, B. TANOUTI, J.P. BONNET et J.M. REAU, *Materials Letters*, **13**, 382 (1992).

- [14] - O. JOUBERT, A. JOUANNEAUX, M. GANNE et M. TOURNOUX, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 1235 (1992).
- [15] - J.B. GOODENOUGH, A. MANTHIRAM, P. PARATHAMAN and Y.S. ZHEN, *Solid State Ionics*, **52**, 105 (1992).
- [16] - K. REISELHUBER, G. DORNER and M.W. BREITER, *Electrochimica Acta*, **38(7)**, 969 (1993).
- [17] - C.K. LEE, G.S. LIM et A.R. WEST, *J. Mater. Chem.*, **4(9)**, 1441 (1994).
- [18] - V. SHARMA, A.K. SHAKLA et J. GOPALAKRISHNAN, *J. Mater. Chem.*, **4(5)**, 703 (1994).
- [19] - J. YAN and M. GREENBLATT, *Solid State Ionics*, **81**, 225 (1995).
- [20] - C.K. LEE, B.H. BAY and A.R. WEST, *J. Mater. Chem.*, **6(3)**, 331 (1996).
- [21] - M. PHAM-THI, Ph. COLOMBAN et A. NOVAK, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, n°5, 565 (1985).
- [22] - M. PHAM-THI et Ph. COLOMBAN, *Solid State Ionics*, **17**, 295 (1985).
- [23] - J.G. KEARLEY, *Journal of Molecular Structure*, **160**, 91 (1987).
- [24] - B. MOROSIN, *Physics Letters*, **65A**, 53 (1978).
- [25] - A.N. FITCH and M. COLE, *Material Research Bulletin*, **26**, 407 (1991).
- [26] - M. PHAM-THI and Ph. COLOMBAN, *Solid State Ionics*, **17**, 295 (1985).
- [27] - F. ABRAHAM, C. DION and M. SAADI, *J. Mater. Chem.*, **3(5)**, 459 (1993).
- [28] - F. ABRAHAM, C. DION and M. SAADI, *Adv. Mater. Res.*, **Vol. 1-2**, 511 (1994).
- [29] - G.G. SADIKOV, T.I. KRASOVSKAYA, Yu.A. POLYAKOV and V.P. NIKOLAEV, *Izves. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat.*, **24(1)**, 109 (1988).
- [30] - K.J. HILKE, U. GROSE-BRAUCKMANN, G. LAGALY und A. WEISS, *Zeit. Naturforsch.*, **28b**, 239 (1973).

[31] - K. BENEKE, U. GROSSE-BRAUCKMANN, G. LAGALY und A. WEISS,
Zeit. Naturforsch., **28b**, 408 (1973).

CHAPITRE A

Les uranyl - molybdates de cations monovalents



I - SYNTHÈSE DES PHASES $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$

$(M^+ = NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+)$ PULVERULENTES

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction générale, les essais d'obtention de $(NH_4)_2UO_2(MoO_4)_2$ (qui serait l'analogue de $K_2UO_2(MoO_4)_2$ [1]) ont conduit à une phase de formule $(NH_4)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$ dont la détermination structurale fera l'objet du paragraphe III. Nous décrirons, dans le premier paragraphe, la préparation de la série des phases analogues $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$ avec $M^+ = NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+$.

I.1 - Synthèse des échantillons pulvérulents par voie hydrothermale

I.1.1 - Essais de synthèse solide - solide

Nous avons envisagé la synthèse de $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7$ par voie solide, à partir du mélange stoechiométrique de K_2CO_3 , $UO_3, 1H_2O$ et MoO_3 (l'origine des produits commerciaux utilisés durant ce travail est précisée dans l'annexe 1). La réaction suivie par diffraction X s'avère difficile. Jusqu'à 200°C, le diagramme correspond au mélange des constituants de départ. De 200 à 600°C, la phase obtenue est amorphe. A 600°C, nous sommes en présence d'une phase bien cristallisée ; cependant, il s'agit majoritairement de l'Umohoite UO_2MoO_4 (fiche PDF 16-842) accompagnée d'une faible quantité de K_2MoO_4 (fiche PDF 23-489). En fait, les molybdates anhydres $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7$ ne peuvent être obtenus. Les résultats de l'étude structurale de la phase hydratée $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$ présentée au paragraphe III.3.2. expliqueront cet échec ; en effet, certaines molécules d'eau participent à la

coordination des ions uranyles. Devant cet échec, nous avons alors envisagé une synthèse des phases hydratées en solution.

1.1.2 - Essais de synthèse en solution

Les synthèses en solution des phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7.nH_2O$ avec $M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+$ ont été entreprises. Le mode opératoire est le même pour tous les essais réalisés : le mélange, d'environ 200 mg, est mis à réagir dans l'eau à 60°C, pendant 8 jours, sous agitation. Le produit recueilli est filtré, puis, après plusieurs lavages à l'eau, séché à l'air à température ambiante. Le tableau 1 résume les différents essais effectués ainsi que leurs résultats.

Dans le cas des essais de synthèse de la phase $M^+ = NH_4^+$, les phases amorphes obtenues sont ensuite mises à cristalliser en conditions hydrothermales. Nous obtenons alors une phase bien cristallisée, malheureusement, elle correspond à l'Iriginite, $H_2UO_2(MoO_4)_2.3H_2O$ (fiche PDF 29-1372).

Tableau 1 : Essais de synthèse des phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7.nH_2O$ en solution

$(M^+ = NH_4^+, Na^+, K^+)$

M^+	Mélanges de départ	Phases formées
NH_4^+	$(NH_4)_2CO_3 + 6(CH_3COO)_2UO_2.2H_2O + 7MoO_3$ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O + 7/2(CH_3COO)_2UO_2.2H_2O$	Phase amorphe Phase amorphe
Na^+	$Na_2MoO_4.2H_2O + 6UO_2MoO_4$ $2NaOH + 6(NO_3)_2UO_2.6H_2O + 7MoO_3$	$\alpha UO_2MoO_4.2H_2O$ Iriginite, $H_2UO_2(MoO_4)_2.3H_2O$
K^+	$K_2CO_3 + 6(CH_3COO)_2UO_2.2H_2O + 7MoO_3$ $K_2MoO_4 + 6(CH_3COO)_2UO_2.2H_2O + 6MoO_3$	Iriginite Iriginite

1.1.3 - Synthèse par voie hydrothermale

Les conditions opératoires sont les mêmes pour toutes les expériences : environ 100 mg du mélange des produits de départ sont introduits dans un tube de verre rempli aux 2/3 d'eau. Le tube est scellé et porté vers 180°C dans un autoclave contenant également 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 abaques, elle est de l'ordre de 20 atmosphères. Après maintien dans ces conditions pendant 5 à 7 jours, l'autoclave est refroidi et les tubes sont ouverts. Les matériaux formés sont caractérisés par diffraction X sur poudre.

Les différents essais réalisés sont répertoriés dans le tableau 2.

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_3 , anhydres et plus ou moins hydratées. Le trioxyde jaune provenant du CEA que nous utilisons correspond à l'hydrate $\text{UO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. L'acétate d'uranyle dihydraté ou le nitrate d'uranyle hexahydraté sont également utilisés.

Les molybdates de rubidium, de césium, de thallium et d'argent sont préparés par réaction entre les carbonates des cations monovalents anhydres et le trioxyde de molybdène en proportions stoechiométriques à 600°C pour $\text{M} = \text{Rb}$, Cs , Tl et à 500°C pour $\text{M} = \text{Ag}$. Dans ces conditions, les diagrammes de diffraction X obtenus sont identiques à ceux répertoriés dans le fichier JCPDS ($\text{M} = \text{Rb}$, fiche PDF 24-958 - $\text{M} = \text{Cs}$, fiche PDF 24-276 - $\text{M} = \text{Ag}$, fiche PDF 8-473 - $\text{M} = \text{Tl}$, fiche PDF 38-1134).

Dans le cas des essais de synthèse de la phase $\text{M} = \text{Na}$, en partant de carbonate de sodium ou d'un excès de molybdate de sodium, la phase amorphe formée cristallise à 600°C

sous forme d'Umohoite UO_2MoO_4 .

Dans tous les cas, excepté pour H_3O^+ , nous avons donc pu définir les conditions expérimentales permettant la synthèse de phases $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, n\text{H}_2\text{O}$ pures. Dans le cas de $\text{M}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$, des monocristaux ont cependant pu être obtenus (cf. IV.1).

Tableau 2 : Synthèses des phases $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, n\text{H}_2\text{O}$ par voie hydrothermale

M^+	Mélanges de départ	Phases formées
NH_4^+	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O} + 7/2(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Iriginite*
	$2\text{NH}_4\text{Cl} + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O} + ?$
	$2\text{NH}_4\text{Cl} + 6(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	Iriginite*
	$2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$
	$2\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MoO}_3$	Iriginite*
K^+	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 1(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MoO}_3$	Iriginite*
	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$
	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 6(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	Iriginite*
Na^+	$\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O} + 6\text{MoO}_3$	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 7\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O} + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{MoO}_3$	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 7\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{MoO}_3$	Iriginite*
	$7\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O} + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Phase amorphe
	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	Phase amorphe
	$2\text{NaOH} + 6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	Iriginite*
H_3O^+	$1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MoO}_3$	Iriginite*
	$1(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{MoO}_3$	Iriginite*
	$6(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{MoO}_3$	Iriginite*
Rb^+	$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + 6\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O} + 6\text{MoO}_3$	$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$
Cs^+	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 6\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O} + 6\text{MoO}_3$	$\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 3\text{H}_2\text{O}$
Tl^+	$\text{Tl}_2\text{MoO}_4 + 6\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O} + 6\text{MoO}_3$	$\text{Tl}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$
Ag^+	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 6\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O} + 6\text{MoO}_3$	$\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 6\text{H}_2\text{O}$

*Iriginite = $\text{H}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$

I.2 - Affinement des paramètres de maille

Les diagrammes de poudre ont été indexés et affinés en utilisant comme données de départ les paramètres de maille des monocristaux du composé NH_4^+ . Les résultats de l'affinement sont résumés dans le tableau 3. Les diagrammes calculés et observés pour chaque composé sont rassemblés en annexe 2.

Des différences importantes entre les intensités observées et les intensités calculées montrent le rôle non négligeable des orientations préférentielles dues à la forme en plaquettes des cristallites.

La validité des résultats des affinements peut être évaluée par le critère défini par Smith et Snyder [2], qui tient compte à la fois de la précision sur les mesures des angles 2θ et du nombre de réflexions observées N parmi les N_{poss} réflexions possibles. Ce critère, ou figure de mérite, est exprimé par :

$$F_N = \frac{1}{\overline{|\Delta 2\theta|}} \cdot \frac{N}{N_{\text{poss}}} \quad (1)$$

où $\overline{|\Delta 2\theta|}$ est la moyenne des écarts absolus entre 2θ observés et 2θ calculés jusqu'à la $N^{\text{ième}}$ réflexion observée et N_{poss} est le nombre de réflexions possibles. La notation adoptée est la suivante :

$$F_N = \text{valeur calculée par (1)} (\overline{|\Delta 2\theta|}, N_{\text{poss}})$$

En général, on prend $N = 30$; cependant, du fait des réflexions absentes, F_N décroît lorsque N croît, et, dans le cas des systèmes peu symétriques, F_{20} est souvent plus significatif. Plus la valeur de F_N est élevée, meilleur est le résultat de l'indexation et de l'affinement du diagramme de poudre.

Les masses volumiques expérimentales ont été mesurées à l'aide d'un appareil Micromeritics Accupyc 1330. La mesure est réalisée sous vide, ce qui se traduit par une déshydratation partielle des composés ; les résultats ne sont donc pas significatifs et ne sont pas reportés ici. Les masses volumiques expérimentales sont évidemment systématiquement plus faibles, par exemple, pour $M^+ = \text{NH}_4^+$, elle vaut $4,75(9)\text{g.cm}^{-3}$.

Tableau 3 : Paramètres de maille, volumes de maille et masses volumiques calculées des composés $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, n\text{H}_2\text{O}$ ($M^+ = \text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$)

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ρ_{calc} (g.cm ⁻³)
$(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}^*$	25,56(16)	13,95(16)	10,735(8)	3828(70)	4,94
$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 7\text{H}_2\text{O}$	25,496(2)	13,975(1)	10,747(1)	3829,2(8)	5,05
$\text{K}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$	25,519(3)	13,986(1)	10,748(2)	3836(1)	5,00
$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$	25,568(3)	13,958(1)	10,735(2)	3831(1)	5,17
$\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 3\text{H}_2\text{O}$	25,592(5)	13,976(2)	10,772(3)	3853(2)	5,27
$\text{Tl}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$	25,479(3)	13,962(1)	10,736(1)	3819(1)	5,60
$\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 6\text{H}_2\text{O}$	25,613(4)	14,019(2)	10,720(2)	3849(2)	5,29
$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$	25,589(3)	13,964(1)	10,734(1)	3836(1)	4,93

*Paramètres de maille affinés sur monocristal

II - STABILITE THERMIQUE DES PHASES $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, n\text{H}_2\text{O}$

($M^+ = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+$)

II.1 - Stabilité thermique de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG (fig.1) est enregistrée entre 20 et 500°C, avec un programme de chauffe de 0,5°C/min.

Dès 30°C, nous observons une perte de masse de 0,6% qui correspond exactement au processus :



Ces molécules d'eau correspondent vraisemblablement à la molécule d'eau «isolée» $\text{H}_2\text{O}(25)$ déterminée lors de la résolution structurale et dont le coefficient d'agitation thermique est de l'ordre de 28 \AA^2 (tableau 6). On observe un pseudo-palier de 135°C jusque 264°C, puis l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ commence à se décomposer pour donner un mélange d'Umohoite UO_2MoO_4 et d'oxyde de molybdène MoO_3 . La seconde étape de la déshydratation et la décomposition sont concomitantes ; l'espèce anhydre ne peut donc être isolée.

Le thermodiffractogramme de rayons X de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (fig.2) a été réalisé sur une chambre de Guinier - Lenné, avec un programme de chauffe de 0,2°C/min entre 12 et 500°C. Il permet de visualiser, dès 135°C, une espèce intermédiaire que nous considérons être le dihydrate et, de 300 à 430°C, une zone amorphe correspondant à la perte progressive de $2\text{H}_2\text{O}$ et de 2 ions NH_4^+ .

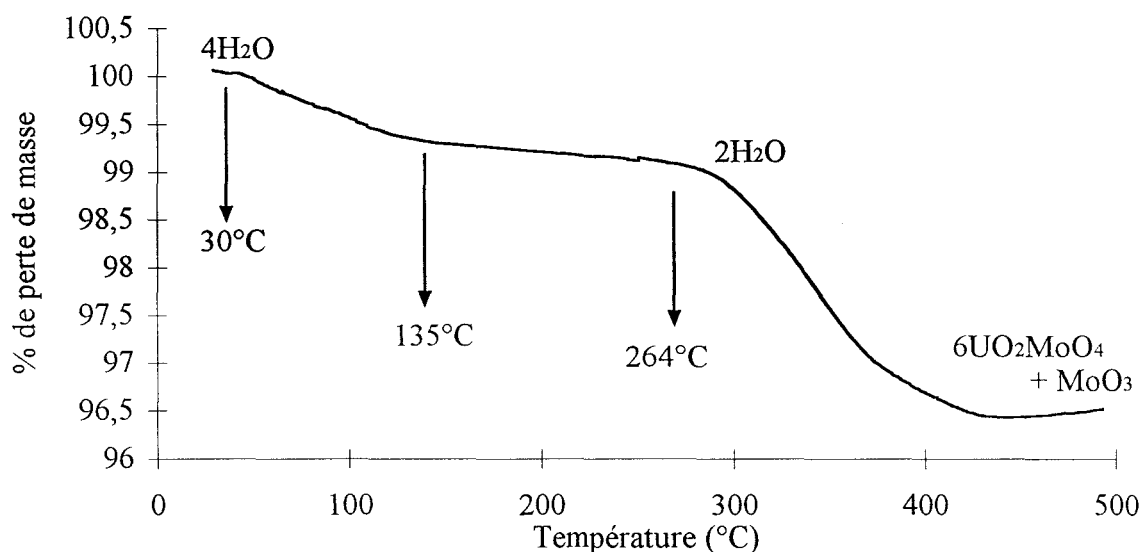


Figure 1 : Courbe ATG de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

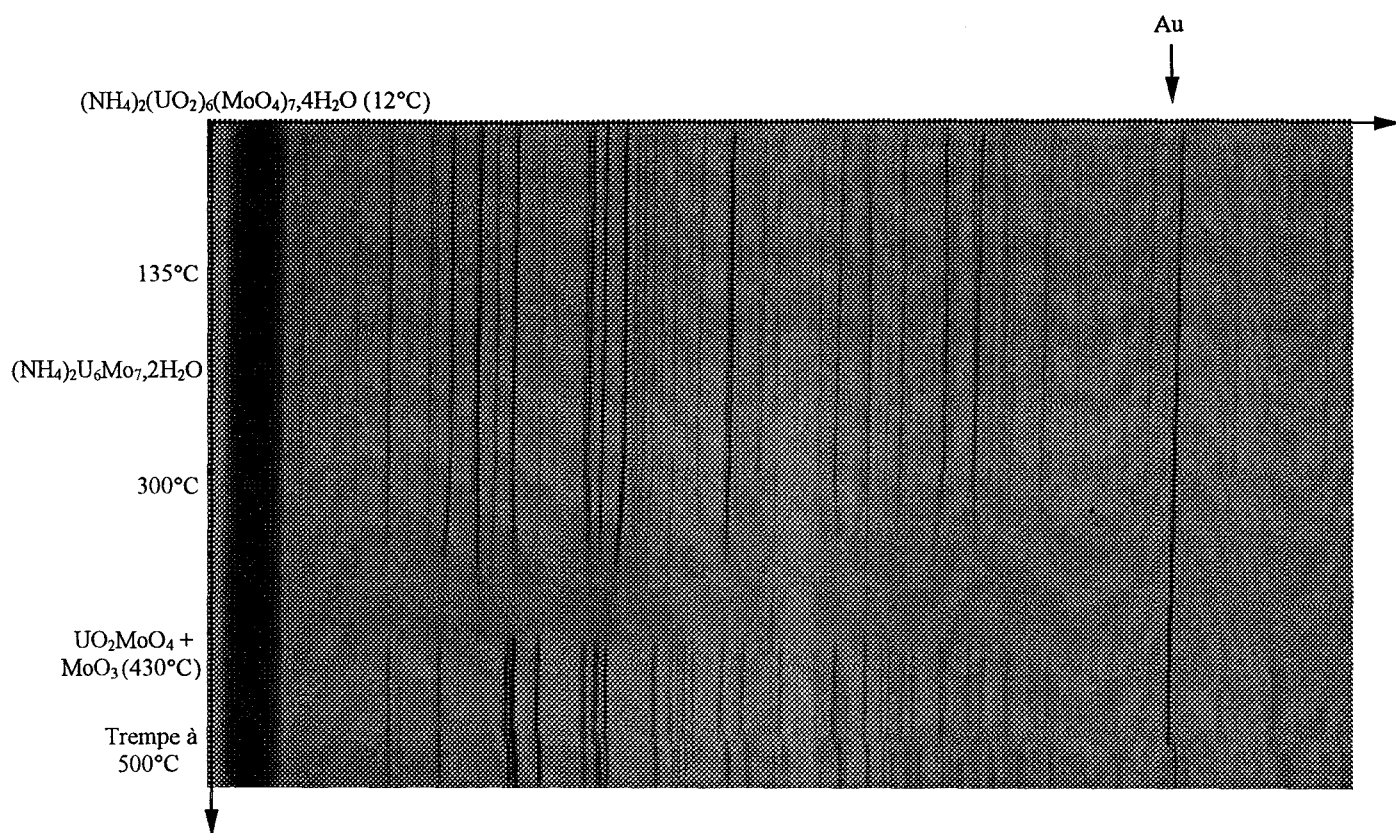


Figure 2 : Cliché DXHT de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$

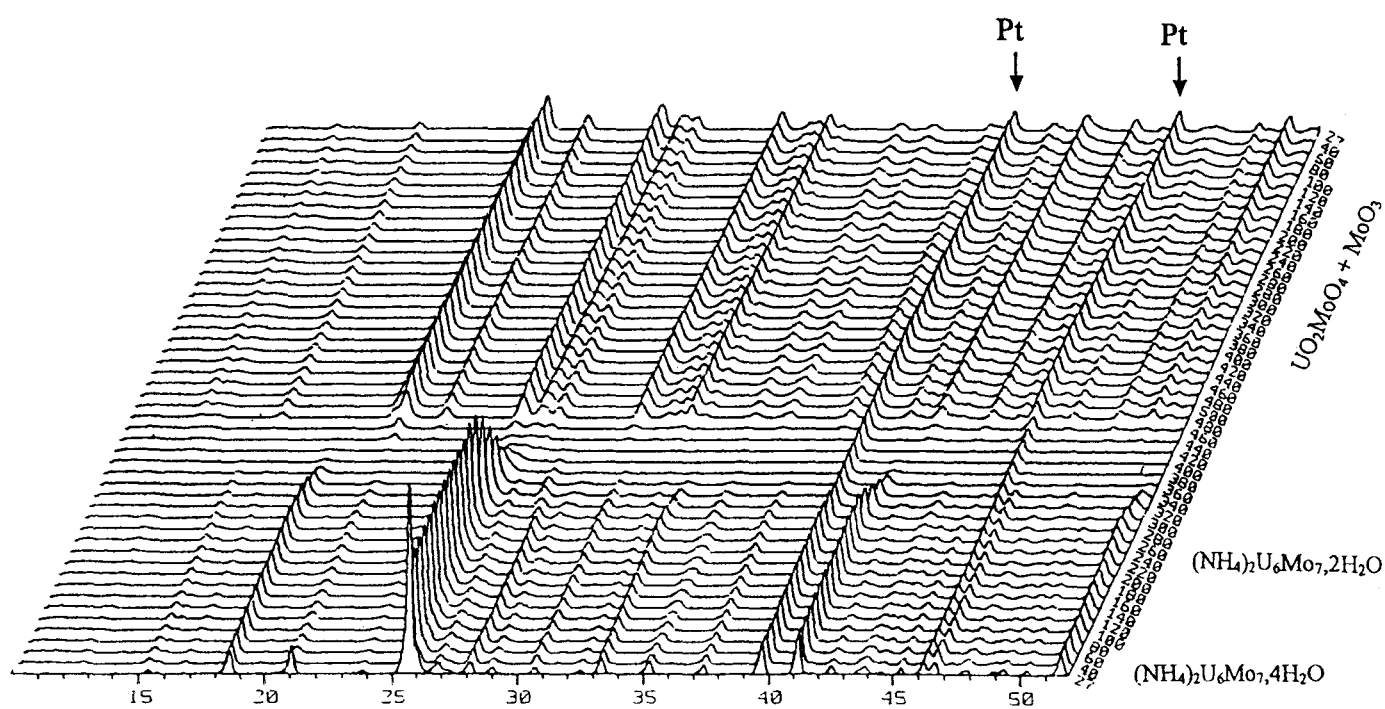
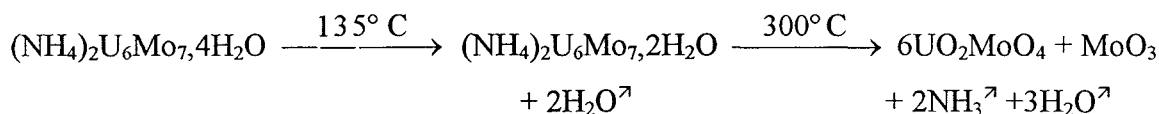


Figure 3 : Thermodiffractogramme X de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$

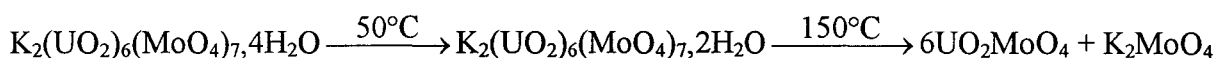
La figure 3 représente le suivi de la déshydratation et de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'une chambre chauffante Anton Paar HTK1600. Les diagrammes sont enregistrés à différentes températures par pas de 20°C. L'évolution des diagrammes confirme les résultats précédents.

Le processus de déshydratation peut donc s'écrire :



II.2 - Stabilité thermique de $\text{K}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG relative à la déshydratation du composé de potassium (fig.4) indique une perte massique totale d'eau de 2,6% en accord avec la formule $\text{K}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$. Cette courbe, tracée avec un programme de chauffe de 0,5°C/min, montre que la déshydratation s'effectue en deux étapes selon le processus :



L'hydrate à 4H₂O commence à se décomposer dès 50°C pour donner l'hydrate à 2H₂O qui, lui - même, commence à perdre son eau et à décomposer dès 150°C pour former un mélange de UO₂MoO₄ et de K₂MoO₄.

L'analyse par diffraction X en fonction de la température, à l'aide d'une chambre Guinier - Lenné, (fig.5), confirme ces résultats. Les diagrammes de $\text{K}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$ et du mélange final sont parfaitement observés, ainsi que celui de l'hydrate intermédiaire.

Les mêmes observations peuvent être faites sur le thermodiffractogramme de la figure 6 obtenu à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000.

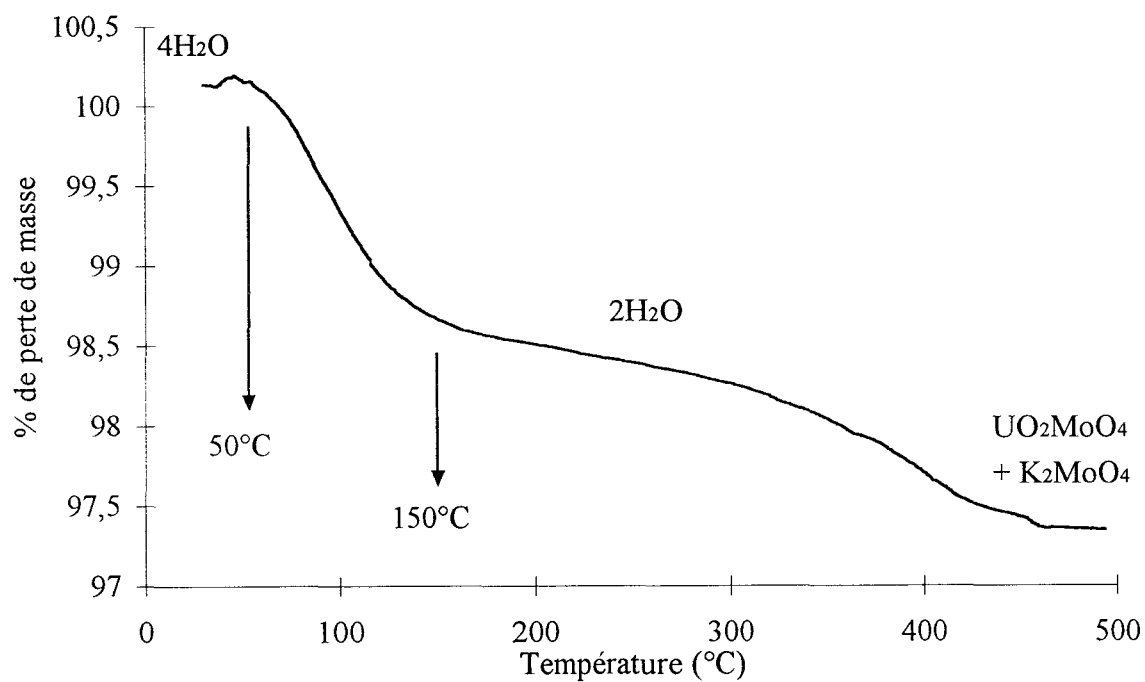


Figure 4 : Courbe ATG de $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7,4H_2O$

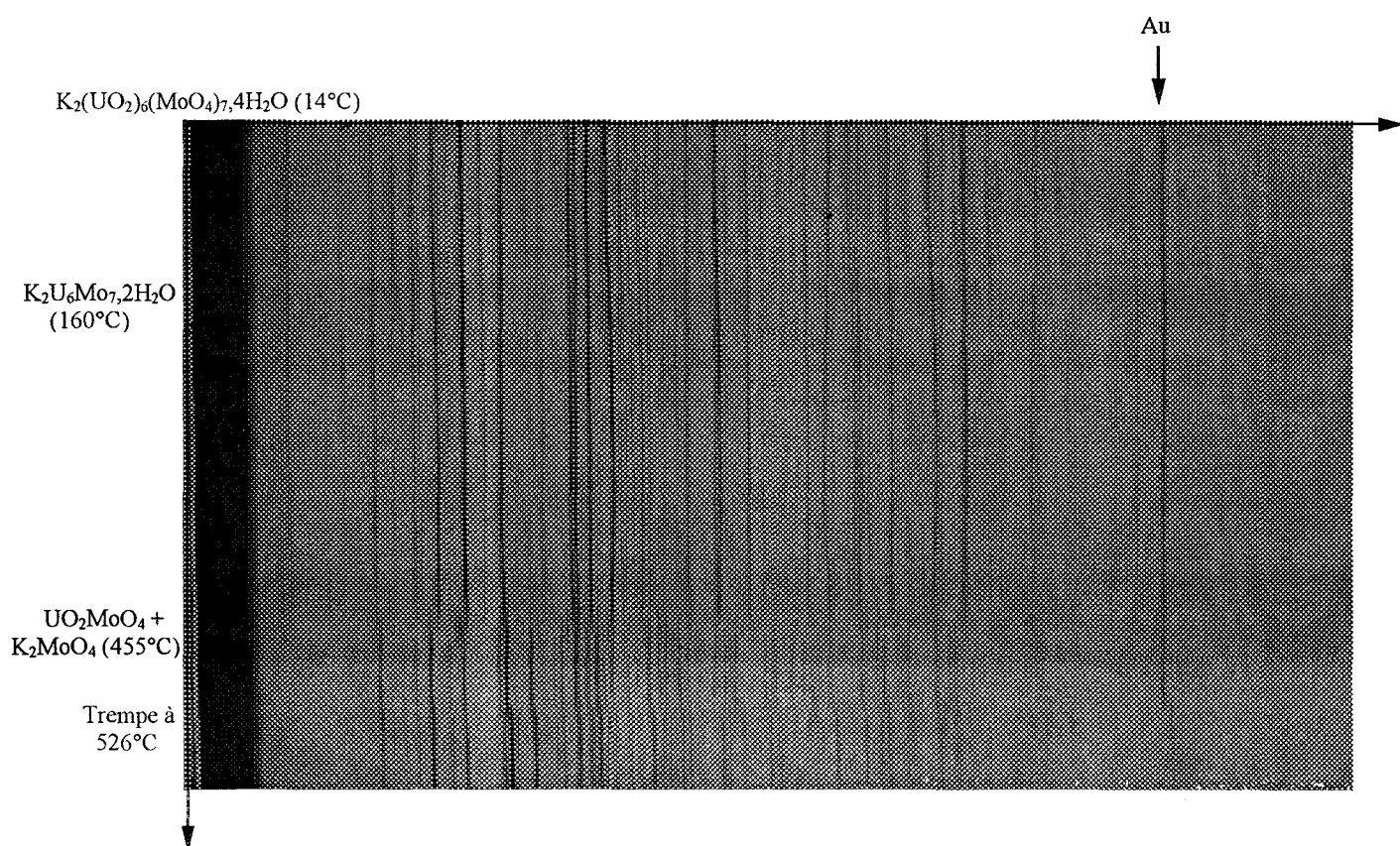


Figure 5 : Cliché DXHT de $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7,4H_2O$

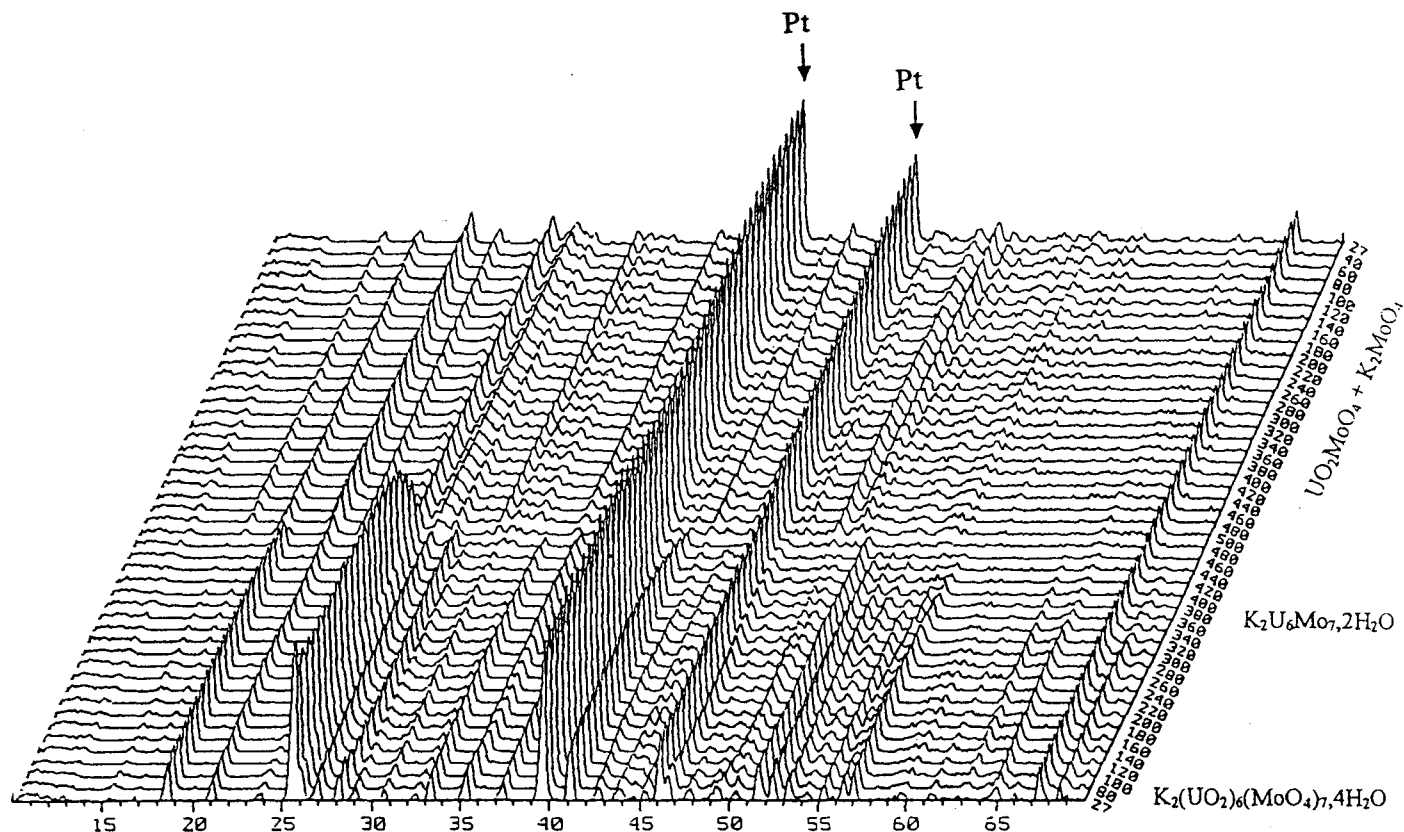
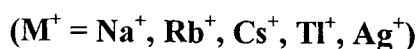


Figure 6 : Thermodiffractogramme X de $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7,4H_2O$

II.3 - Stabilité thermique des phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7,nH_2O$



Pour ces composés, seules des analyses thermogravimétriques ont été effectuées. Dans chaque cas, la déshydratation totale s'accompagne d'une décomposition en molybdate d'uranyle UO_2MoO_4 et en molybdate de cation monovalent M_2MoO_4 ($M = Na, Rb, Cs, Tl, Ag$).

Dans certains cas, notamment $M^+ = Na^+$ et Ag^+ , la déshydratation et la décomposition ont lieu très progressivement depuis la température ambiante jusqu'à environ 400°C. Le calcul du nombre de molécules d'eau à partir des différentes courbes ATG (annexe 3) montre que celui-ci diminue lorsque la taille du cation augmente (tableau 4).

Tableau 4 : Taux d'hydratation et rayons cationiques pour les phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$
 $(M^+ = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+)$

	Na^+	Ag^+	K^+	NH_4^+	Tl^+	Rb^+	Cs^+
$R(M^+) \text{ \AA}$	1,02	1,15	1,38	1,49	1,50	1,52	1,67
$n H_2O$	7	6	4	4	4	4	3

Les rayons ioniques utilisés sont ceux de Shannon [3] pour la coordination VI.

Ces résultats montrent donc, dans tous les cas, l'inexistence des espèces anhydres et expliquent les échecs de synthèse par voie solide. Les molécules d'eau font partie intégrante de la structure, leur départ s'accompagne de la destruction de celle - ci.

III - ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$

$(M^+ = NH_4^+, K^+, H_3O^+)$

III.1 - Synthèse des monocristaux

Les monocristaux sont obtenus dans les mêmes conditions hydrothermales que les échantillons pulvérulents (180°C, 7 jours, 20 atm), mais avec des produits de départ différents.

Pour $M^+ = NH_4^+$, les produits de départ sont l'acétate d'uranyle et le paramolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$, le molybdate d'ammonium le plus courant.

Dans le but d'obtenir le composé $(NH_4)_2UO_2(MoO_4)_2$, l'équivalent de $K_2UO_2(MoO_4)_2$ [1], les essais ont été effectués en prenant un rapport $U/Mo = 1/2$, soit une mole de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$ et 7/2 moles de $(CH_3COO)_2UO_2, 2H_2O$.

L'examen au microscope optique du produit de la réaction révèle la présence de monocristaux jaunes, en forme de plaquettes.

Pour $M^+ = K^+$, le mélange de départ est composé de K_2MoO_4 , de $6UO_3, 1H_2O$ et de $6MoO_3$. L'examen au microscope révèle, également, la présence de monocristaux jaunes, en forme de plaquettes. L'analyse par diffraction X d'une partie de ces cristaux broyés indique que le diagramme est très proche de celui de $(NH_4)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$, synthétisé précédemment.

Pour $M^+ = H_3O^+$, étant donné que le mélange stoechiométrique $6(CH_3COO)_2UO_2, 2H_2O$ (ou $6UO_3, 1H_2O$) et $7MoO_3$ n'a pas abouti à la synthèse de $(H_3O)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$, diverses stoechiométries ont été essayées. Dans tous les cas, nous obtenons des mélanges pulvérulents hétérogènes dont la phase majoritaire est l'iriginite de formule : $H_2UO_2(MoO_4)_2, 3H_2O$. Cependant, pour le mélange $2MoO_3 - 1UO_3, 1H_2O$, il se forme une poudre homogène dont le diagramme de diffraction X est conforme à celui de l'iriginite accompagnée de plaquettes jaunes en très petit nombre. Un monocristal a été étudié à l'aide du diffractomètre NONIUS CAD4. Les paramètres de la maille orthorhombique obtenus après affinement par moindres carrés des angles θ des 25 réflexions de la recherche de maille sont $a = 25,56(16) \text{ \AA}$, $b = 13,95(16) \text{ \AA}$, $c = 10,735(8) \text{ \AA}$. Nous sommes donc en présence d'une phase isotype à $(NH_4)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$ et qui peut être formulée, par analogie : $(H_3O)_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$.

Nous avons également obtenu quelques cristaux à partir d'un mélange stoechiométrique de $Na_2MoO_4, 2H_2O$, $UO_3, 1H_2O$ et MoO_3 . Cependant, les cristaux étant de mauvaise qualité, nous n'avons effectué qu'une recherche de maille qui a révélé l'analogie de ce composé, noté $Na_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$, avec les phases précédentes.

III.2 - Caractéristiques cristallographiques et collectes des intensités

Nous ne détaillerons que le cas de la phase d'ammonium qui a fait l'objet de l'étude initiale.

Le monocristal utilisé a la forme d'un parallélépipède de dimensions $560 \times 40 \times 230 \text{ }\mu\text{m}^3$. L'étude par les méthodes photographiques classiques (cristal tournant et Weissenberg), l'axe de rotation étant la plus grande dimension de la plaquette, révèle une symétrie orthorhombique avec $a \approx 25,6 \text{ }\text{\AA}$, $b \approx 14,0 \text{ }\text{\AA}$, $c \approx 10,7 \text{ }\text{\AA}$. L'absence des réflexions $h0l$ avec $l = 2n+1$ et $hk0$ avec $h = 2n+1$ indique la présence d'un miroir avec glissement c perpendiculaire à l'axe \vec{b} de la maille et d'un miroir avec glissement a perpendiculaire à l'axe \vec{c} . Les deux groupes spatiaux envisageables sont donc $Pmca$ (groupe centrosymétrique) et $P2_1ca$ (groupe non centrosymétrique). Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide du diffractomètre quatre cercles PHILIPS PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'USTL. La recherche de 25 réflexions par la procédure Peak Hunting et leur indexation confirment la symétrie et les paramètres de maille de l'étude photographique.

Un quart de l'espace réciproque a été exploré en se limitant à $\theta \leq 25^\circ$, soit $0 \leq h \leq 30$, $-16 \leq k \leq 16$ et $-12 \leq l \leq 0$. Parmi les 7301 réflexions mesurées, seules 4564 ont une intensité supérieure à trois fois l'écart type ($I > 3\sigma(I)$) et sont considérées comme significatives. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation.

La moyenne des intensités des réflexions équivalentes est réalisée dans le groupe de Laue mmm . Il subsiste alors 2477 réflexions indépendantes. Le facteur de regroupement ou de fiabilité "interne" R_{int} ($R_{int} = \sum |I_o - I_{moy}| / \sum I_o$) vaut 0,1068.

A ce stade de l'étude, la composition de la phase étant inconnue, des corrections d'absorption rigoureuses, en utilisant la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [4], ne peuvent être appliquées.

Cependant, dans un premier temps, un coefficient d'absorption arbitraire $\mu = 200 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2$ est utilisé, les corrections seront améliorées au cours de l'affinement en utilisant un coefficient d'absorption de plus en plus exact jusqu'à sa valeur réelle $\mu = 264,7 \text{ cm}^{-1}$. Dans ces conditions, le facteur de regroupement est excellent : $R_{\text{int}} = 0,029$.

Le coefficient d'absorption d'un composé est calculé à l'aide de la formule $\mu = \rho \sum (\mu/\rho)_A C_A$.

- ρ : masse volumique du composé
- $(\mu/\rho)_A$: coefficient d'absorption massique de l'état A pour la longueur d'onde $\text{Mo}_{K\alpha}$
- C_A : taux massique de l'élément A dans le composé.

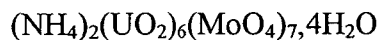
La structure a été déterminée dans le groupe spatial centrosymétrique Pmca, groupe correspondant à Pbcm (n°57) par permutation cab. Les coordonnées de la position générale et des positions particulières sont dans ce cas :

8e	1	$x, y, z ; 1/2+x, \bar{y}, -z ; \bar{x}, y, 1/2-z ; 1/2-x, \bar{y}, 1/2+z ;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} ; 1/2-x, y, z ; x, \bar{y}, 1/2+z ; 1/2+x, y, 1/2-z.$
4d	m	$1/4, y, z ; 3/4, \bar{y}, \bar{z} ; 3/4, y, 1/2-z ; 1/4, \bar{y}, 1/2+z.$
4c	2	$0, y, 1/4 ; 1/2, \bar{y}, 3/4 ; 0, \bar{y}, 3/4 ; 1/2, y, 1/4.$
4b	$\bar{1}$	$0, 1/2, 0 ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2.$
4a	$\bar{1}$	$0, 0, 0 ; 0, 0, 1/2 ; 1/2, 0, 0 ; 1/2, 0, 0 ; 1/2, 0, 1/2.$

Les paramètres de la collecte des intensités de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$ sont rassemblés dans le tableau 5.

Les caractéristiques cristallographiques, les paramètres des collectes des intensités et les résultats de l'affinement pour $\text{K}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 4\text{H}_2\text{O}$ sont donnés en annexe 4.

Tableau 5 : Paramètres de collecte des intensités et données cristallographiques de



Données cristallographiques :

Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pmca
Paramètres de maille	$a = 25,589(3) \text{ \AA}$ $b = 13,964(1) \text{ \AA}$ $c = 10,734(1) \text{ \AA}$
Volume de maille	3836 \AA^3
Z	4
Masse volumique calculée	$4,93 \text{ g.cm}^{-3}$

Collecte des intensités :

Diffractomètre	PHILIPS PW 1100
Radiation MoK α	$0,7107 \text{ \AA}$
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Domaine angulaire θ exploré (°)	2-25
Réflexions standards	430, 002, $\overline{023}$
(mesurées toutes les deux heures)	
Espace réciroque exploré	$0 \leq h \leq 30, -16 \leq k \leq 16, -12 \leq l \leq 0$
Nombre de réflexions mesurées	7301
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	4564
Nombre de réflexions indépendantes	2477
Coefficient d'absorption $\mu(\text{cm}^{-1})$	264,7
Faces limitant le cristal et distances	100, $\overline{100}$ 0,0114
entre les faces (cm)	010, $0\overline{1}0$ 0,0019
	001, $00\overline{1}$ 0,0284
Facteur de regroupement Rint	0,029
Nombre de paramètres affinés	159
$R = \Sigma[F_o - F_c] / \Sigma F_o $	0,031
$R_w = (\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o ^2)^{1/2}$	0,037
$w = 1$	

III.3 - Affinement des structures

III.3.1 - $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, n\text{H}_2\text{O}$

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson permet de localiser deux atomes d'uranium en position générale (8e) avec $x \approx 0,09$; $y \approx 0,63$; $z \approx 0,07$ et $x \approx 0,08$; $y \approx 0,12$; $z \approx 0,07$. L'affinement des coordonnées atomiques est réalisé à l'aide d'une version locale du programme SFLS-5 [5]. Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des «Tables Internationales de Radiocristallographie» [6]. Ils sont corrigés de la dispersion anormale selon les données de Cromer et Libermann [7]. Après affinement des coordonnées atomiques de ces atomes d'uranium, affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope, les facteurs R et R_w valent respectivement 0,494 et 0,510. La synthèse de Fourier différence présente des maxima correspondant à deux sites (4d) ($1/4, y, z$ avec $y \approx 0,14$; $z \approx 0,42$ et $y \approx 0,40$; $z \approx 0,01$). L'affinement des coordonnées correspondantes, en occupant ces positions par deux atomes d'uranium, conduit à $R = 0,324$ et $R_w = 0,363$. Une nouvelle synthèse de Fourier différence indique des maxima correspondant à trois sites (8e) avec $x \approx 0,59$; $y \approx 0,60$; $z \approx 0,06$ - $x \approx 0,60$; $y \approx 0,11$; $z \approx 0,08$ et $x \approx 0,66$; $y \approx 0,33$; $z \approx 0,24$ et à un site (4c) ($0, y, 1/4$ avec $y \approx 0,83$). Si l'on considère ces positions occupées par des atomes de molybdène, les facteurs de reliabilité valent $R = 0,111$ et $R_w = 0,132$. En affectant les atomes d'uranium et de molybdène d'une agitation thermique anisotrope, l'affinement converge jusqu'à $R = 0,109$ et $R_w = 0,130$.

De nouvelles synthèses de Fourier différence alternées avec des cycles d'affinement permettent de révéler progressivement l'occupation de 26 sites cristallographiques différents. Parmi ceux - ci, huit, de O(1) à O(8) sont, par couples, à environ 1,75 - 1,80 Å des quatre atomes d'uranium et correspondent aux atomes d'oxygène de quatre ions uranyles UO_2^{2+} ;

quatorze sont à environ 1,75 Å des atomes de molybdène (O(9) à O(12) proches de Mo(1), O(13) à O(16) proches de Mo(2), O(17) et O(18) proches de Mo(3), O(19) à O(22) proches de Mo(4)) et correspondent donc aux atomes d'oxygène de quatre entités MoO_4^{2-} . Ces 22 sites sont donc attribués à des atomes d'oxygène ; la formule brute est alors $\text{U}_6\text{Mo}_7\text{O}_{38}$ avec $Z = 4$; si on admet la présence de molybdène et d'uranium au degré +6, il manque alors deux charges positives correspondant à deux ions NH_4^+ .

Parmi les 4 sites restants, deux sont situés à 2,55 et 2,51 Å respectivement de U(3) et U(4) et sont attribués à des atomes d'oxygène de molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(23)$ et $\text{H}_2\text{O}(24)$. Les deux derniers sont occupés par les atomes d'azote des ions NH_4^+ . Pour respecter la neutralité électrique, le site de $\text{NH}_4^+(2)$ est occupé à moitié, ce qui permet "d'éviter" la distance $\text{NH}_4^+(2) - \text{NH}_4^+(2)^{\text{vi}}$ entre deux positions reliées par le miroir m perpendiculaire à \vec{a} trop courte (2,52 Å), l'occupation d'une position interdit l'occupation de l'autre (la carte de symétrie VI correspond à l'opération de symétrie par rapport à $m : 1/2-x ; y ; z$). Cette occupation partielle conduit à des facteurs de température comparables pour les deux ions ammonium ($\approx 5 \text{ Å}^2$). Nous pouvons remarquer que si l'on affine $\text{NH}_4^+(2)$ en site particulier (4d) ($1/4, y, z$), le facteur d'agitation thermique de cet atome tend vers 90 Å^2 alors que le coefficient d'agitation thermique de $\text{NH}_4^+(1)$ ne varie pratiquement pas ($\approx 5 \text{ Å}^2$), ce qui paraît peu réaliste.

La formule obtenue à cette étape de l'étude structurale est $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,2\text{H}_2\text{O}$. Il manque donc deux molécules d'eau qui ne peuvent être mises en évidence sur une dernière synthèse de Fourier différence. Nous reviendrons sur ce problème lors de l'étude des phases $M^+ = K^+, \text{H}_3\text{O}^+$.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement et les coefficients d'agitation thermique isotropes (O, N) ou isotropes équivalents (U, Mo) sont rassemblés dans le tableau 6. Les coefficients d'agitation thermique anisotropes sont donnés dans le tableau 7.

Tableau 6 : Coordonnées atomiques et coefficients de température isotropes

ou isotropes équivalents pour $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atome	Site (taux d'occupation)	x	y	z	B ou B _{eq} (Å ²)
U(1)	8e (1)	0,08366(2)	0,63089(3)	0,06836(4)	0,74(1)
U(2)	8e (1)	0,07314(2)	0,86475(4)	0,55941(4)	0,89(1)
U(3)	4d (1)	$\frac{3}{4}$	0,86496(6)	0,59383(7)	1,17(2)
U(4)	4d (1)	$\frac{1}{4}$	0,39633(6)	-0,01552(7)	0,96(2)
Mo(1)	8e (1)	0,59768(4)	0,60827(8)	0,0868(1)	0,83(2)
Mo(2)	8e (1)	0,59985(4)	0,10645(8)	0,0810(1)	1,03(3)
Mo(3)	4c (1)	0	0,8287(1)	$\frac{1}{4}$	0,96(4)
Mo(4)	8e (1)	0,65361(4)	0,33640(8)	0,2410(1)	0,94(3)
O(1)	8e (1)	0,1480(4)	0,6519(7)	0,1259(9)	1,9(2)
O(2)	8e (1)	0,0202(3)	0,6135(6)	0,0085(9)	1,5(2)
O(3)	8e (1)	0,1384(3)	0,8836(7)	0,5110(9)	1,6(2)
O(4)	8e (1)	0,0088(3)	0,1604(7)	0,1119(9)	1,6(2)
O(5)	4d (1)	$\frac{3}{4}$	0,810(1)	0,449(1)	2,2(3)
O(6)	4d (1)	$\frac{3}{4}$	0,922(1)	0,740(2)	3,2(3)
O(7)	4d (1)	$\frac{1}{4}$	0,522(1)	-0,030(1)	2,2(3)
O(8)	4d (1)	$\frac{1}{4}$	0,2698(9)	0,002(1)	1,3(2)
O(9)	8e (1)	0,5671(3)	0,5702(6)	0,2274(8)	0,9(1)
O(10)	8e (1)	0,6657(3)	0,6181(7)	0,1048(9)	1,6(2)
O(11)	8e (1)	0,5849(3)	0,5378(6)	-0,0474(8)	1,2(2)
O(12)	8e (1)	0,5747(3)	0,7251(7)	0,0612(9)	1,7(2)
O(13)	8e (1)	0,5918(3)	0,2300(7)	0,0542(9)	1,7(2)
O(14)	8e (1)	0,5881(3)	0,0784(7)	0,239(1)	2,1(2)
O(15)	8e (1)	0,5667(3)	0,0336(6)	-0,0258(8)	1,1(1)
O(16)	8e (1)	0,6659(4)	0,0818(8)	0,054(1)	2,7(2)
O(17)	8e (1)	0,0467(4)	0,7568(7)	0,1768(9)	1,9(2)
O(18)	8e (1)	0,0337(3)	0,8977(7)	0,3606(8)	1,5(2)
O(19)	8e (1)	0,6913(3)	0,4066(7)	0,3447(8)	1,3(2)
O(20)	8e (1)	0,6959(4)	0,2560(8)	0,170(1)	2,3(2)
O(21)	8e (1)	0,6220(3)	0,4099(7)	0,1286(9)	1,5(2)
O(22)	8e (1)	0,6060(3)	0,2713(7)	0,3223(9)	1,7(2)
H ₂ O(23)	4d (1)	$\frac{1}{4}$	0,626(1)	0,252(1)	2,5(3)
H ₂ O(24)	4d (1)	$\frac{1}{4}$	-0,031(1)	0,504(2)	2,8(3)
H ₂ O(25)	8e (1)	0,325(2)	0,870(4)	0,245(5)	28(2)
NH ₄ (1)	4c (1)	0	0,388(1)	$\frac{1}{4}$	4,6(4)
NH ₄ (2)	8e ($\frac{1}{2}$)	0,201(1)	0,845(2)	0,282(3)	5,7(7)

Tableau 7 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes d'uranium et de molybdène de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U(1)	0,0124(2)	0,0097(2)	0,0061(3)	0,0012(2)	0,0000(2)	-0,0006(2)
U(2)	0,0144(2)	0,0113(3)	0,0082(3)	-0,0005(2)	0,0012(2)	0,0011(2)
U(3)	0,0129(3)	0,0178(4)	0,0139(4)	0	0	0,0056(3)
U(4)	0,0101(3)	0,0172(4)	0,0092(4)	0	0	0,0010(3)
Mo(1)	0,0110(5)	0,0133(6)	0,0073(5)	-0,0021(5)	0,0022(4)	-0,0022(5)
Mo(2)	0,0172(5)	0,0113(6)	0,0106(6)	-0,0021(5)	-0,0025(4)	-0,0015(5)
Mo(3)	0,0202(8)	0,0103(8)	0,0060(8)	0	0,0028(6)	0
Mo(4)	0,0134(5)	0,0133(6)	0,0090(6)	0,0014(5)	-0,0010(4)	-0,0004(5)

III.3.2 - $\text{K}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,n\text{H}_2\text{O}$

Les intensités diffractées pour les monocristaux de $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{K}^+$ et H_3O^+) ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique NONIUS CAD4. L'ensemble des informations concernant les caractéristiques cristallographiques, la collecte des intensités, les corrections d'absorption et les résultats de l'affinement pour les deux monocristaux sont rassemblés dans l'annexe 4.

Dans les deux cas, le processus de recherche de 25 réflexions et leur indexation conduisent à une maille orthorhombique. Les extinctions systématiques $h0l$, $l = 2n+1$ et $hk0$, $h = 2n+1$ confirment le groupe spatial Pmca identique à celui de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$.

L'étude structurale est abordée en positionnant les atomes d'uranium dans les mêmes sites que pour la phase d'ammonium. Les atomes de molybdène, de potassium (ou d'oxygène de l'ion hydronium) et d'oxygène sont localisés successivement après des cycles d'affinement et des synthèses de Fourier différence. Les positions sont très proches de celles de la phase

$M^+ = NH_4^+$. Cependant, l'ion $K^+(2)$ est localisé sur la synthèse de Fourier différence à $x \approx 0,24$; $y \approx 0,84$; $z \approx 0,30$, soit à proximité du miroir m , et, par conséquent, proche d'une position particulière (4d). Si, par analogie avec $M^+ = NH_4^+$, on affine $K^+(2)$ en position générale avec un taux d'occupation de moitié, la coordonnée x s'affine à la valeur 0,244(2) et, la distance séparant $K^+(2)$ de $K^+(2)^{vi}$ est de 0,32 Å. Si on affine cet atome en position particulière, le coefficient d'agitation thermique n'évolue quasiment pas.

Pour $M^+ = H_3O^+$, le même problème se pose, à savoir la présence de $H_3O^+(2)$ proche d'une position particulière ($x \approx 0,22$; $y \approx 0,84$; $z \approx 0,30$). Dans un premier temps, nous l'affinons dans une position particulière 4d (1/4, y , z). Le coefficient d'agitation thermique s'élève alors à 38 Å², alors que celui de $H_3O^+(1)$ ne vaut que 1,42 Å². Mais, si $H_3O^+(2)$ est affiné en position générale avec un taux d'occupation de moitié, la valeur x vaut 0,220(4), la distance $H_3O^+(2) - H_3O^+(2)^{vi}$ vaut 0,96 Å et le coefficient d'agitation thermique tend vers 8 Å². Pour ces raisons, $H_3O^+(2)$ est affiné en position générale (8e) avec un taux d'occupation de moitié. A ce stade de l'étude structurale, la formule de ces composés s'écrit $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7,2H_2O$.

Pour le composé K^+ , une nouvelle synthèse de Fourier différence présente un maximum correspondant à un atome d'oxygène O(25), appartenant à une molécule d'eau. Si cet atome d'oxygène est affiné en position générale avec un taux d'occupation de moitié, la distance le séparant de $K^+(2)$ vaut 2,412 Å et son coefficient d'agitation thermique s'élève à 2,06 Å². Cependant, en l'affinant en position générale mais avec un taux d'occupation de 1, l'atome $H_2O(25)$ est alors distant de $K^+(2)$ de 2,67 Å et son coefficient d'agitation thermique vaut 8,76 Å², valeurs plus conformes aux valeurs généralement obtenues pour ce type d'atome. C'est pourquoi nous gardons la deuxième hypothèse qui permet, de plus, d'obtenir la formule déduite des courbes d'ATG, soit : $K_2(UO_2)_6(MoO_4)_7,4H_2O$.

Pour les composés H_3O^+ et NH_4^+ , cet atome d'oxygène O(25) n'étant pas visualisé sur la dernière synthèse de Fourier différence, nous l'avons introduit dans l'affinement avec les coordonnées trouvées pour K^+ . Dans un premier temps, nous l'avons affiné avec un taux d'occupation de moitié. La molécule d'eau $\text{H}_2\text{O}(25)$ est distante de $\text{H}_3\text{O}^+(2)$ de 2,774 Å et le coefficient d'agitation thermique vaut 6 Å² (pour $\text{NH}_4^+ : \text{H}_2\text{O}(25) - \text{NH}_4^+(2) = 3,283$ Å, $B_{\text{H}_2\text{O}(25)} = 12$ Å²). Cependant, si on affine cette molécule d'eau avec un taux d'occupation de 1, la distance $\text{H}_2\text{O}(25) - \text{H}_3\text{O}^+(2)$ passe à 2,446 Å et son coefficient d'agitation thermique augmente jusqu'à 15 Å² (pour $\text{NH}_4^+ : \text{H}_2\text{O}(25) - \text{NH}_4^+(2) = 3,283$ Å, $B_{\text{H}_2\text{O}(25)} = 28$ Å²). Pour les deux composés, nous gardons l'hypothèse du taux d'occupation de 1 car, dans ce cas, la distance $\text{H}_2\text{O}(25) - \text{H}_3\text{O}^+(2)$ de 2,446 Å, est proche de celles déjà rencontrées dans la littérature pour des ions H_5O_2^+ (par exemple, 2,41(2) Å dans le composé $(\text{H}_5\text{O}_2^+)[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$) [8]. De plus, pour le composé NH_4^+ , la présence d'une molécule d'eau occupant entièrement une position générale est confirmée par l'ATG. La formule de ces composés peut donc s'écrire : $\text{M}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7,4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$ et H_3O^+).

Le tableau 8 rassemble les distances $\text{M}^+(2) - \text{H}_2\text{O}(25)$, $\text{M}^+(2) - \text{M}^+(2)^{\text{vi}}$, $\text{H}_2\text{O}(25) - \text{H}_2\text{O}(25)^{\text{vi}}$. On peut remarquer, dans les cas où $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ et H_3O^+ , que pour l'ion $\text{M}^+(2)^{\text{vi}}$, les distances avec $\text{M}^+(2)$ ou $\text{H}_2\text{O}(25)$ et $\text{M}^+(2)^{\text{vi}}$ sont très courtes. Pour $\text{M}^+ = \text{K}^+$, le groupe spatial est donc Pmca et l'ion M^+ occupe une position dans le miroir m, par contre pour $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ ou H_3O^+ , ces résultats conduisent à mettre en cause l'existence du miroir m et sont en faveur du groupe spatial non centrosymétrique P2₁ca. Cependant, l'affinement dans ce groupe spatial ne nous a pas semblé réaliste.

*Tableau 8 : Distances (Å) entre H₂O(25), H₂O(25)^{vi}, M⁺(2) et M⁺(2)^{vi}
pour les composés NH₄⁺, K⁺, et H₃O⁺*

	NH ₄ ⁺	K ⁺	H ₃ O ⁺
M ⁺ (2) - M ⁺ (2) ^{vi}	2,52(6)	-	0,96(23)
H ₂ O(25) - M ⁺ (2)	3,22(6)	2,66(2)	2,44(12)
H ₂ O(25) - M ⁺ (2) ^{vi}	0,85(6)	-	1,54(12)
H ₂ O(25) ^{vi} - M ⁺ (2)	0,85(6)	2,66(2)	1,54(12)
H ₂ O(25) ^{vi} - M ⁺ (2) ^{vi}	3,22(6)	-	2,44(12)
H ₂ O(25) - H ₂ O(25) ^{vi}	3,84(10)	5,03(3)	3,73(10)

Lors des derniers cycles d'affinement, les atomes U, Mo et K sont affectés d'une agitation thermique anisotrope alors que l'agitation thermique des atomes d'oxygène est maintenue isotrope.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont rassemblées dans l'annexe 4 (tableau A4₂). Le tableau A4₃ rapporte les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope.

III.4 - Description des structures

Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau 9 pour (NH₄)₂(UO₂)₆(MoO₄)₇.4H₂O, et dans l'annexe 4 (tableau A4₄) pour K₂(UO₂)₆(MoO₄)₇.4H₂O et (H₃O)₂(UO₂)₆(MoO₄)₇.4H₂O.

Les sommes des valences de liaison sont également reportées dans le tableau 9 pour M⁺ = NH₄⁺ et dans l'annexe 4 (tableau A4₅) pour M⁺ = H₃O⁺ et K⁺. Nous expliquons ci - après, brièvement, le mode de calcul de ces valences de liaison.

Tableau 9 : Principales distances (Å) et angles (°) dans (NH₄)₂(UO₂)₆(MoO₄)₇·4H₂O

Environnement de U(1)

		s		
U(1) - O(1)	1,782(9)	2,21	O(1) - U(1) - O(2)	178(10)
U(1) - O(2)	1,763(8)	2,32	O(1) - U(1) - O(9) ^{viii} ₁₀₀	84,5(6)
U(1) - O(9) ^{viii} ₁₀₀	2,386(8)	0,43	O(1) - U(1) - O(11) ⁱⁱ ₁₁₀	100,6(7)
U(1) - O(11) ⁱⁱ ₁₁₀	2,366(9)	0,46	O(1) - U(1) - O(13) ⁱⁱ ₁₁₀	88,6(6)
U(1) - O(13) ⁱⁱ ₁₁₀	2,36(1)	0,46	O(1) - U(1) - O(17)	94,5(7)
U(1) - O(17)	2,31(1)	0,53	O(1) - U(1) - O(21) ⁱⁱ ₁₁₀	88,1(6)
U(1) - O(21) ⁱⁱ ₁₁₀	2,398(8)	0,42		

S = 6,83

O(2) - U(1) - O(9) ^{viii} ₁₀₀	97,0(7)
O(2) - U(1) - O(11) ⁱⁱ ₁₁₀	80,8(6)
O(2) - U(1) - O(13) ⁱⁱ ₁₁₀	89,5(6)
O(2) - U(1) - O(17)	84,9(6)
O(2) - U(1) - O(21) ⁱⁱ ₁₁₀	91,3(6)

Environnement de U(2)

		s		
U(2) - O(3)	1,768(8)	2,29	O(3) - U(2) - O(4) ^{vii} ₀₁₀	177(8)
U(2) - O(4) ^{vii} ₀₁₀	1,775(9)	2,25	O(3) - U(2) - O(12) ^{viii} ₁₀₀	86,9(6)
U(2) - O(12) ^{viii} ₁₀₀	2,34(1)	0,49	O(3) - U(2) - O(14) ⁱⁱ ₁₁₁	93,8(7)
U(2) - O(14) ⁱⁱ ₁₁₁	2,33(1)	0,50	O(3) - U(2) - O(15) ^{viii} ₁₁₀	82,8(5)
U(2) - O(15) ^{viii} ₁₁₀	2,392(8)	0,42	O(3) - U(2) - O(18)	96,2(6)
U(2) - O(18)	2,404(9)	0,41	O(3) - U(2) - O(22) ⁱⁱ ₁₁₁	86,7(6)
U(2) - O(22) ⁱⁱ ₁₁₁	2,434(9)	0,38		

S = 6,74

O(4) ^{vii} ₀₁₀ - U(2) - O(14) ⁱⁱ ₁₁₁	85,7(6)
O(4) ^{vii} ₀₁₀ - U(2) - O(15) ^{viii} ₁₁₀	100,3(7)
O(4) ^{vii} ₀₁₀ - U(2) - O(18)	86,0(6)
O(4) ^{vii} ₀₁₀ - U(2) - O(22) ⁱⁱ ₁₁₁	90,0(6)
O(4) ^{vii} ₀₁₀ - U(2) - O(12) ^{viii} ₁₀₀	91,5(7)

Environnement de U(3)

		s		
U(3) - O(5)	1,73(1)	2,54	O(5) - U(3) - O(6)	179(15)
U(3) - O(6)	1,76(2)	2,34	O(5) - U(3) - O(16) ^{iv} ₁₁₀	88,6(8)
U(3) - O(16) ^{iv} ₁₁₀	2,32(1)	0,52	O(5) - U(3) - O(16) ^{vii} ₀₁₀	88,6(8)
U(3) - O(16) ^{vii} ₀₁₀	2,32(1)	0,52	O(5) - U(3) - O(20) ^{iv} ₁₁₀	89,5(8)
U(3) - O(20) ^{iv} ₁₁₀	2,33(1)	0,50	O(5) - U(3) - O(20) ^{vii} ₀₁₀	89,5(8)
U(3) - O(20) ^{vii} ₀₁₀	2,33(1)	0,50	O(5) - U(3) - O(24) ⁱⁱ ₀₁₁	92(1)
U(3) - O(24) ⁱⁱ ₀₁₁	2,55(2)	0,28		

S = 7,20

O(6) - U(3) - O(16) ^{iv} ₁₁₀	91,1(8)
O(6) - U(3) - O(16) ^{vii} ₀₁₀	91,1(8)
O(6) - U(3) - O(20) ^{iv} ₁₁₀	91,1(9)
O(6) - U(3) - O(20) ^{vii} ₀₁₀	91,1(9)
O(6) - U(3) - O(24) ⁱⁱ ₀₁₁	87(1)

Environnement de U(4)

		s		
U(4) - O(7)	1,77(1)	2,28	O(7) - U(4) - O(8)	179(13)
U(4) - O(8)	1,78(1)	2,22	O(7) - U(4) - O(10) ⁱⁱ ₁₁₀	92,8(7)
U(4) - O(10) ⁱⁱ ₁₁₀	2,369(9)	0,45	O(7) - U(4) - O(10) ^v ₁₁₀	92,8(7)
U(4) - O(10) ^v ₁₁₀	2,369(9)	0,45	O(7) - U(4) - O(19) ⁱⁱ ₁₀₀	90,4(8)
U(4) - O(19) ⁱⁱ ₁₀₀	2,374(8)	0,45	O(7) - U(4) - O(19) ^{viii} ₁₀₀	90,4(8)
U(4) - O(19) ^{viii} ₁₀₀	2,374(8)	0,45	O(7) - U(4) - O(23) ^{iv} ₀₁₁	92(1)
U(4) - O(23) ^{iv} ₀₁₁	2,51(1)	0,31		
		S = 6,61		
			O(8) - U(4) - O(10) ⁱⁱ ₁₁₀	87,7(6)
			O(8) - U(4) - O(10) ^v ₁₁₀	87,7(6)
			O(8) - U(4) - O(19) ⁱⁱ ₁₀₀	88,6(7)
			O(8) - U(4) - O(19) ^{viii} ₁₀₀	88,6(7)
			O(8) - U(4) - O(23) ^{iv} ₀₁₁	89(1)

Environnement de Mo(1)

		s		
Mo(1) - O(9)	1,779(8)	1,41	O(9) - Mo(1) - O(10)	111,4(9)
Mo(1) - O(10)	1,758(9)	1,50	O(9) - Mo(1) - O(11)	116(1)
Mo(1) - O(11)	1,775(9)	1,43	O(9) - Mo(1) - O(12)	105,2(9)
Mo(1) - O(12)	1,76(1)	1,49	O(10) - Mo(1) - O(11)	108,3(9)
Moyenne	1,77	S = 5,83	O(10) - Mo(1) - O(12)	106,1(9)
			O(11) - Mo(1) - O(12)	109,1(9)

Environnement de Mo(2)

		s		
Mo(2) - O(13)	1,76(1)	1,49	O(13) - Mo(2) - O(14)	111(1)
Mo(2) - O(14)	1,77(1)	1,45	O(13) - Mo(2) - O(15)	114(1)
Mo(2) - O(15)	1,751(8)	1,52	O(13) - Mo(2) - O(16)	106(1)
Mo(2) - O(16)	1,75(1)	1,53	O(14) - Mo(2) - O(15)	115(1)
Moyenne	1,76	S = 5,99	O(14) - Mo(2) - O(16)	106(1)
			O(15) - Mo(2) - O(16)	104,2(9)

Environnement de Mo(3)

		s		
Mo(3) - O(17)	1,75(1)	1,53	O(17) - Mo(3) - O(17) ⁱⁱⁱ	110(1)
Mo(3) - O(17) ⁱⁱⁱ	1,75(1)	1,53	O(17) - Mo(3) - O(18)	106(1)
Mo(3) - O(18)	1,755(9)	1,51	O(17) - Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	106(1)
Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	1,755(9)	1,51	O(17) ⁱⁱⁱ - Mo(3) - O(18)	110(1)
Moyenne	1,75	S = 6,08	O(17) ⁱⁱⁱ - Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	110(1)
			O(18) - Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	106(1)

Environnement de Mo(4)

		s		
Mo(4) - O(19)	1,75(2)	1,53	O(19) - Mo(4) - O(20)	107(1)
Mo(4) - O(20)	1,74(2)	1,57	O(19) - Mo(4) - O(21)	110,8(9)
Mo(4) - O(21)	1,77(2)	1,45	O(19) - Mo(4) - O(22)	110,7(9)

Mo(4) - O(22)	1,74(2)	1,57	O(20) - Mo(4) - O(21)	111(1)
Moyenne	1,75	S = 6,12	O(20) - Mo(4) - O(22)	108(1)
			O(21) - Mo(4) - O(22)	108,7(9)

$O(n)^x_{pqr}$: représente l'atome O(n) avec la symétrie x et la translation pa + qb + rc
 Cartes de symétrie : i : x, y, z ; ii : x+1/2, -y, -z ; iii : -x, y, 1/2-z ; iv : 1/2-x, -y, 1/2+z ;
 v : -x, -y, -z ; vi : 1/2-x, y, z ; vii : x, -y, 1/2+z ; viii : 1/2+x, y, 1/2-z.

Dans le cadre du modèle ionique de la liaison chimique, Pauling [9] a introduit, en 1929, la notion de force électrostatique de liaison ou de valence de liaison. La force moyenne s de la 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) :

$$s = (r/r_o)^{-N} \quad (1) \quad \text{et} \quad s = \exp [(r_o - r)/B] \quad (2)$$

où r, N et B sont des paramètres empiriques qui ont été tabulés [10,11]

La valence V_i d'un cation i est égale à la somme des valences de liaison s_{ij} entre le cation i et les anions j qui constituent son polyèdre de coordination [12]

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (3)$$

La valeur de N varie d'une paire anion - cation à l'autre alors que B est pratiquement indépendant des espèces chimiques. L'équation (2) est donc préférée ; (3) devient alors :

$$V_i = \sum_j \exp[(r_o - r_{ij}) / B] \quad (4)$$

Une valeur de r_o est calculée pour chaque paire cation - anion [13]. 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 des atomes de facteur de diffusion voisins dans les sites

(ex. : Al^{3+} et Si^{4+} , Pb^{2+} et Bi^{3+} , F^- et O^{2-})

Chaque atome de molybdène est entouré tétraédriquement de quatre atomes d'oxygène (fig.7). Les tétraèdres MoO_4^{2-} sont peu déformés, les distances Mo - O varient de 1,74 à 1,78 Å pour $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$, de 1,73 à 1,77 Å pour $\text{M} = \text{K}^+$ et de 1,72 à 1,83 Å pour $\text{M}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$. Pour l'ensemble des trois composés, les moyennes Mo - O à l'intérieur des tétraèdres MoO_4 sont comprises entre 1,73 et 1,78 Å, valeurs en bon accord avec la somme des rayons ioniques de Mo^{6+} en coordination (IV) ($r_{\text{Mo}^{6+}(\text{IV})} = 0,41 \text{ Å}$) et de O^{2-} en coordination (IV) ($r_{\text{O}^{2-}(\text{IV})} = 1,38 \text{ Å}$) [3].

Les tétraèdres MoO_4 sont isolés les uns des autres et peuvent donc être considérés comme des ions MoO_4^{2-} .

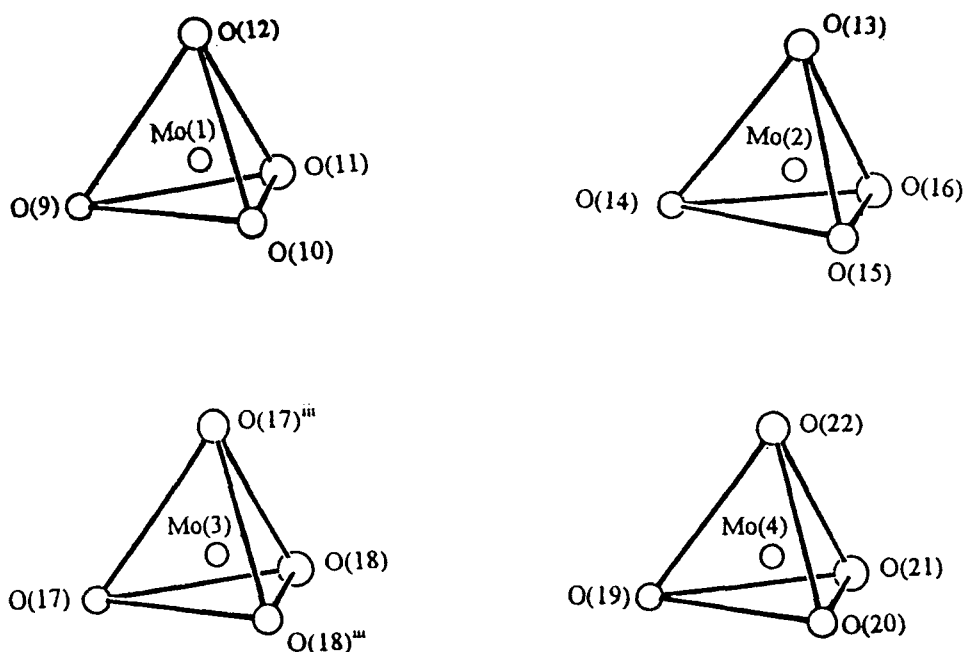


Figure 7 : Environnement des atomes de molybdène

De façon générale, les distances interatomiques se situent dans une fourchette plus large dans le cas $\text{M}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$. Ce résultat se retrouve au niveau des sommes de valences de liaison pour les atomes de molybdène. Alors qu'elles sont comprises entre 5,93 et 6,10 dans le cas de $\text{M}^+ = \text{K}^+$ et entre 5,83 et 6,07 dans le cas de $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$, valeurs tout à fait en accord avec le degré +6 du molybdène, elles sont beaucoup plus dispersées dans le cas $\text{M}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ puisque comprises entre 5,70 et 6,46.

Dans le cas $M^+ = H_3O^+$, le cristal est de dimensions plus petites, notamment dans la direction perpendiculaire aux plans (010), et sans doute de moins bonne qualité, ce qui se traduit par un nombre de réflexions d'intensité $I < 3\sigma(I)$ supérieur, par des corrections d'absorption moins « efficaces » et, par conséquent, conduit à des déviations standards sur les paramètres affinés plus élevées, à des facteurs de reliabilité moins bons et à des distances interatomiques moins précises et donc plus dispersées.

Les quatre atomes d'uranium cristallographiquement indépendants sont liés à deux atomes d'oxygène à une distance courte (comprise entre 1,73 et 1,81 Å pour l'ensemble des trois composés), l'angle O - U - O est proche de 180° ; ces valeurs sont caractéristiques de l'existence d'ions uranyles UO_2^{2+} . Les atomes d'oxygène de ces ions uranyles ne participent évidemment pas à la coordination des atomes de molybdène (fig.8).

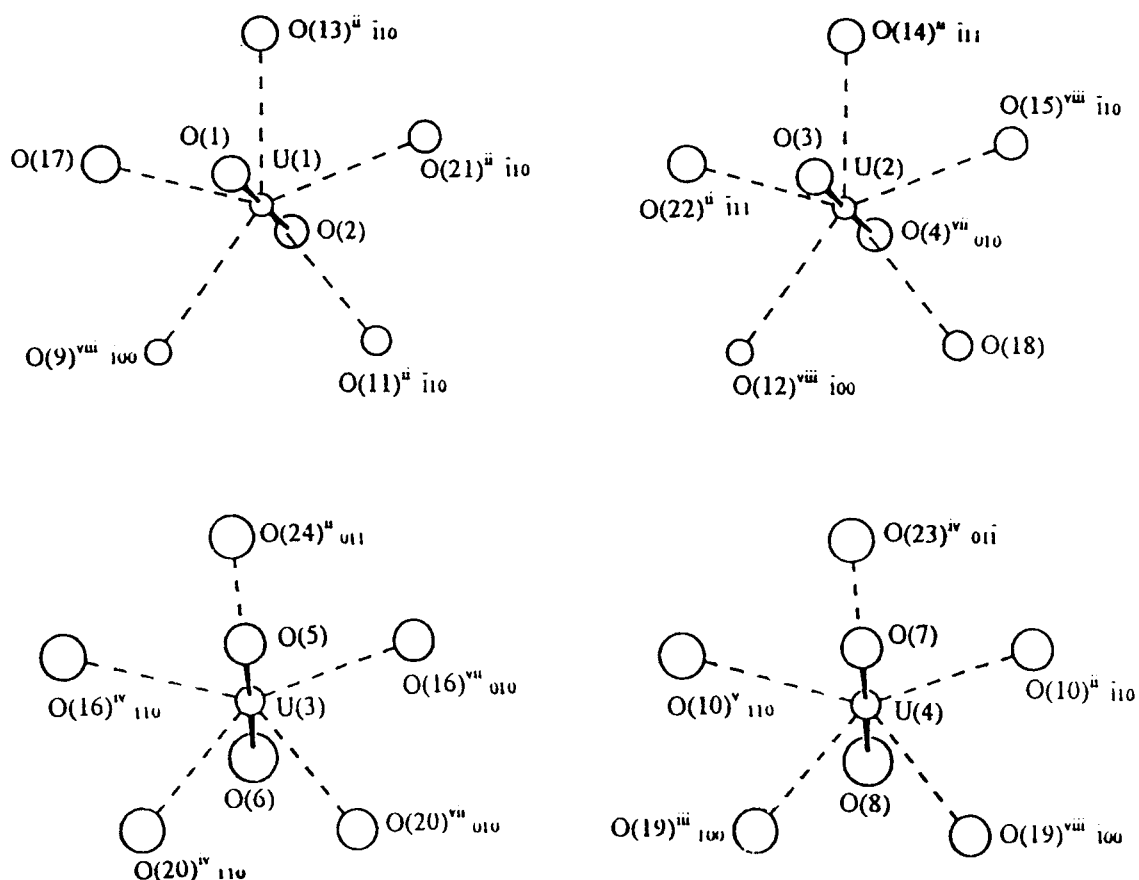


Figure 8 : Environnement des atomes d'uranium

Les polyèdres de coordination des atomes d'uranium sont complétés par cinq atomes d'oxygène situés pratiquement dans un plan perpendiculaire à l'ion UO_2^{2+} et appelés oxygènes équatoriaux pour former une bipyramide à base pentagonale UO_7 , coordination tout à fait classique pour l'uranium (VI). Les distances équatoriales sont comprises entre 2,30 et 2,55 Å.

Il convient de distinguer deux catégories d'ions uranyle : ceux qui sont situés dans les sites de multiplicité 8 (U(1) et U(2)) et ceux qui occupent des sites particuliers de multiplicité 4 (U(3) et U(4)) (fig.9). Pour les premiers, chaque atome d'oxygène équatorial provient d'un molybdate différent, chaque groupement molybdate reliant quatre groupements uranyles. Pour les seconds, situés dans les miroirs m en $x = 1/4$ et $x = 3/4$, un atome d'oxygène est dans le miroir alors que les quatre autres possèdent le miroir comme élément de symétrie ; l'atome d'oxygène dans le miroir (site (4d)) est alors plus éloigné de l'uranium (2,50 - 2,55 Å) que les quatre autres ($\approx 2,37$ Å) et appartient à une molécule d'eau. La valeur de la distance entre U et H_2O est parfaitement conforme à celles rencontrées dans la littérature. Citons, à titre d'exemple, $\text{Ba}(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ où U - OH_2 vaut 2,45(3) Å [14]. La somme des valences de liaison des atomes d'uranium est toujours nettement supérieur à 6. Ces résultats confirment la conclusion de Dickens et Garry [15] : de nouveaux paramètres sont nécessaires pour appliquer le modèle de liaison de valence à l'uranium dans les ions uranyle.

Les ions $\text{M}^+(1)$ et $\text{M}^+(2)$ sont entourés, respectivement de 10 et 6 atomes d'oxygène (Fig.10). Pour $\text{M}^+(1)$, il s'agit de deux oxygènes $\text{O}(2)^{\text{v}}_{010}$ et $\text{O}(2)^{\text{vii}}_{010}$ appartenant à deux ions uranyle ($\text{U}(1)^{\text{v}}_{010}$ et $\text{U}(1)^{\text{vii}}_{010}$), de quatre oxygènes ($\text{O}(9)^{\text{vi}}$, $\text{O}(9)^{\text{viii}}_{100}$, $\text{O}(11)^{\text{ii}}_{110}$ et $\text{O}(11)^{\text{iv}}_{010}$) provenant à la fois de deux polyèdres $\text{U}(1)\text{O}_7$ et de deux tétraèdres $\text{Mo}(1)\text{O}_4$ et de quatre oxygènes partagés entre U(2) - Mo(4) et U(3) - Mo(4). En ce qui concerne $\text{M}^+(2)$, le polyèdre de coordination est constitué de trois atomes d'oxygène faisant partie d'ions uranyles et de trois oxygènes de molécules d'eau.

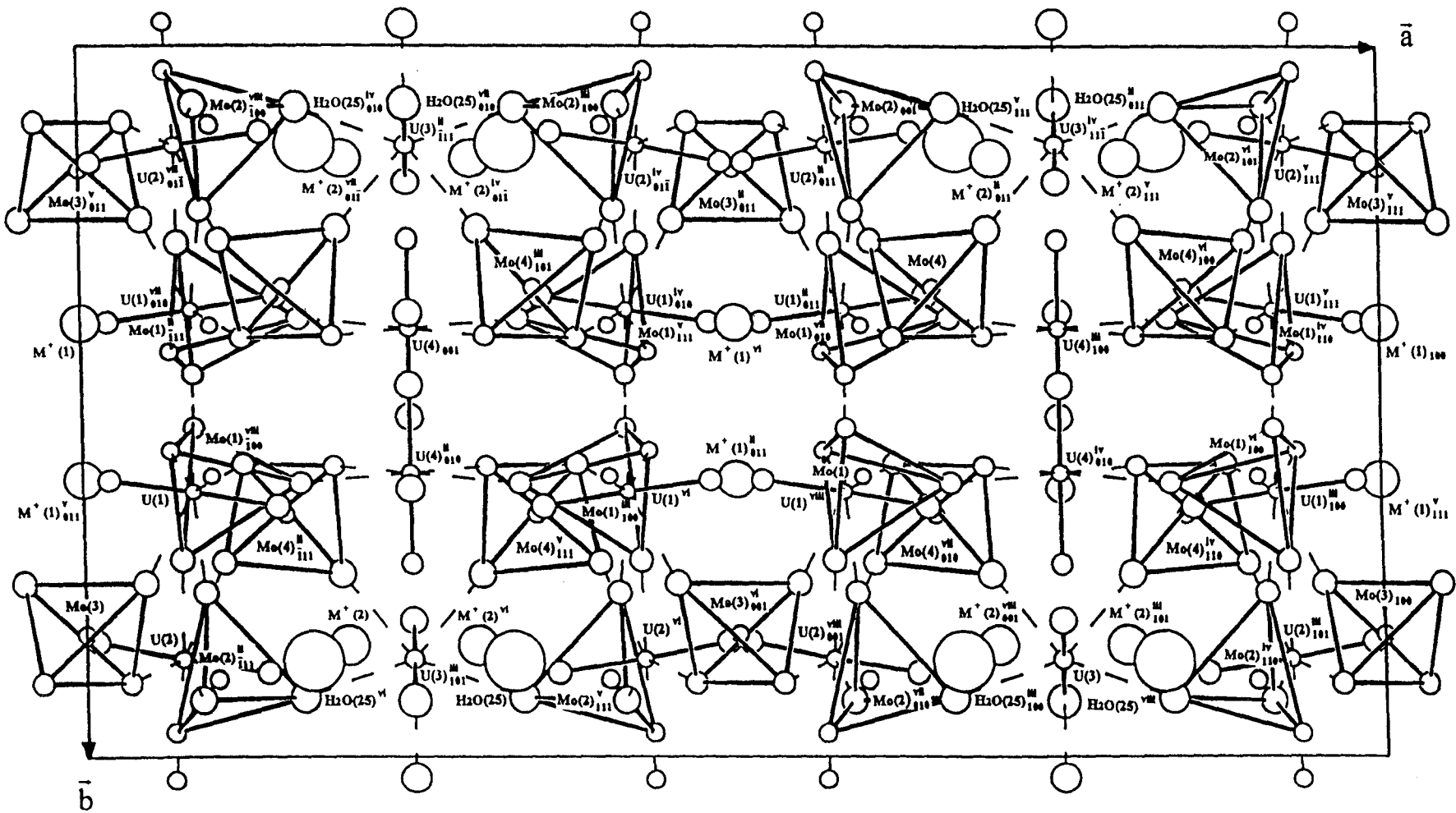


Figure 9a : Projection dans le plan (001) de la structure de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

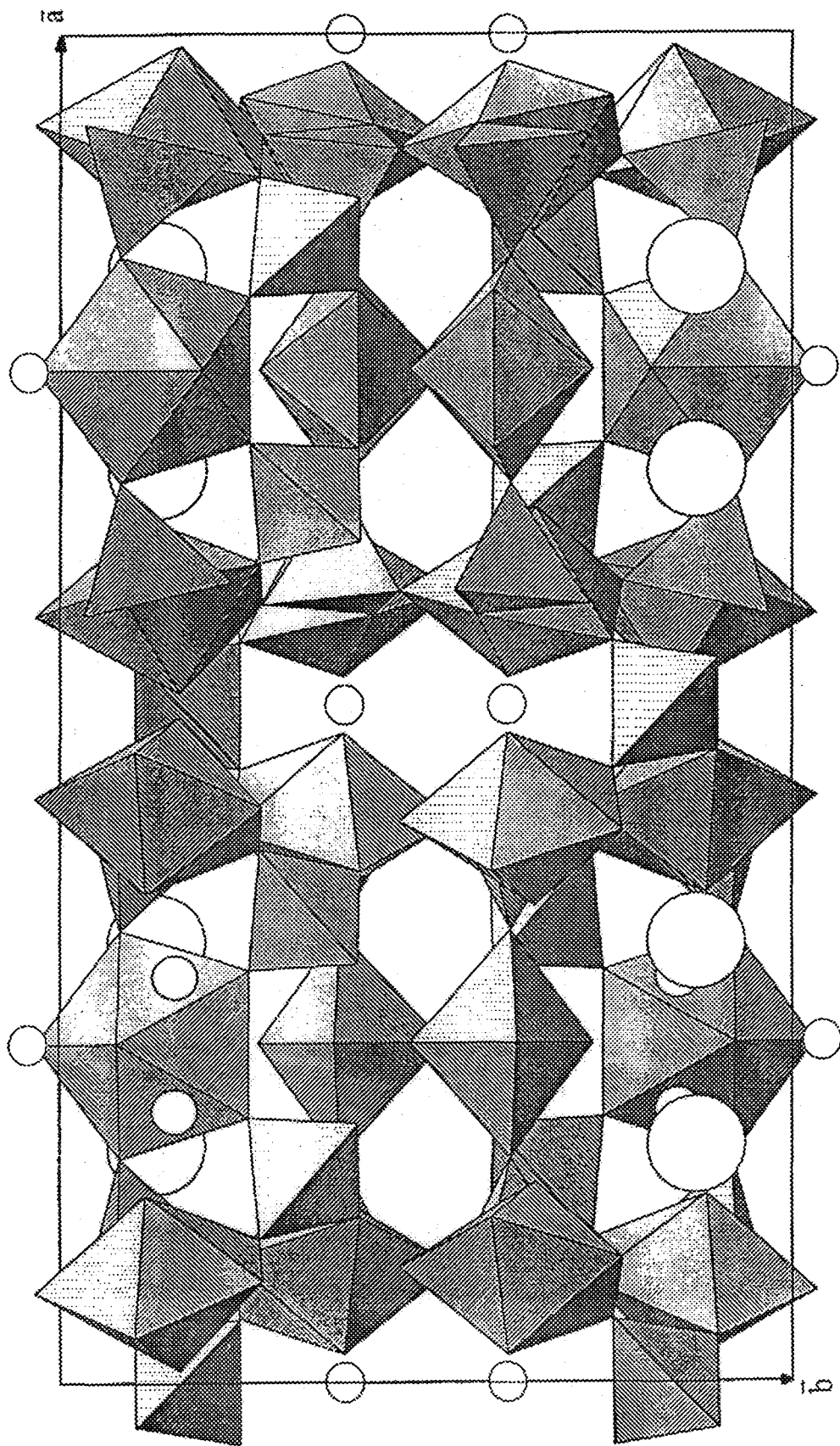


Figure 9b : Projection dans le plan (001) de la structure de $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
montrant l'enchaînement des polyèdres UO_7 et MoO_4 .

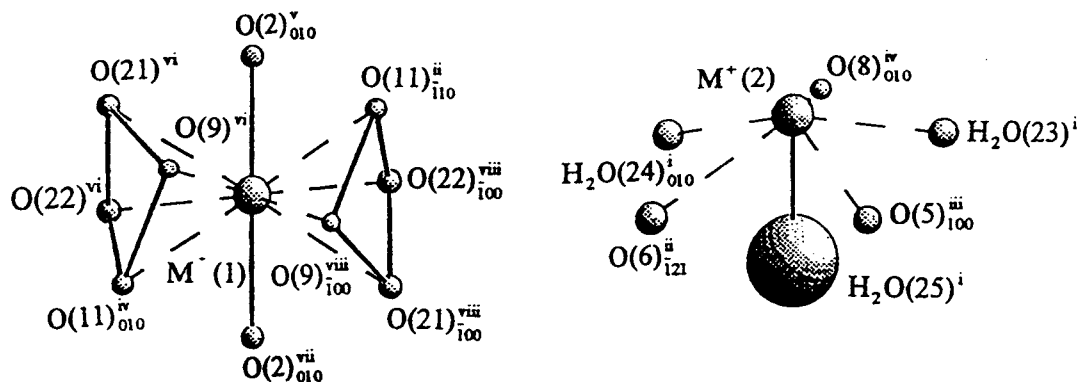


Figure 10 : Environnement des ions M^+

Les tétraèdres MoO_4 et les bipyramides UO_7 ou $UO_6(H_2O)$ sont reliés par des sommets pour former un enchaînement tridimensionnel de formule $[(UO_2)_6(MoO_4)_7(H_2O)_2]^{2-}_\infty$ (fig. 9b). Les ions M^+ et la dernière molécule d'eau $H_2O(25)$ occupent les sites libérés par cet enchaînement.

La formule des composés peut donc s'écrire : $M_2[(UO_2)_6(MoO_4)_7(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $M^+ = NH_4^+, H_3O^+, K^+$.

Le nombre de molécules d'eau localisées lors de la détermination structurale est en accord avec les résultats de l'ATG pour $M^+ = NH_4^+$ et K^+ ; le rôle cristallographique de ces molécules d'eau explique :

- la première déshydratation : en effet, les molécules d'eau $H_2O(25)$ sont très peu liées (distances longues et facteurs d'agitation thermique élevés) et particulièrement labiles, leur départ a lieu à très basse température et conduit au dihydrate.

- la seconde déshydratation et la décomposition : les molécules d'eau $H_2O(23)$ et $H_2O(24)$ participent à la coordination des ions uranyles et font partie du squelette tridimensionnel, leur départ entraîne la destruction de ce squelette et la décomposition du molybdate.

Il faut remarquer que, pour $M^+ = Na^+$ et Ag^+ , le nombre de molécules d'eau est plus élevé, les molécules d'eau excédentaires ne participent pas au squelette tridimensionnel et sont donc très labiles, c'est ce que l'on observe par ATG avec un départ d'eau dès la température ambiante.

III.5 - Comparaison avec les autres phases $M_{2/n}^{n+}(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$

$(M^{n+} = Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Na^+).$

D'autres uranyl - molybdates, principalement de cations divalents, plus ou moins hydratés, de même formule chimique que les précédents et résultant également de l'association de groupements uranyles UO_2^{2+} et de tétraèdres MoO_4^{2-} , ont été synthétisés par Tabachenko *et al.* [16], lors de l'étude par voie hydrothermale de composés du système $M_2MoO_4 - UO_2MoO_4 - H_2O$ (M = cations divalents).

Des monocristaux des deux phases isostructurales $M(UO_2)_6(MoO_4)_7, xH_2O$, où $M^{2+} = Mg^{2+}$ et Sr^{2+} , ont été obtenus. Par des réactions d'échange des cations Mg^{2+} et Sr^{2+} , divers composés avec $M^{2+} = Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ et Cd^{2+} , ont été préparés.

La structure de cette famille, établie par Tabachenko à partir de monocristaux des composés de Mg^{2+} et Sr^{2+} , est différente de celle des composés de cations monovalents décrite précédemment.

La maille demeure orthorhombique, mais le groupe d'espace qui était Pmca est $C222_1$ pour les composés de cations divalents. Les paramètres n'ont pas de parenté avec les précédents composés et valent respectivement $a = 11,313(5) \text{ \AA}$, $b = 20,163(10) \text{ \AA}$, $c = 23,877(11) \text{ \AA}$ pour Mg^{2+} et $a = 11,166(5) \text{ \AA}$, $b = 20,281(10) \text{ \AA}$, $c = 24,461(12) \text{ \AA}$ pour Sr^{2+} avec $Z = 4$.

Les polyèdres qui s'associent pour engendrer le motif $[(UO_2)_6(MoO_4)_7(H_2O)_2]^{2-}, nH_2O$ sont toutefois les mêmes : des bipyramides à base pentagonale UO_7 ou $UO_6(H_2O)$ et des tétraèdres MoO_4 .

On peut distinguer trois types d'ions uranyle selon leur rôle cristallographique :

- $U(3)O_2^{2+}$ partage les cinq oxygènes équatoriaux avec cinq tétraèdres MoO_4^{2-} (fig. 11).

- $U(2)O_2^{2+}$ partage quatre atomes d'oxygène équatoriaux avec quatre MoO_4^{2-} et le cinquième oxygène appartient à une molécule d'eau. Les polyèdres $U(3)O_7$, $U(2)O_6(OH_2)$ et MoO_4 forment des feuillets parallèles au plan (010) (fig.11).

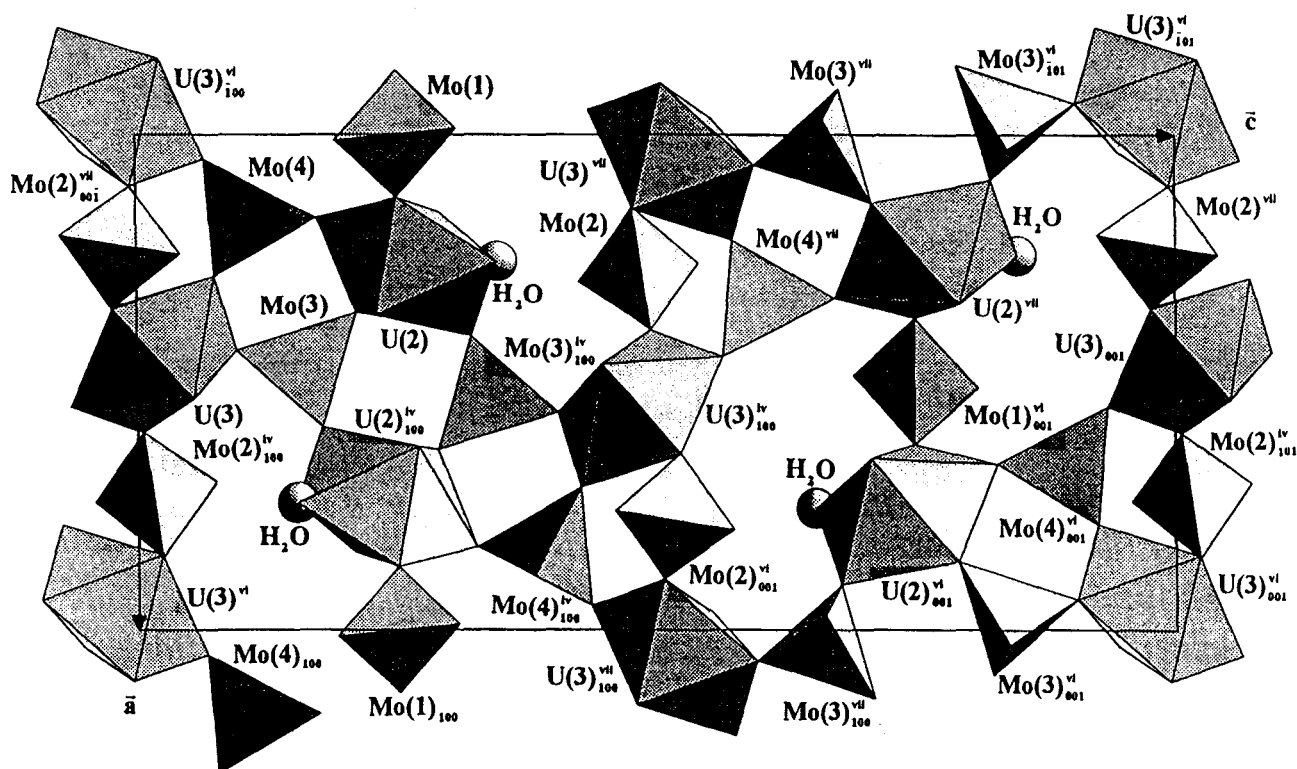


Figure 11 : Projection d'une couche de $Mg(UO_2)_6(MoO_4)_7.18H_2O$ dans le plan (010)

pour $0 \leq y \leq 0,5$

- $U(1)O_2^{2+}$ partage ses cinq atomes d'oxygène équatoriaux avec cinq groupements MoO_4 formant des chaînes en zig - zag, parallèles à l'axe \bar{c} (fig.12 et 13). Ces chaînes de côté moyenne $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$ relient les feuillets entre eux (fig.14).

La succession suivant \bar{b} des feuillets et des chaînes conduit à un assemblage tridimensionnel libérant de larges tunnels d'un diamètre de l'ordre de 10 Å, se développant dans la direction \bar{c} .

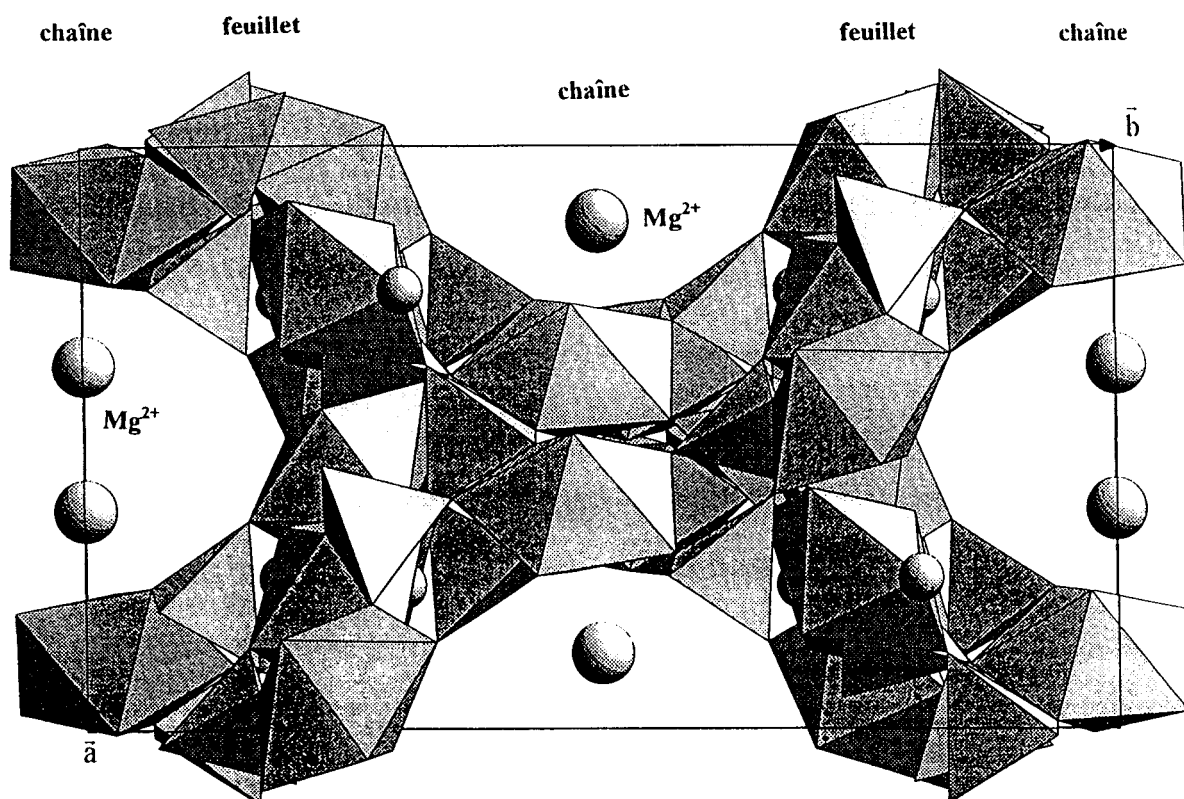


Figure 14 : Projection de la structure de $\text{Mg}(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 18\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (001)

En résumé, la structure est faite de feuillets parallèles à (010) situés en $y = 0,25$ et $0,75$, reliés entre eux par des bandes en zig-zag se développant suivant \bar{c} et translatées de $1/2$ suivant \bar{a} d'un interfeuillet à l'autre.

Les cations divalents, qui assurent la neutralité électrique, sont disposés dans les larges tunnels qui se développent suivant \bar{c} .

La coordination des cations est constituée de molécules d'eau reliées aux chaînes par des liaisons hydrogène.

Donc, en plus de la molécule d'eau complétant le polyèdre de coordination de $\text{U}(2)\text{O}_7$, on trouve des molécules d'eau zéolithiques, situées dans les tunnels et dont le nombre dépend de la taille du cation.

Tabachenko *et al.* remarquent que le coefficient d'agitation thermique de M^{2+} vaut $12(2) \text{ \AA}^2$ pour Mg^{2+} et $8,7(5) \text{ \AA}^2$ pour Sr^{2+} . Pour les molécules d'eau zéolithique, il varie entre 15 et 21 \AA^2 pour le composé de Mg^{2+} tandis qu'il varie entre 6 et 12 \AA^2 pour celui de Sr^{2+} . Ces valeurs sont proches de celles rencontrées pour les molécules d'eau dans les structures de Keggin.

La différence entre les deux composés $M^{2+} = Mg^{2+}$ et Sr^{2+} réside dans le nombre différent de molécules d'eau et le site cristallographique occupé par le cation divalent. En effet, Mg^{2+} occupe un site de multiplicité 4 alors que Sr^{2+} occupe à moitié un site de multiplicité 8.

Cette particularité du composé Sr^{2+} a permis la synthèse de $Na_2(UO_2)_6(MoO_4)_7 \cdot nH_2O$ en échangeant Sr^{2+} par Na^+ , tout en conservant la structure.

Les conditions de préparation de ces phases ne sont pas précisées dans la publication de Tabachenko *et al.* [16]. Nous en avons tenté la synthèse à plusieurs reprises, malheureusement toujours sans succès.

Enfin, Tabachenko *et al.* comparent les uranyl - molybdates de rapport Mo/U différent. Ils en déduisent que le nombre de groupements uranyles fixés à un groupement molybdate croît lorsque le rapport Mo/U varie de 2 à 1,167. Ainsi pour le dimolybdate d'uranyle ($Mo/U = 2$) [17], les anions MoO_4^{2-} sont entourés de deux ou trois groupements UO_7 et jouent le rôle de bi- ou tridentates. Pour les composés où le rapport $Mo/U = 1,333$, ils jouent le rôle de tri- ou tétradentates [18] et lorsque $Mo/U = 7/6$, les tétraèdres partagent leurs atomes d'oxygène avec quatre pyramides UO_7 comme nous l'avons observé.

En conclusion, il existe deux familles structurellement différentes représentant les espèces de formule $M^{n+}_{2n}(UO_2)_6(MoO_4)_7 \cdot nH_2O$: celle que nous avons mise en évidence, représentée uniquement par des cations monovalents et celle découverte par Tabachenko *et al.*. Elle est représentée, en dehors de Na^+ , uniquement par des cations divalents entourés de molécules d'eau et se disposant à l'intérieur de larges tunnels.

Bibliographie du chapitre A

- [1] - G.G. SADIKOV, T.I. KRASOVSKAYA, Yu.A. POLYAKOV and V.P. NIKOLAEV, *Izves. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat.*, **24(1)**, 109 (1988).
- [2] - G.S. SMITH and R.J. SNYDER, *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 60 (1979).
- [3] - R.D. SHANNON, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
- [4] - J. De MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965).
- [5] - C.T. PREWITT, SFLS-5, *Report ORNL-TM 305*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- [6] - «International Tables for X-Ray Crystallography», **vol.IV**, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [7] - D.T. CROMER and D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1891 (1970).
- [8] - J. TUDO, B. JOLIBOIS, G. LAPLACE, G. NOWOGROCKI et F. ABRAHAM, *Acta Crystallogr.*, **B35**, 1580 (1979).
- [9] - L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010 (1929).
- [10] - I.D. BROWN et K.K. WU, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 1957 (1976).
- [11] - I.D. BROWN, *Structure and Bonding in Crystals*, **Vol.II**, edited by M. O'Keeffe and A. Navrotsky, 1 - 30, New York, Academic Press (1980).
- [12] - I.D. BROWN and R.D. SHANNON, *Acta Crystallogr.*, **A29**, 266 (1973).
- [13] - I.D. BROWN and D. ALTERMATT, *Acta Crystallogr.*, **B41**, 244 (1985).
- [14] - V.V. TABACHENKO, V.L. BALASHOV, L.M. KOVBA and V.N. SEREZHKIN, *Koordinat. Khimiya*, **10(6)**, 854 (1984).
- [15] - G.P. DICKENS and P. GARRY, *J. Mater. Chem.*, **2(2)**, 161 (1992).
- [16] - G.G. TABACHENKO, L.M. KOVBA and V.N. SEREZHKIN, *Koord. Khim.*, **10(4)**, 558 (1983).

- [17] - V.N. SEREZHKIN, V.K. TRUNOV and L.G. MAKAREVICH, *Kritallografiya*, **25**, 858 (1980).
- [18] - V.I. SPITSYN, V.V. TABACHENKO, L.M. KOVBA and V.N. SEREZHKIN, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **256(4)**, 888 (1981).

CHAPITRE B

Les Uranyl - vanadates de cations monovalents

$\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ (M = Li, Na, Cs, Tl, Ag)

I - INTRODUCTION

Nous avons rappelé dans l'introduction générale l'existence de composés de formule $M^{p+}_{1/p}(UO_2)(XO_4)$ avec $X = P, V, As$ et, notamment, dans le cas du vanadium, de composés de structure isotype de la Carnotite, tel $Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$ contenant des unités $V_2O_8^{6-}$.

Des composés de rapport $X/U = 3$ sont également connus : $MUO_2(XO_3)_3$ avec $X = P$ ou V et $M^+ = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$ [1, 2, 3, 4, 5].

Pour $X = P$, les structures de l'hydrogène - uranyle trimétaphosphate $HUO_2(PO_3)_3$, du trimétaphosphate d'uranyle et de métal alcalin $MUO_2(PO_3)_3$, $M = Na, Cs$, ont été déterminées.

Pour H^+ et Na^+ , la structure consiste en ions linéaires uranyles reliés à des chaînes polyphosphates pour créer un squelette tridimensionnel [1, 2] (fig.1 et 2).

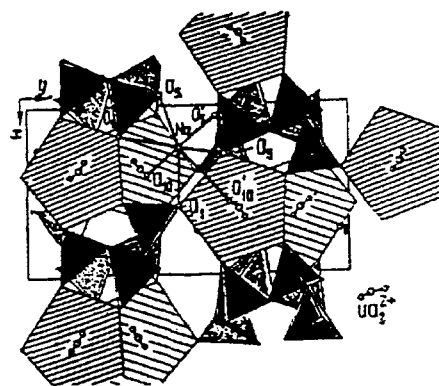
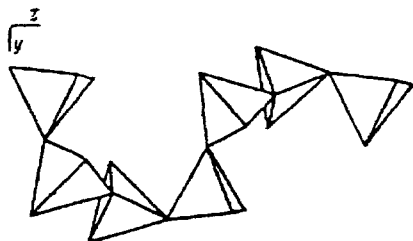


Figure 1 : Projection d'une chaîne polyphosphate dans le plan (100) de $NaUO_2(PO_3)_3$ *Figure 2 : Projection de la structure de $NaUO_2(PO_3)_3$ dans le plan (001)*

La structure de $CsUO_2(PO_3)_3$ est formée d'anneaux hexamétaphosphates $(P_6O_{18})^{6-}$ reliés entre eux par les ions uranyles [3] (fig.3 et 4).

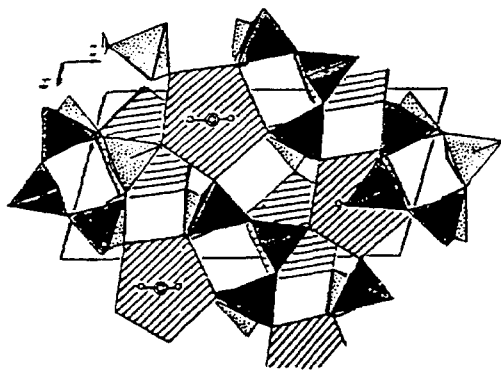


Figure 3 : Projection dans le plan (010) de la structure de $\text{CsUO}_2(\text{PO}_3)_3$

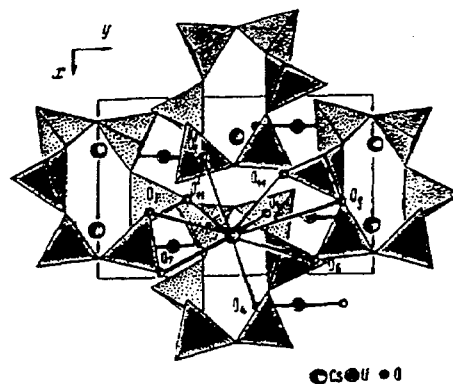


Figure 4 : Projection dans le plan (001) de la structure de $\text{CsUO}_2(\text{PO}_3)_3$

En résumé, dans les composés où $X = \text{P}$, les structures résultent de l'association de pyramides à base pentagonale UO_7 et de tétraèdres PO_4 liés en chaînes polyphosphates ou en anneaux hexamétaphosphates $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$.

Pour $X = \text{V}$, il existe une variété minéralogique, appelée Uvanite, de formule $\text{U}_2\text{V}_6\text{O}_{21,15}\text{H}_2\text{O}$ ainsi que différents sels dérivés appartenant à la famille $\text{MUO}_2\text{V}_3\text{O}_9, x\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M}^+ = \text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ [4].

Aucune étude structurale de ces composés n'a été réalisée, cependant les auteurs s'accordent pour considérer une structure en feuillets en raison des possibilités très importantes d'échange observées. Les cations peuvent être facilement remplacés par d'autres, inorganiques ou organiques [5]. Il est possible également d'insérer des molécules de solvant entre les couches.

Les cations situés entre les feuillets devraient présenter une certaine mobilité. Nous avons donc entrepris la synthèse de différents composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons obtenu, dans un premier temps, des monocristaux de bonne qualité de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$ qui ont permis d'établir la structure, qui se révèle différente de celle supposée des phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) anhydres ou hydratées.

II - SYNTHÈSE ET STRUCTURE DE $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$

II.1 - Synthèse de monocristaux

Des essais ont été réalisés à partir de différents mélanges ternaires M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$), V_2O_5 et $\text{UO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, correspondant à la composition de $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$.

Ces mélanges sont intimement broyés, mis à réagir à 620°C pour $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et à 560°C pour $\text{M} = \text{Cs}$, températures inférieures aux températures de fusion qui valent respectivement 750°C pour $\text{M} = \text{Li}$, 710°C pour $\text{M} = \text{Na}$ et 580°C pour $\text{M} = \text{Cs}$.

Des monocristaux de bonne qualité pour une étude structurale ont été obtenus pour $\text{M} = \text{Cs}$ en portant le composé à fusion à 620°C en creuset d'or et en le refroidissant à la vitesse de 15°C/h jusqu'à la température ambiante.

Les monocristaux obtenus sont des plaquettes jaune orangé. Le diagramme de diffraction X sur poudre de cristaux broyés est identique à celui de la poudre.

II.2 - Collecte des intensités

Un monocristal de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$ ($0,0204 \text{ cm} \times 0,0192 \text{ cm} \times 0,0024 \text{ cm}$) a été sélectionné pour la détermination structurale. Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg indiquent un réseau monoclinique P. L'absence systématique des réflexions $0k0$ avec $k = 2n+1$ et $h0l$ avec $h = 2n+1$ indique le groupe spatial $\text{P}2_1/\text{a}$. L'étude cristallographique a été poursuivie sur diffractomètre NONIUS CAD4. Un demi - espace réciproque a été exploré en se limitant à $\theta \leq 30^\circ$, soit $-16 \leq h \leq 16$, $-9 \leq k \leq 9$ et $0 \leq l \leq 16$. 4118 réflexions ont été

mesurées. Seules 3464 réflexions ont une intensité supérieure à trois fois l'écart - type ($I > 3\sigma(I)$) et sont considérées comme significatives. Elles sont corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation. Les réflexions équivalentes sont ensuite regroupées dans le groupe de Laue 2/m puis moyennées, ceci conduit à 1831 réflexions indépendantes.

Nous avons ensuite appliqué aux intensités des corrections d'absorption selon la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [6].

Le coefficient d'absorption μ est égal à $235,1 \text{ cm}^{-1}$. Les corrections d'absorption sont très satisfaisantes ($R_{\text{int}} = 0,032$), le facteur R_{int} valait 0,099 avant les corrections d'absorption.

Les conditions d'enregistrement des intensités des réflexions sont résumées dans le tableau 1.

II.3 - Affinement de la structure

Nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson permet de localiser un atome d'uranium dans un site général 4e.

Tableau 1 : Paramètres de la collecte des intensités et données cristallographiques de
CsUO₂(VO₃)₃.

Données cristallographiques :

Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /a
Paramètres de maille	a = 11,904(1) Å
affinés sur poudre	b = 6,8321(6) Å
	c = 12,095(1) Å
	β = 106,989(5)°
Volume de maille	941(2) Å ³
Z	4
Masse volumique calculée	4,94 g.cm ⁻³
Masse volumique mesurée	4,89(2) g.cm ⁻³

Collecte des intensités :

Diffractomètre	Nonius CAD4
Radiation MoK _α	0,7107 Å
Mode de balayage	ω-2θ
Largeur de balayage (°)	1,02
Domaine angulaire θ exploré (°)	2-30
Réflexions standards	$\bar{2}20$, $2\bar{2}1$, $\bar{2}21$
(mesurées toutes les deux heures)	
Espace réciproque exploré	-16 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 16
Nombre de réflexions mesurées	4118
Nombre de réflexions I > 3σ(I)	3464
Nombre de réflexions indépendantes	1831
Coefficient d'absorption μ(cm ⁻¹)	235,1
Faces du cristal et distance (cm)	001, 00 $\bar{1}$ 0,0012
à un centre arbitraire	$\bar{1}10$, $\bar{1}10$ 0,0102
	100, $\bar{1}00$ 0,0096
Facteurs de transmission	0,0578 - 0,553
Nombre de paramètres affinés	91
R _{int}	0,032
R	0,046
R _w (w = 1)	0,045

L'affinement des coordonnées atomiques et du coefficient d'agitation thermique isotrope pour l'atome d'uranium conduit aux valeurs $R = 0,344$ et $R_w = 0,408$. Après cet affinement, il est possible de localiser, sur une synthèse de Fourier différence, un atome de césium en position générale 4e. Son introduction dans le processus d'affinement conduit à $R = 0,289$ et $R_w = 0,333$. Une nouvelle synthèse différence permet de localiser les atomes de vanadium dans trois sites 4e. Après affinement des coordonnées correspondantes, une dernière série différence révèle 44 maxima pour la maille complète. Le calcul des distances interatomiques confirme que les sites correspondants sont occupés par des atomes d'oxygène, soient 11 sites généraux 4e.

L'introduction des atomes d'oxygène conduit à $R = 0,089$ et $R_w = 0,097$.

Les derniers cycles d'affinement sont réalisés en attribuant aux atomes U, V et Cs une agitation thermique anisotrope alors que les facteurs de température des atomes d'oxygène sont maintenus isotropes. Les facteurs de reliabilité se stabilisent à $R = 0,046$ et $R_w = 0,045$.

Les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes U, V et Cs sont reportés dans le tableau 2. Les coordonnées atomiques et les coefficients de température isotropes ou isotropes équivalents sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 2 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U	38(2)	32(2)	126(2)	3(2)	33(1)	2(3)
Cs	970(12)	463(8)	268(8)	58(9)	25(8)	-43(7)
V(1)	64(8)	38(8)	196(12)	-10(13)	54(8)	10(14)
V(2)	30(9)	41(9)	239(15)	3(8)	65(10)	2(10)
V(3)	109(11)	97(11)	221(15)	1(9)	65(11)	-3(11)

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (oxygène)
ou isotropes équivalents (U, V) de CsUO₂(VO₃)₃

Atome	Site	x	y	z	B ou B _{eq} (Å ²)
U	4e	0,30312(4)	0,0008(1)	0,18227(4)	0,50(1)
Cs	4e	0,1202(2)	0,7337(2)	0,4434(1)	4,72(5)
V(1)	4e	0,3162(2)	0,5040(4)	0,2268(2)	0,76(5)
V(2)	4e	0,0672(2)	0,2501(3)	0,2297(2)	0,77(6)
V(3)	4e	0,5407(2)	0,7494(3)	0,1384(2)	1,09(6)
O(1)	4e	0,2596(8)	0,003(2)	0,0305(9)	1,3(2)
O(2)	4e	0,3463(8)	-0,008(2)	0,3352(9)	1,3(2)
O(3)	4e	0,3556(9)	0,516(2)	0,365(1)	2,1(2)
O(4)	4e	0,1088(9)	0,251(2)	0,370(1)	1,9(2)
O(5)	4e	0,002(1)	0,248(1)	-0,001(1)	2,1(2)
O(6)	4e	0,4069(9)	0,692(1)	0,185(1)	0,8(2)
O(7)	4e	0,2004(9)	0,691(1)	0,182(1)	1,0(2)
O(8)	4e	0,4097(9)	0,309(1)	0,194(1)	1,0(2)
O(9)	4e	0,2035(8)	0,309(1)	0,1935(9)	0,7(2)
O(10)	4e	0,0984(7)	-0,003(2)	0,1911(8)	0,9(1)
O(11)	4e	0,0126(7)	0,503(2)	0,1903(8)	0,8(1)

II.4 - Description de la structure

Les principales distances interatomiques, angles de liaison et valences de liaison sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Principales distances (Å) et angles (°) dans CsUO₂(VO₃)₃

<u>Environnement de U</u>				
		<u>s</u>		
U - O(1)	1,75(1)	2,38	O(1) - U - O(2)	178(11)
U - O(2)	1,77(1)	2,29	O(1) - U - O(6) ⁱ oīo	91,0(7)
U - O(6) ⁱ oīo	2,434(9)	0,38	O(1) - U - O(7) ⁱ oīo	90,3(8)
U - O(7) ⁱ oīo	2,44(1)	0,38	O(1) - U - O(8)	92,6(7)
U - O(8)	2,44(1)	0,38	O(1) - U - O(9)	92,8(8)
U - O(9)	2,434(9)	0,38	O(1) - U - O(10)	92,6(8)
U - O(10)	2,460(9)	0,35	O(1) - U - O(11) ^{iv}	91,9(6)
U - O(11) ^{iv}	2,458(9)	0,35		
S = 6,89				
		O(2) - U - O(6) ⁱ oīo	87,9(7)	
		O(2) - U - O(7) ⁱ oīo	88,2(7)	
		O(2) - U - O(8)	88,8(8)	
		O(2) - U - O(9)	88,4(7)	
		O(2) - U - O(10)	87,2(6)	
		O(2) - U - O(11) ^{iv}	88,3(7)	
<u>Environnement de V(1)</u>				
		<u>s</u>		
V(1) - O(3)	1,60(1)	1,75	O(3) - V(1) - O(6)	103(1)
V(1) - O(6)	1,83(1)	0,92	O(3) - V(1) - O(7)	104(1)
V(1) - O(7)	1,84(1)	0,91	O(3) - V(1) - O(8)	104(1)
V(1) - O(8)	1,85(1)	0,89	O(3) - V(1) - O(9)	104(1)
V(1) - O(9)	1,844(9)	0,89	O(6) - V(1) - O(7)	83,2(8)
Moyenne	1,79	S = 5,37	O(7) - V(1) - O(9)	90,0(7)
			O(9) - V(1) - O(8)	83,0(7)
			O(8) - V(1) - O(6)	90,4(7)
<u>Environnement de V(2)</u>				
		<u>s</u>		
V(2) - O(4)	1,62(1)	1,63	O(4) - V(2) - O(8) ^{iv} īoo	104(1)
V(2) - O(8) ^{iv} īoo	1,84(1)	0,91	O(4) - V(2) - O(9)	103(1)
V(2) - O(9)	1,84(1)	0,92	O(4) - V(2) - O(10)	104(1)
V(2) - O(10)	1,85(1)	0,88	O(4) - V(2) - O(11)	104(1)
V(2) - O(11)	1,85(1)	0,88	O(10) - V(2) - O(8) ^{iv} īoo	89,9(8)
Moyenne	1,8	S = 5,22	O(8) ^{iv} īoo - V(2) - O(11)	83,4(7)
			O(11) - V(2) - O(9)	90,1(8)
			O(9) - V(2) - O(10)	83,8(7)

Environnement de V(3)

		s		
V(3) - O(5) ⁱⁱⁱ	1,60(1)	1,73	O(5) ⁱⁱⁱ - V(3) - O(6)	106(1)
V(3) - O(6)	1,87(1)	0,84	O(5) ⁱⁱⁱ - V(3) - O(7) ^{iv} ₀₁₀	107(1)
V(3) - O(7) ^{iv} ₀₁₀	1,86(1)	0,86	O(5) ⁱⁱⁱ - V(3) - O(10) ^{iv}	109(1)
V(3) - O(10) ^{iv}	1,86(1)	0,86	O(5) ⁱⁱⁱ - V(3) - O(11) ^{iv} ₀₁₀	109(1)
V(3) - O(11) ^{iv} ₀₁₀	1,86(1)	0,86	O(6) - V(3) - O(10) ^{iv}	88,2(8)
Moyenne	1,81	S = 5,15	O(10) ^{iv} - V(3) - O(7) ^{iv} ₀₁₀	81,8(7)
			O(7) ^v ₀₁₀ - V(3) - O(11) ^{iv} ₀₁₀	88,4(8)
			O(11) ^{iv} ₀₁₀ - V(3) - O(6)	80,9(8)

Environnement de Cs

		s
Cs - O(2) ⁱⁱⁱ ₀₀₁	3,07(1)	0,17
Cs - O(2) ^{iv} ₁₀₀	3,49(1)	0,05
Cs - O(3)	3,52(1)	0,05
Cs - O(3) ⁱⁱⁱ ₀₀₁	2,96(1)	0,23
Cs - O(3) ^{iv} ₁₁₀	3,46(1)	0,06
Cs - O(4)	3,40(1)	0,07
Cs - O(4) ⁱⁱⁱ ₀₀₁	3,36(1)	0,08
Cs - O(6) ^{iv} ₁₁₀	3,45(1)	0,06
Cs - O(10) ₀₁₀	3,48(1)	0,06
Cs - O(11)	3,35(1)	0,08
		S = 0,92

Chacun des trois atomes de vanadium indépendants est pentacoordiné par des atomes d'oxygène situés aux sommets d'une pyramide à base carrée (fig.5).

Dans tous les cas, l'atome d'oxygène axial : O(3) pour V(1), O(4) pour V(2) et O(5) pour V(3) est à une distance plus courte que les atomes d'oxygène situés aux sommets de la base. Les sommes des valences de liaison, bien qu'un peu élevées, notamment pour V(1), sont toutefois acceptables.

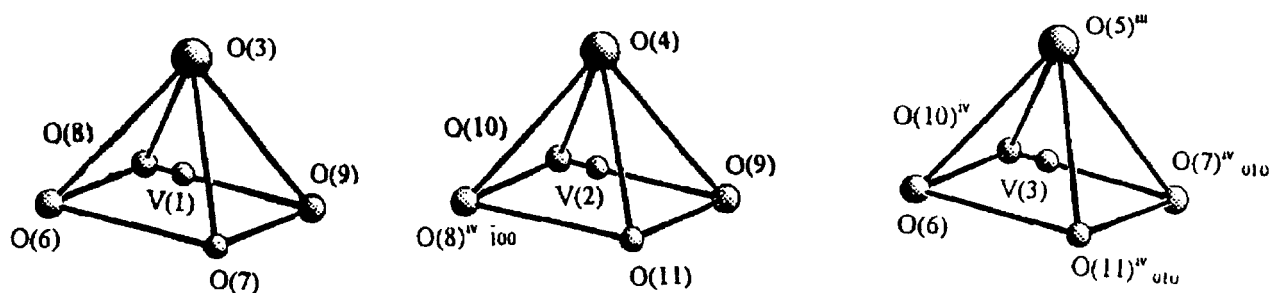


Figure 5 : Polyèdres de coordination des atomes de vanadium

Ce type de coordination pour V^{5+} est rencontré notamment dans l'oxyde V_2O_5 [7], dans les composés à valence mixte tels que $Cs_2V_5O_{13}$ [8], $K_2V_3O_8$ [9], dans les bronzes de vanadium $A_xV_2O_5$ [10], $Li_{(1+x)}V_3O_8$ [11] et dans les phases de type Carnotite [12]. Dans d'autres oxydes comportant une pyramide à base carrée, un sixième atome d'oxygène se trouve du côté opposé à l'oxygène axial, ce qui conduit à un octaèdre très déformé avec une distance V-O nettement plus grande, comme le montre la figure 6, dans le cas de $(NH_4)_2V_6O_{16}$ [13]. Ce type de coordination est rencontré, par exemple, dans $Ca(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [14], α -VPO₅ [15], VAsO₅ [16] où il existe des octaèdres VO_6 caractérisés par une distance V-O courte, valant respectivement 1,60 , 1,58 , 1,59 Å et une distance V - O très longue (de l'ordre de 3 Å).

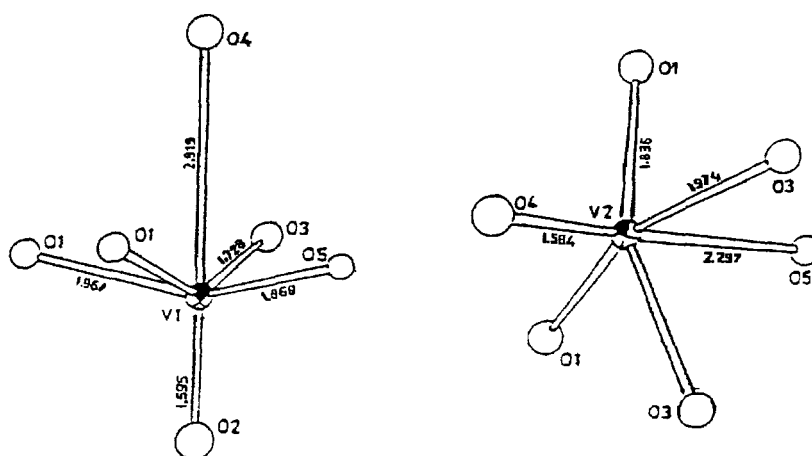


Figure 6 : Polyèdre de coordination des atomes de vanadium dans $(NH_4)_2V_6O_{16}$

Deux distances U-O sont particulièrement courtes $U-O(1) = 1,75\text{\AA}$ et $U-O(2) = 1,77\text{\AA}$ et montrent clairement l'existence de l'ion uranyle UO_2^{2+} , pratiquement linéaire, entouré dans le plan équatorial par six atomes d'oxygène situés à une distance moyenne de $2,44(1)\text{\AA}$. Le polyèdre de coordination de l'uranium est une bipyramide à base hexagonale UO_8 (fig.7). Cette coordination est beaucoup moins fréquente pour l'uranium que la bipyramide à base pentagonale UO_7 . Cependant, des exemples sont connus, notamment dans $\alpha-UO_2(OH)_2$ et UO_2F_2 [17, 18]. Dans $\alpha-UO_2(OH)_2$, l'ion uranyle UO_2^{2+} est entouré dans le plan équatorial de six atomes d'oxygène provenant d'ions OH^- et situés aux sommets d'un hexagone, à des distances comprises entre $2,43$ et $2,46\text{\AA}$ de l'atome d'uranium central, les atomes d'oxygène de l'ion uranyle étant à $1,71\text{\AA}$. La somme des valences de liaison est encore une fois trop élevée.

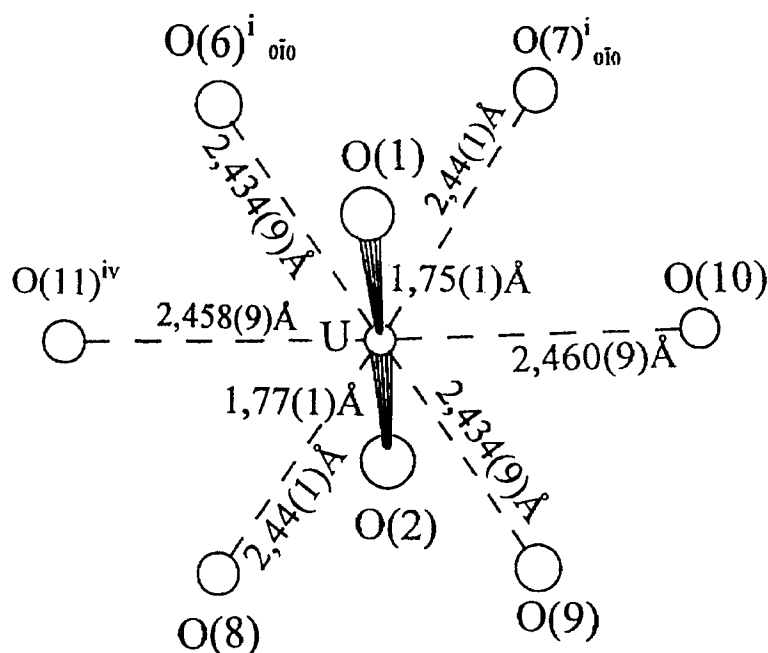


Figure 7 : Environnement de l'atome U

Les pyramides $V(2)O_5$ et $V(3)O_5$ sont reliées entre elles par les sommets diamétralement opposés O(10) et O(11) pour créer des chaînes se développant selon l'axe \bar{b} (fig.8). La base des pyramides est parallèle au plan (001) et les atomes d'oxygène axiaux O(4)

et O(5) pointent alternativement d'un côté et de l'autre de ce plan. Ces chaînes sont reliées entre elles par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O(6), O(7), O(8), O(9) de la base carrée des autres pyramides V(1)O₅. L'atome d'oxygène axial O(3) de V(1) pointe du même côté que O(4) de V(2). L'ensemble des pyramides VO₅ forme donc des feuillets parallèles au plan (001) de formule [UO₂(VO₃)₃]⁻.

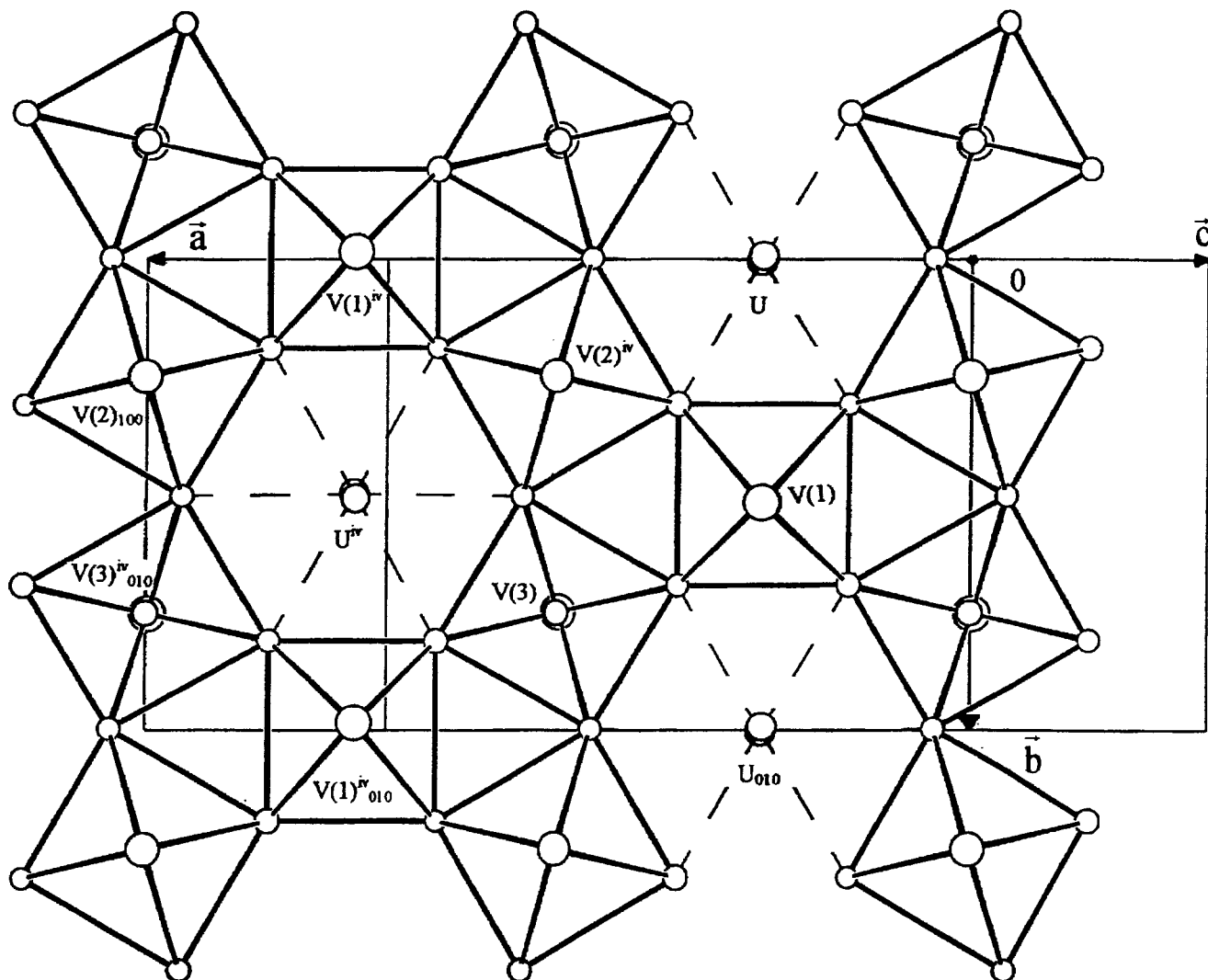


Figure 8 : Projection orthogonale au plan (001) d'un feuillet [UO₂(VO₃)₃]⁻

Les atomes d'oxygène mis en commun forment des triangles équilatéraux et des hexagones pratiquement parfaits. L'enchaînement tridimensionnel formé par les pyramides à base carrée VO₅ n'est pas sans rappeler celui observé dans WO₃.1/3H₂O [19] ; dans ce cas, ce sont, évidemment, des octaédres WO₆ qui sont associés par des sommets. Dans le cas de WO₃, la symétrie d'un feuillet (et de la structure) est hexagonale, pour CsUO₂(VO₃)₃ la disposition

des sommets des pyramides VO_5 de part et d'autre du plan des atomes d'oxygène des bases supprime, évidemment, la symétrie hexagonale des feuillets.

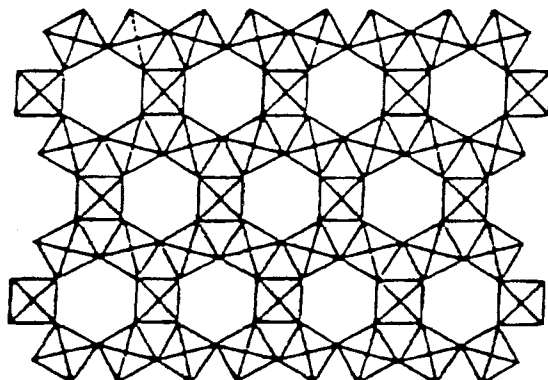


Figure 9 : Projection d'un feuillet de WO_3 dans le plan (001)

En conséquence, le fait que les oxygènes axiaux soient deux fois plus nombreux à pointer dans un sens que dans l'autre oblige à définir dans le plan une maille non pas hexagonale mais rectangulaire avec $a = a_{\text{hex}} \sqrt{3}$ et $b = a_{\text{hex}}$, soit une maille dont les paramètres a et b sont liés par un facteur $\sqrt{3}$ (fig.10).

Expérimentalement, le rapport b/a vaut 1,742. Il diffère très légèrement de la valeur théorique en raison d'une petite déformation du carré formant la base des pyramides VO_5 .

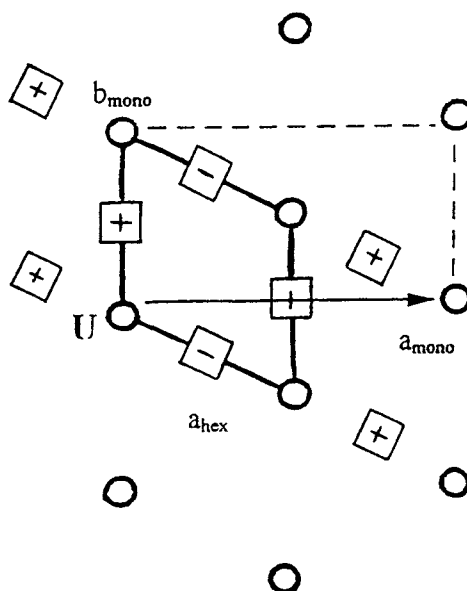


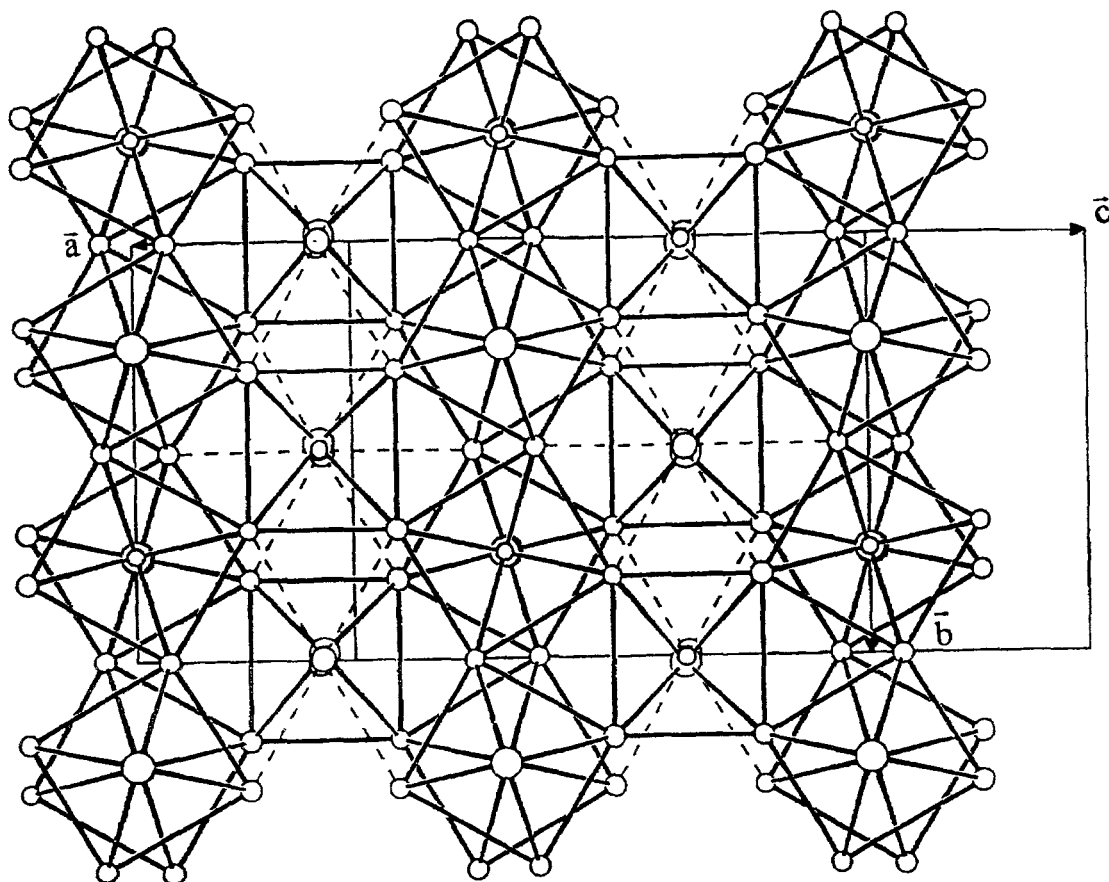
Figure 10 : Relation entre la maille rectangle et la maille hexagonale dans un feuillet $[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$

Les atomes d'oxygène des bases carrées sont pratiquement coplanaires. Les atomes d'uranium occupent les centres des hexagones dans le plan des atomes d'oxygène. Les groupements uranyles sont perpendiculaires à ce plan. Les atomes de vanadium sont déplacés hors du plan vers les atomes d'oxygène axiaux des pyramides.

Les feuillets peuvent également être décrits comme l'association de pyramides VO_5 et de pyramides UO_8 , une pyramide UO_8 mettant en commun ses six côtés équatoriaux avec six pyramides VO_5 .

Les plans des atomes d'oxygène (et des atomes d'uranium) des feuillets sont situés à $z \approx 0,18$ et $z \approx 0,82$. Chacun de ces feuillets s'associe avec son propre inverse (respectivement à $z \approx -0,18$ et $z \approx 1,18$) pour former un double feuillet de cote moyenne $z = 0$ (fig.11 et 12).

Enfin, les doubles feuillets dans $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$ sont traduits suivant \vec{a} , les uns par rapport aux autres (fig.12), entraînant la définition de la maille monoclinique.



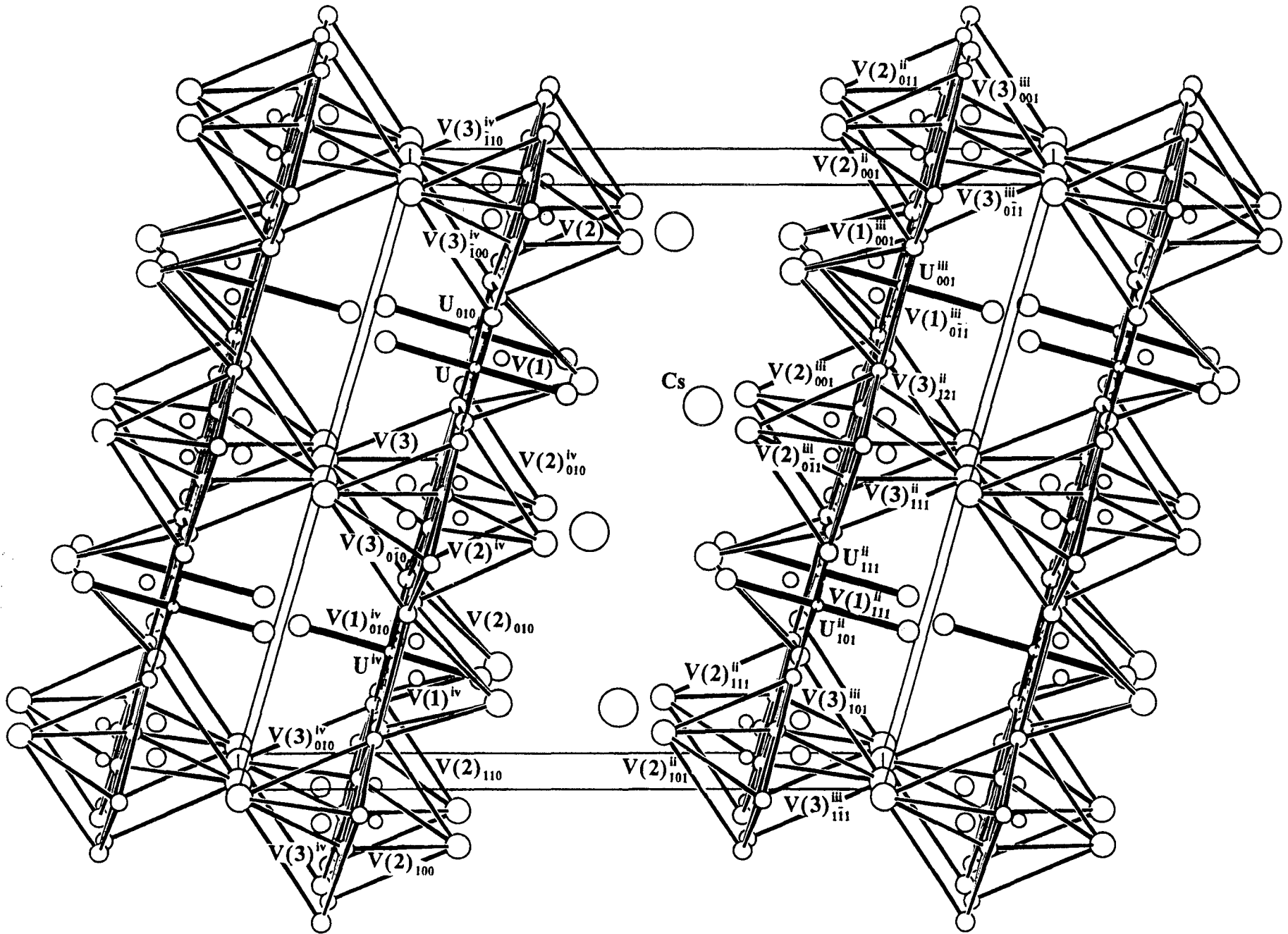


Figure 12 : Vue en perspective d'une maille de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$

Les atomes d'oxygène axiaux O(3), O(4), O(5) des pyramides VO₅ et ceux O(1) et O(2) des ions uranyles pointent hors de ces feuillets et participent, pour certains, à la coordination des ions Cs⁺.

Les ions Cs⁺ sont situés dans l'espace entre deux doubles feuillets successifs. Le polyèdre de coordination des ions césium est constitué de dix atomes d'oxygène (fig.13) situés entre 2,96 et 3,52 Å, comprenant les atomes d'oxygène O(2) de UO₂²⁺, O(3) et O(4) axiaux des pyramides à base carrée V(1)O₅, V(2)O₅ ainsi que les atomes O(6), O(10) et O(11) situés dans le plan des feuillets. La vibration thermique des atomes de césium est particulièrement élevée ($B = 4,7 \text{ \AA}^2$).

En dehors des atomes d'oxygène des ions uranyles linéaires et des atomes d'oxygène axiaux des pyramides à base carrée VO₅, tous les autres atomes d'oxygène sont communs à deux pyramides VO₅ et à une bipyramide UO₈.

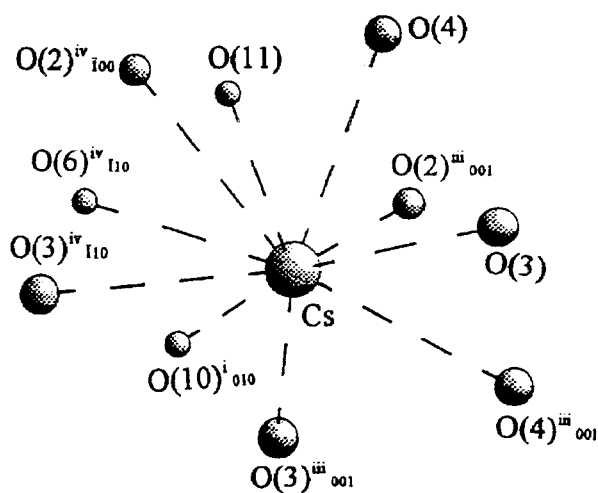


Figure 13 : Environnement de l'ion Cs⁺

III - ETUDE DES PHASES PULVERULENTES $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$

(M = Li, Na, Cs, Tl, Ag)

La phase $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée par Hilke *et al.* [4] par réaction en solution à 70 - 80°C de NH_4VO_3 et de l'acétate d'uranyle. Les phases de sodium, lithium, et magnésium ont également été préparées par Hilke, mais à partir de $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$, par échange des ions NH_4^+ par les ions Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} en solution. Pour cela, l'uvanite d'ammonium $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ est mélangé à une solution 2N de chlorure d'alcalin ou d'alcalino - terreux pendant plusieurs semaines. A la fin de la réaction, le précipité est lavé à l'eau distillée. Cependant, l'échange cationique conduit à une dissolution rapide de l'uvanite formé. Il est à noter que, dans ces conditions de préparation, les diagrammes de diffraction X présentent des raies larges caractéristiques d'un produit mal cristallisé, ainsi que des orientations préférentielles. Nous avons donc tenté de synthétiser directement, par voie solide ou hydrothermale, les composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$.

III.1 - Synthèses solide - solide

III.1.1 - Synthèse de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$

Le mélange stoechiométrique de départ, composé de Cs_2CO_3 , de V_2O_5 et de $\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$ conduit, après une semaine de réaction à 580°C, à une poudre jaune qui donne un cliché identique à celui des monocristaux de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$ broyés. Ce composé reste parfaitement anhydre comme le confirme l'ATG présentée dans le chapitre suivant.

III.1.2 - Synthèse de $MUO_2(VO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Na, Li$)

L'étude des trimétavanadates hydratés entreprise par Hilke montre que la synthèse de ces composés peut être effectuée par voie solide car les espèces anhydres obtenues initialement s'hydratent spontanément sous air à température ambiante.

Nous sommes donc partis d'un mélange stoechiométrique de M_2CO_3 ($M = Na$ ou Li), V_2O_5 et $UO_3 \cdot 1H_2O$ porté à $620^\circ C$. Les diagrammes X des produits obtenus sont identiques à celui répertorié dans le fichier JCPDS pour $M = Na$ (fiche PDF 30-1255).

Nous verrons ultérieurement que ces hydrates stables à température ambiante ont pour formules respectives $NaUO_2(VO_3)_3 \cdot 2H_2O$ et $LiUO_2(VO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$.

III.1.3 - Synthèse de $AgUO_2(VO_3)_3$

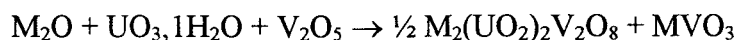
Pour la synthèse de ce composé, nous avons mis à réagir un mélange ternaire stoechiométrique de ($UO_3 \cdot 1H_2O$, V_2O_5 et Ag_2CO_3) à différentes températures pendant plusieurs jours et avons suivi la réaction par diffraction X. A $650^\circ C$, la réaction est totale au bout de cinq jours.

III.1.4 - Synthèse de $TiUO_2(VO_3)_3$

La synthèse solide - solide, à $580^\circ C$, à partir du mélange stoechiométrique de V_2O_5 , $UO_3 \cdot 1H_2O$ et Ti_2CO_3 , ne permet pas l'obtention du composé $TiUO_2(VO_3)_3$ pur. Lors de l'affinement des paramètres de maille, certaines réflexions ne peuvent être indexées.

III.1.5 - Essais de synthèse de $KUO_2(VO_3)_3$ et $RbUO_2(VO_3)_3$

Dans les deux cas, on obtient un mélange d'une phase de type Carnotite et de métavanadate alcalin. La réaction qui se produit peut s'écrire :



Le trimétavanadate n'a donc pu être obtenu par synthèse solide - solide.

III.2 - Synthèses en solution

III.2.1 - Synthèses en solution

Nous avons tenté la synthèse en solution pour les composés $TiUO_2(VO_3)_3$, $RbUO_2(VO_3)_3$ et $KUO_2(VO_3)_3$. Le mélange stoechiométrique est introduit dans un bécher, puis porté à 60°C pendant 8 jours sous agitation. Pour les composés Rb et K, la phase majoritaire est encore la carnotite.

Pour le thallium, après un traitement thermique à 580°C, on obtient un produit bien cristallisé, dont le cliché est très proche de celui de $CsUO_2(VO_3)_3$. La réaction de synthèse de $TiUO_2(VO_3)_3$ est donc possible en solution, ce qui n'est pas le cas à l'état solide.

III.2.2 - Synthèses hydrothermales

Cette voie a été explorée principalement dans le but d'obtenir des monocristaux ou les composés qui n'ont pu être synthétisés par d'autres méthodes.

Pour tous les essais les conditions expérimentales sont les mêmes : les mélanges sont mis à réagir dans des tubes de verre remplis aux deux tiers d'eau ; ces tubes sont scellés et

portés à 180°C. Le tableau 5 résume les différentes synthèses et leurs résultats, qui se sont tous révélés négatifs.

Tableau 5 : Essais de synthèses hydrothermales

Produits de départ	Produits de la réaction
$\text{LiCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + ?$
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + ?$
$\text{NaOH} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + ?$
$\text{NaOH} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Phase amorphe
$\text{NaOH} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Mélange hétérogène
$1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Phase amorphe
$1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Mélange hétérogène
$1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Mélange hétérogène
$\text{NaCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + ?$
$\text{NaCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Mélange hétérogène
$\text{NaCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Mélange hétérogène
$\text{KCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Carnotite de potassium + ?
$\text{KCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Carnotite de potassium + ?
$\text{KOH} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Carnotite de potassium + ?
$\text{RbCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Carnotite de rubidium + ?
$\text{CsCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Cristaux de CsV_3O_8
$\text{TlCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Cristaux de TlV_3O_8
$\text{TlCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Cristaux de TlV_3O_8
$\text{TlCl} + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Cristaux de TlV_3O_8
$1/2 \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Mélange hétérogène
$1/2 \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Mélange hétérogène
$\text{AgNO}_3 + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + ?$
Guanidine de $\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Carnotite d'ammonium
Guanidine de $\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	Carnotite d'ammonium

III.3 - Affinement de paramètres de maille à température ambiante

Le diagramme X de chaque produit est enregistré à température ambiante au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière de 10 à 60° par pas de 0,02°, le temps de comptage à chaque pas est de 20 s. Les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés. Les résultats des affinements ne concernent évidemment que les phases stables à l'air à température ambiante.

Il s'agit, comme nous le verrons ultérieurement, des phases anhydres pour $M = \text{Cs}$, Tl , Ag , de l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ pour $M = \text{Na}$, et de l'hydrate à $1,5\text{H}_2\text{O}$ pour $M = \text{Li}$.

Les diagrammes de poudre de ces différentes espèces sont rassemblés dans l'annexe 5.

III.3.1 - Composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ ($M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$)

D'après les travaux de Hilke, ces phases possèdent toutes une maille hexagonale de paramètre $a = 6,84 \text{ \AA}$ tant pour $M^+ = \text{Na}^+$ que pour $M^+ = \text{NH}_4^+$, ce paramètre est indépendant du degré d'hydratation des composés. Cette simple remarque suggère une structure en feuillets, ces derniers étant disposés parallèlement au plan (001).

Hilke a montré que le paramètre c varie, par contre, très fortement (de 10 à 28 \AA) en fonction du processus de dessiccation appliqué à l'échantillon (tableau 6).

Nos échantillons sont synthétisés par voie solide à 550°C. Nous avons tenté de les indexer dans une maille hexagonale voisine de celle observée par Hilke à 500°C soit $a = 6,84 \text{ \AA}$ et c de l'ordre de 13 \AA pour prendre la plus petite valeur possible. Dans ces conditions, l'indexation est impossible. Elle n'est réalisable qu'en doublant le paramètre c . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 6 : Variation des paramètres de maille des Uvanites synthétiques suivant la température et le taux d'humidité [4]

	Uvanite de Na ⁺		Uvanite de NH ₄ ⁺	
	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)
sous H ₂ O	13,2	6,84	13,4	6,84
séché à l'air	10,0	6,84	10,2	6,84
à 25°C et à p _{H₂O} ≈ 2 Torr	19,2	6,84	20,0	6,84
à 25°C et sur P ₄ O ₁₀	19,6	6,84	19,7	6,84
séché à 65°C	19,6	6,84	20,3	6,84
séché à 110°C	20,3	6,84	20,0	6,84
après chauffage à : 200°C	20,3	6,84	≈ 20	6,82
400°C	≈ 28	6,84	≈ 20	6,87
480°C	13,2	6,84	décomposition	décomposition
550°C	12,8	6,84	décomposition	décomposition

III.3.2 - Composé CsUO₂(VO₃)₃

Le composé cristallise dans une maille monoclinique. En utilisant les paramètres de maille issus de l'étude du monocristal, il est possible d'indexer toutes les raies du diagramme de poudre et d'affiner les paramètres de maille :

$$a = 11,904(2) \text{ \AA}, b = 6,8321(6) \text{ \AA}, c = 12,095(2) \text{ \AA}, \beta = 106,989(5)^\circ.$$

III.3.3 - Composé AgUO₂(VO₃)₃

La maille élémentaire de AgUO₂(VO₃)₃ a été déterminée sur le diffractomètre Philips PW1100, à partir d'un monocristal obtenu par fusion de la poudre à 700°C, la maille est

hexagonale avec : $a \approx 6,81 \text{ \AA}$, $c \approx 22,08 \text{ \AA}$. Ces paramètres permettent d'indexer toutes les raies du diagramme X, on obtient, après affinement, $a = 6,874(1) \text{ \AA}$, $c = 22,068(4) \text{ \AA}$. Les monocristaux obtenus ne sont pas de suffisamment bonne qualité pour une étude structurale complète.

Cette variété stable à température ordinaire sera appelée α pour la distinguer d'une autre espèce β stable au dessus de 194°C , que nous décrirons ultérieurement.

III.3.4 - Composé $\text{TiUO}_2(\text{VO}_3)_3$

Par fusion, des monocristaux en forme de plaquettes ont pu être obtenus. Une recherche de maille, à l'aide du diffractomètre NONIUS CAD4, conduit à un réseau monoclinique P avec $a \approx 11,80 \text{ \AA}$, $b \approx 6,81 \text{ \AA}$, $c \approx 11,88 \text{ \AA}$, $\beta \approx 110,64^\circ$, paramètres proches de ceux de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$. Malheureusement, le cristal n'étant pas de bonne qualité, l'étude structurale n'a pu être réalisée.

En utilisant ces valeurs, il est possible d'indexer toutes les raies du diagramme de poudre et d'affiner les paramètres de maille aux valeurs $a = 11,951(1) \text{ \AA}$, $b = 6,8293(6) \text{ \AA}$, $c = 11,515(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,971(5)^\circ$.

Les résultats des affinements et les masses volumiques calculées et mesurées sont rassemblées dans le tableau 7.

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre précédent, les mesures de densité pour les composés hydratés ne reflètent guère la réalité car, lors de la mesure, faite sous vide, les produits se déshydratent partiellement.

Tableau 7 : Paramètres de maille et masses volumiques des phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$

(M = Li, Na, Cs, Tl, Ag)

Composé	Maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	ρ_{calc} (g.cm ⁻³)	ρ_{mes} (g.cm ⁻³)
$\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$	hex.	6,876(1)	-	25,807(4)	-	3,77	-
$\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$	hex.	6,872(1)	-	25,937(4)	-	3,92	-
$\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$	monocl	11,904(2)	6,8321(6)	12,095(2)	106,989(5)	4,94	4,86(2)
$\text{TiUO}_2(\text{VO}_3)_3$	monocl	11,951(1)	6,8293(6)	11,515(1)	105,971(5)	5,67	5,65(2)
$\alpha\text{-AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$	hex.	6,874(1)	-	22,068(4)	-	4,96	4,96(2)

IV - ANALYSES THERMIQUES DES PHASES $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$

(M = Li, Na, Cs, Tl, Ag)

IV.1 - Composés $\text{TiUO}_2(\text{VO}_3)_3$ et $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$

Ces deux phases, parfaitement anhydres, abandonnées à l'air plusieurs mois, à température ambiante, ne donnent aucun signe de réhydratation. Une analyse thermique différentielle (ATD) ne révèle aucun pic endo- ou exothermique, en dehors de la fusion, à 610°C (M = Tl) et 575°C (M = Cs). Ceci est également vérifié par diffraction X à haute température.

IV.2 - Composé $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$

De même, l'ATD réalisée sur $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ ne révèle aucun phénomène thermique. Cependant, l'analyse par diffraction X en fonction de la température (fig. 16), à l'aide d'une chambre Guinier-Lenné, montre une transition de phase à 194°C , entre deux formes notées respectivement α et β . Nous conviendrons d'appeler α la variété stable à basse température et β celle qui existe au dessus de 194°C . Cette transition est également mise en évidence sur le diffractogramme en fonction de la température (fig. 17) enregistré sur le diffractomètre Siemens D5000, équipé d'une chambre chauffante Anton-Paar HTK1600. La transformation est réversible.

Le diagramme, obtenu à 200°C , correspondant à la variété β a pu être indexé dans une maille hexagonale, les paramètres de maille sont affinés aux valeurs $a = 6,8754(8) \text{ \AA}$, $c = 22,311(3) \text{ \AA}$ (annexe 5). Lors de la transition, le paramètre a ne varie pratiquement pas, alors que c augmente sensiblement.

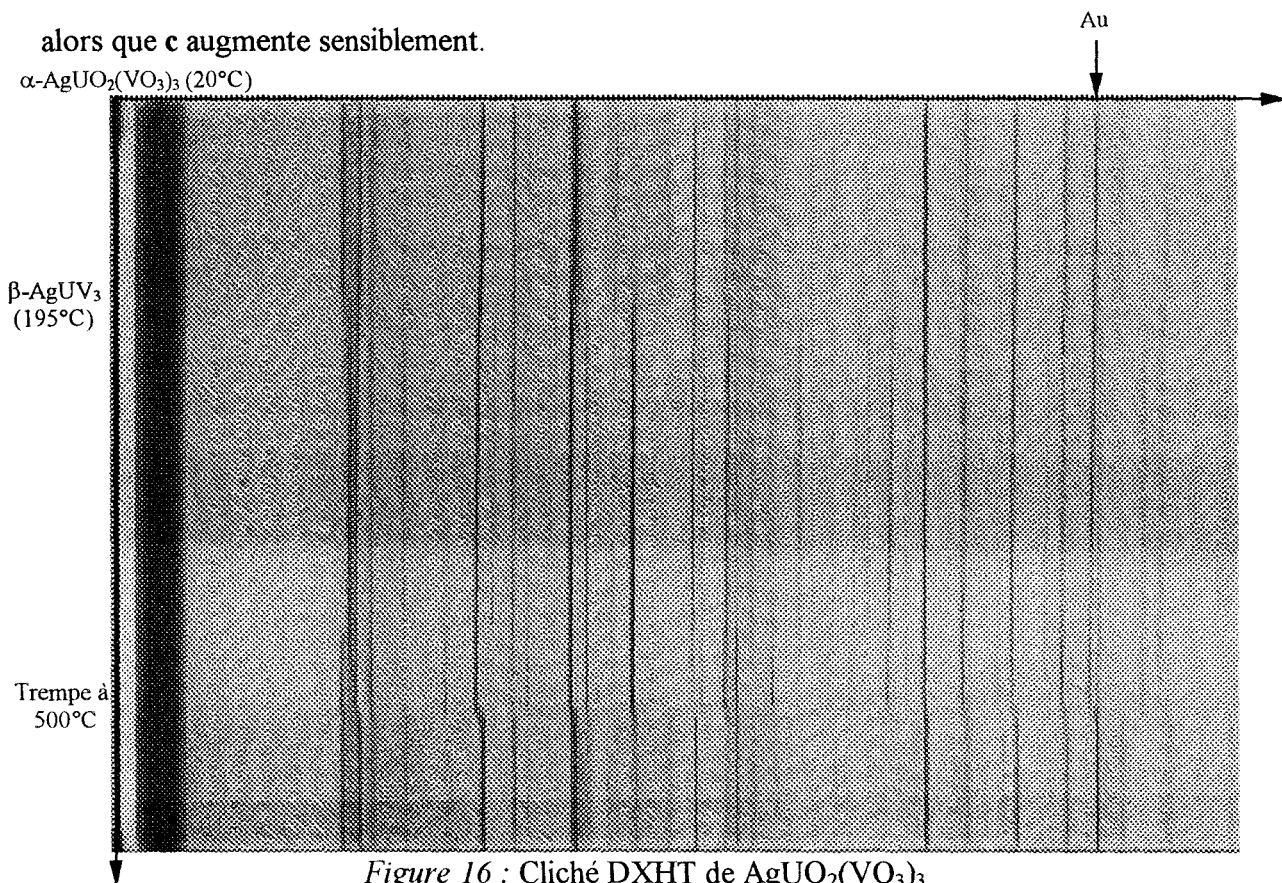


Figure 16 : Cliché DXHT de $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$

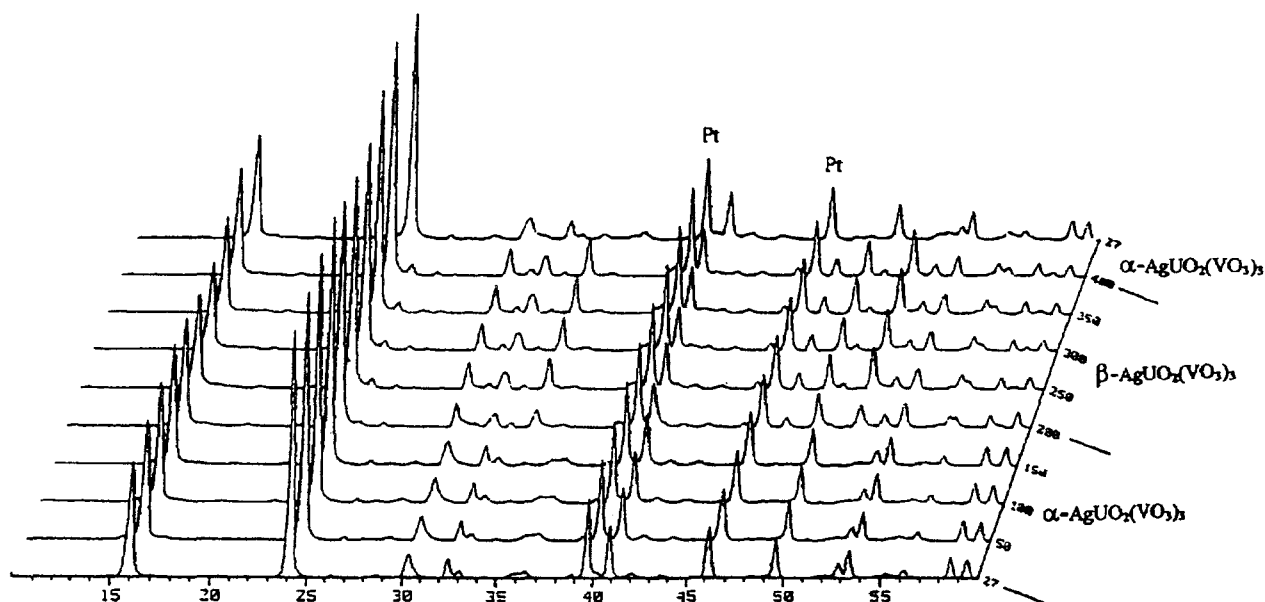
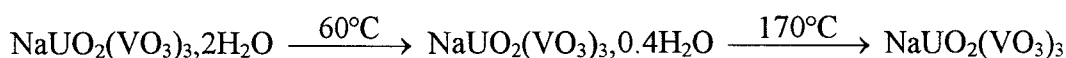


Figure 17 : Thermodiffractogramme X de $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$

IV.3 - Composé $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG (fig. 18) indique une perte totale d'eau de 5,75% qui correspond à un hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$.

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



L'analyse par diffraction X, faite sur le résidu de l'ATG laissé à l'air, montre que la phase s'est réhydratée en $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le phénomène de déshydratation a été suivi également au moyen du diffractomètre Siemens D5000 (fig. 19) : les diagrammes de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ et de l'espèce anhydre sont parfaitement observés. Le cliché de diffraction X à haute température (DXHT) (fig. 20) montre que la réhydratation est assez lente, puisque, après la trempe, le cliché du retour à l'ambiante correspond à celui de la phase anhydre. Cependant, on peut voir sur le

diffractogramme en fonction de la température, après refroidissement à 27°C, la phase de départ.

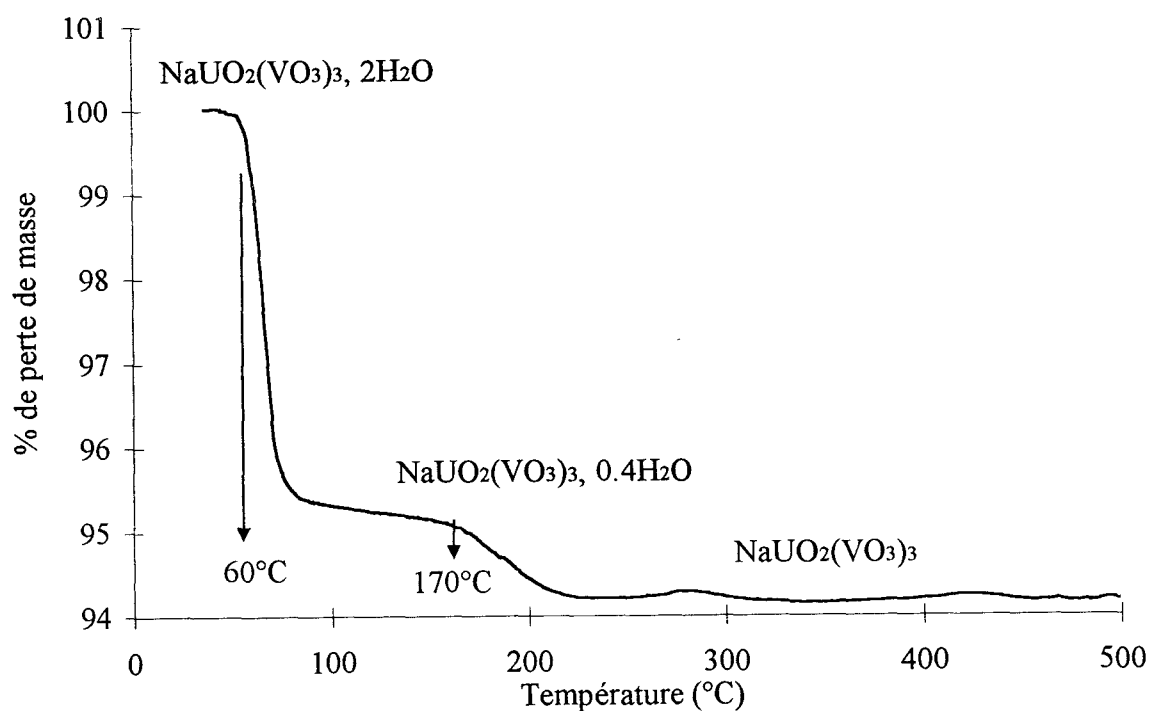


Figure 18 : Courbe ATG de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

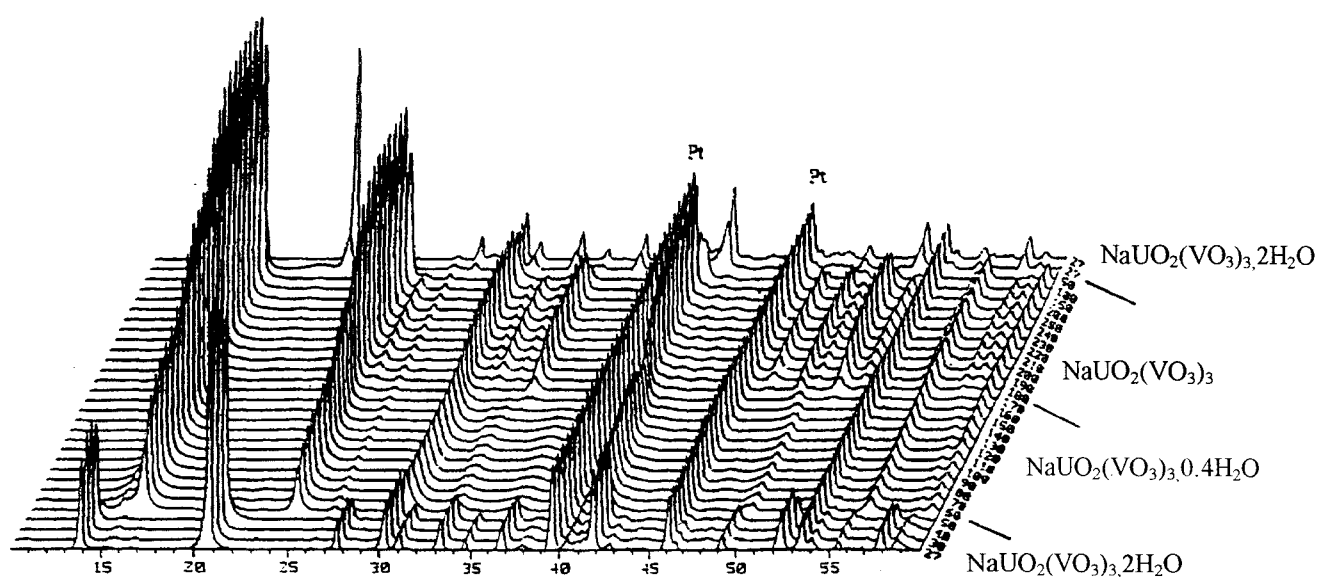


Figure 19 : Thermodiffractogramme X de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

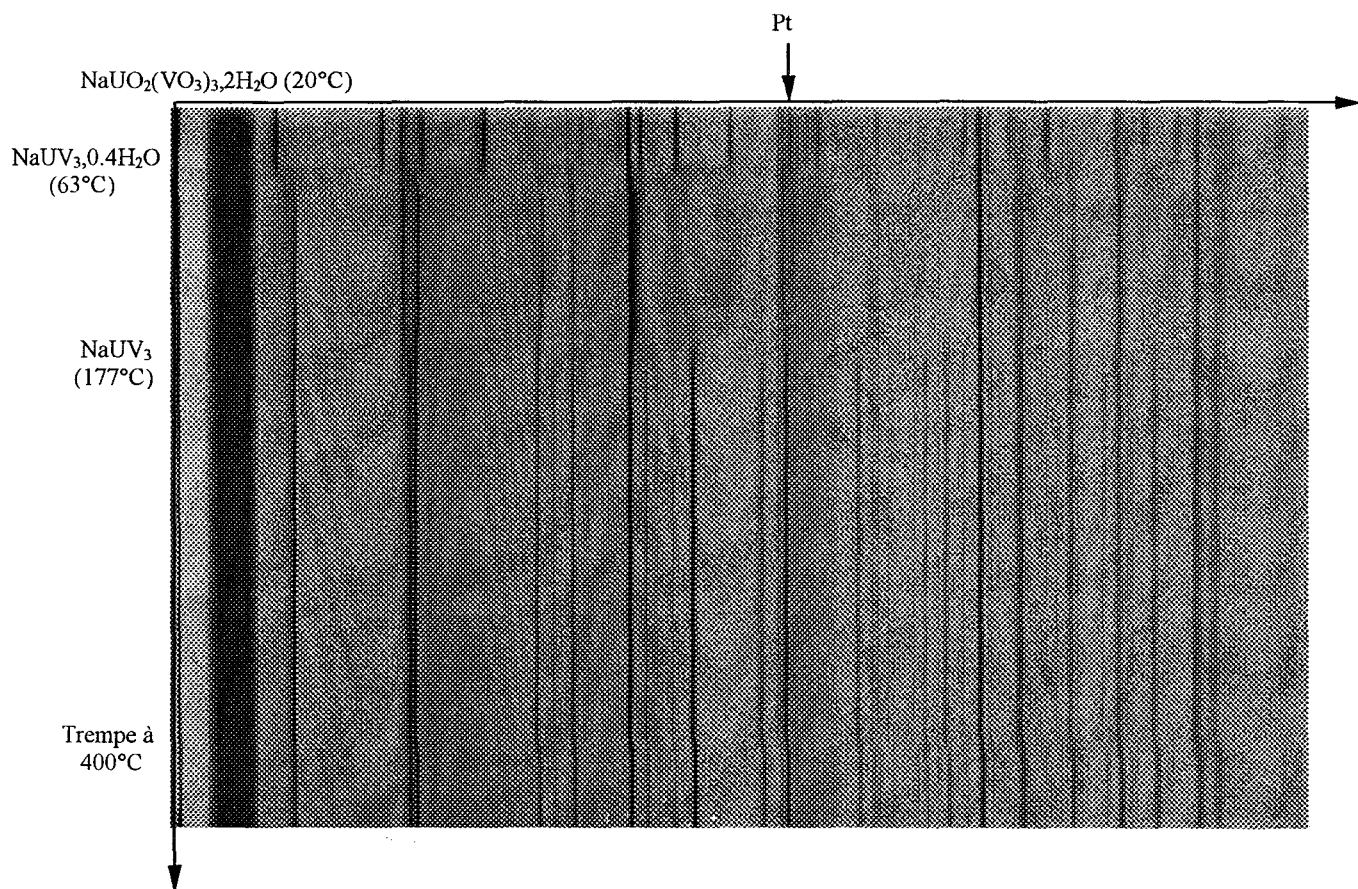


Figure 20 : Cliché DXHT de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

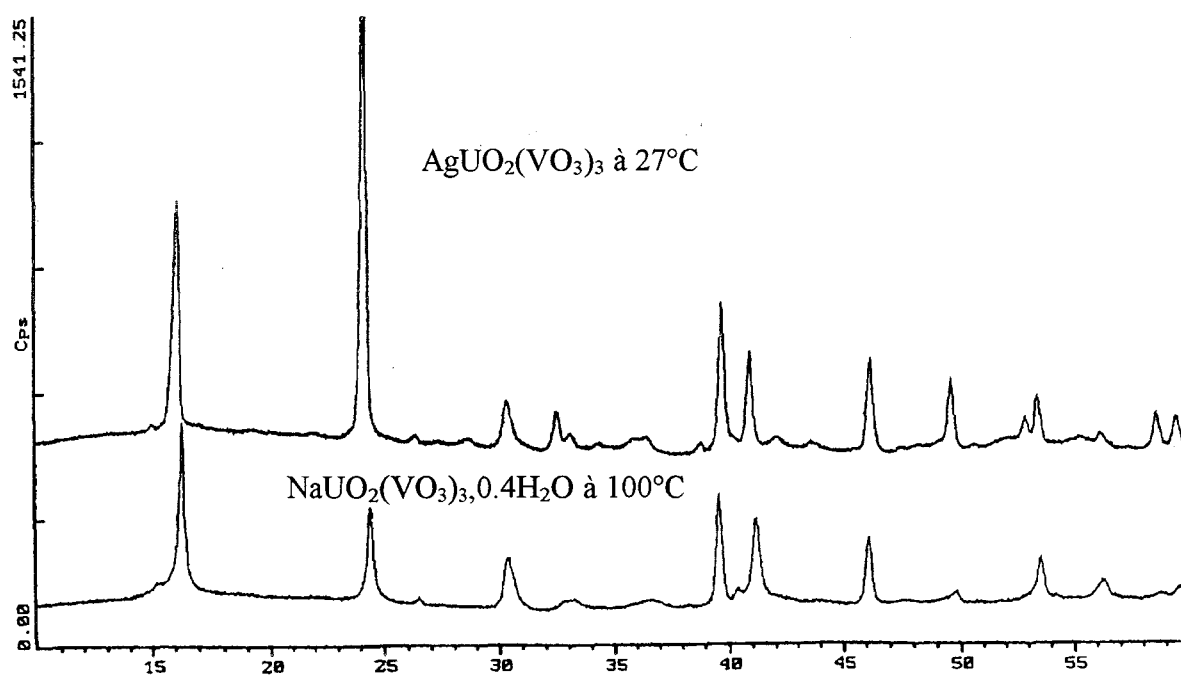


Figure 21 : Comparaison des diagrammes de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ à 100°C et $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ à 27°C

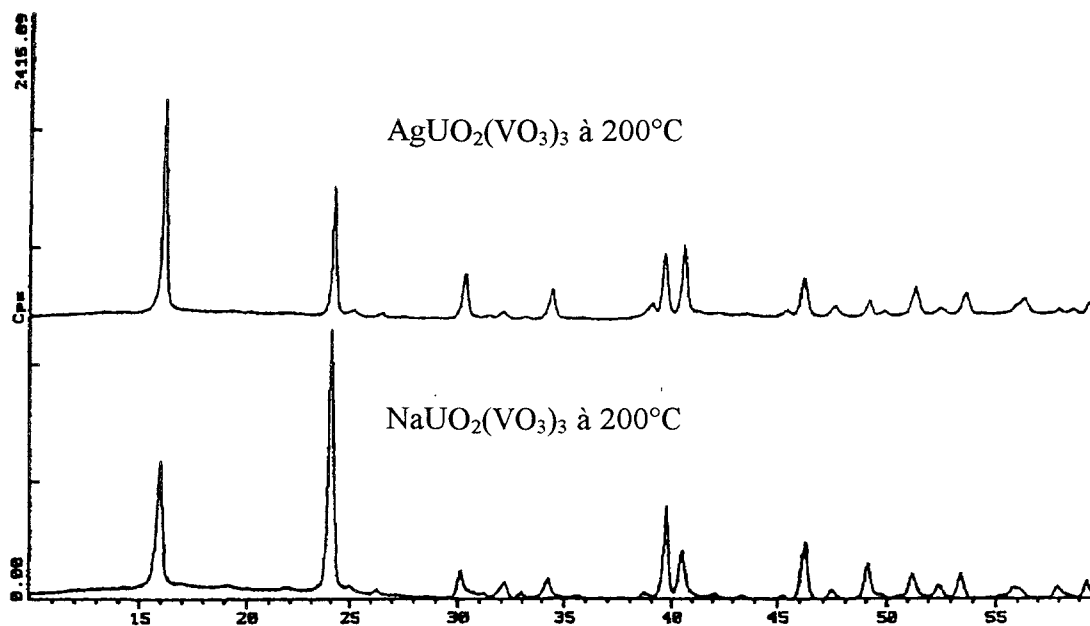


Figure 22 : Comparaison des diagrammes de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3$ et $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ à 200°C

Remarque :

Le diagramme de diffraction X sur poudre de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ présente une parenté avec celui de $\alpha\text{-AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$, observable à la fois sur les spectres DXHT (fig.16 et 20) et sur l'enregistrement comparatif issu du diffractomètre Siemens D 5000, reproduit sur la figure 21. Les températures d'enregistrement respectives, 100°C et 27°C , sont évidemment choisies dans la plage de stabilité de chaque espèce, soit pour le composé de sodium, $63 - 177^\circ\text{C}$ et pour celui d'argent, une température inférieure à 194°C .

A partir de cette isotypie, il a été possible d'indexer le spectre de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$

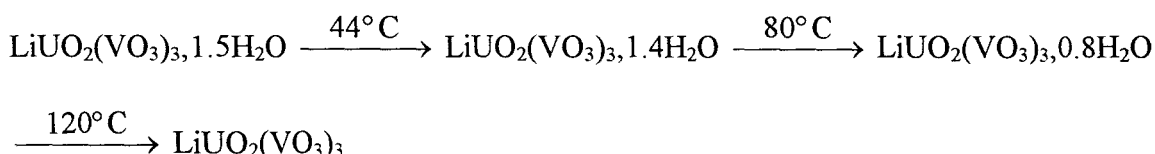
De même, le spectre de l'espèce anhydre $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3$ s'apparente à celui de la forme $\beta\text{-AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$. Le fait est visible sur les courbes de DXHT précédentes. La parenté est également soulignée par l'enregistrement sur D5000, effectué dans les deux cas à 200°C et reproduit sur la figure 22. Cette remarque permet une indexation aisée du spectre de l'espèce $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3$ anhydre à partir de celle de $\beta\text{-AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ (annexe 5). Les résultats de ces affinements sont rapportés dans le tableau 8 page 95.

IV.4 - Composé $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$ révèle une certaine analogie de comportement avec $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Le produit anhydre n'est pas stable à l'air, à température ambiante ; il fixe l'eau pour former $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$. Cependant, l'allure de la courbe de déshydratation (fig.23) semble indiquer deux étapes intermédiaires au lieu d'une pour $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$. L'existence de celles - ci est confirmée par la DXHT (fig.24) et le thermodiffractogramme (fig.25).

Après arrêt du chauffage, le cliché montre également la réhydratation à l'état $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$.

La courbe de DSC (fig.26), tracée avec un programme de chauffe de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, entre 27 et 560°C , confirme les observations précédentes et montre la présence de trois pics endothermiques correspondant aux trois étapes du processus de déshydratation de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$, qui peut s'écrire :



Contrairement à $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ et aux différentes formes de $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$, il n'a pas été possible d'indexer les différentes phases issues de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$ à partir du thermodiffractogramme malgré une certaine similitude entre le diagramme de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3, 0.4\text{H}_2\text{O}$ tracé à 100°C et celui de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3$ à 150°C (fig.27).

Il convient également de souligner la parenté entre les spectres de l'espèce la plus hydratée de chaque famille : $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$, en conformité avec les mailles obtenues lors de l'affinement (tableau 7).

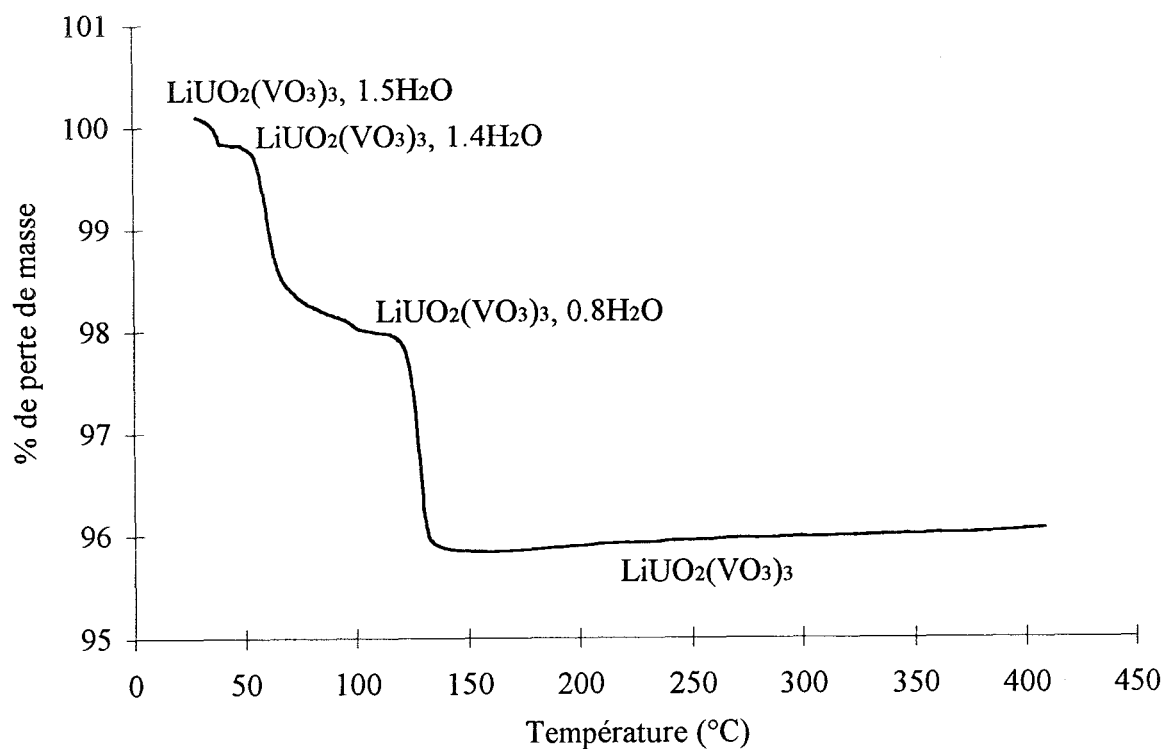


Figure 23 : Courbe ATG de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

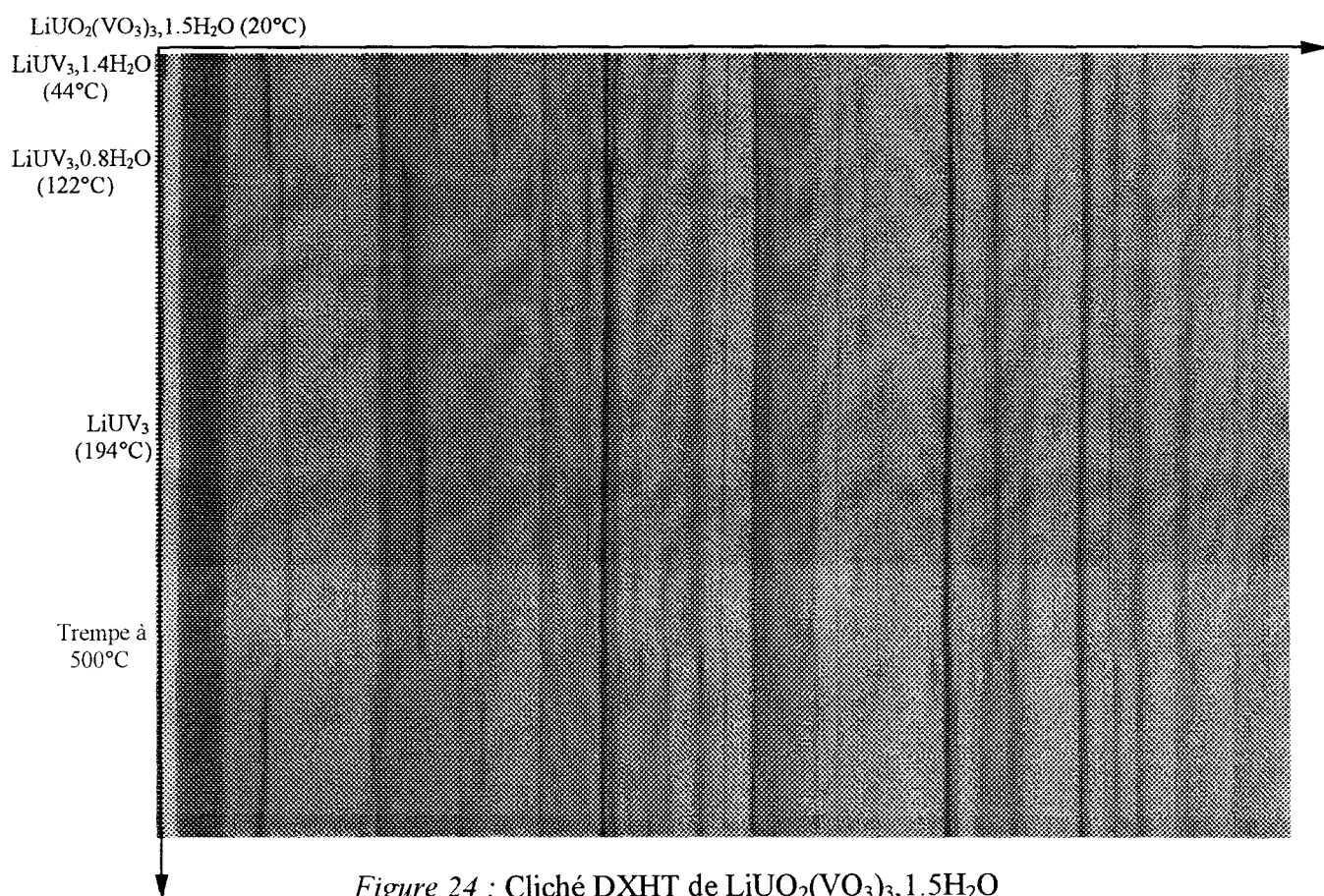


Figure 24 : Cliché DXHT de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

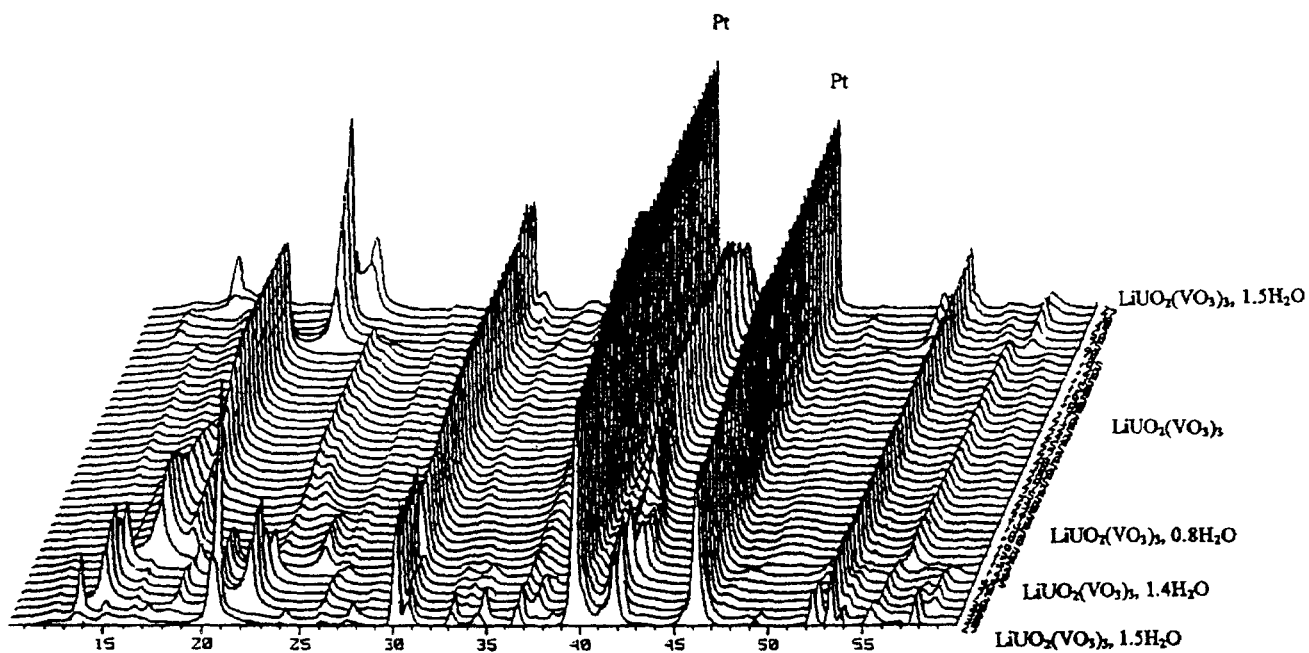


Figure 25 : Thermodiffractogramme de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

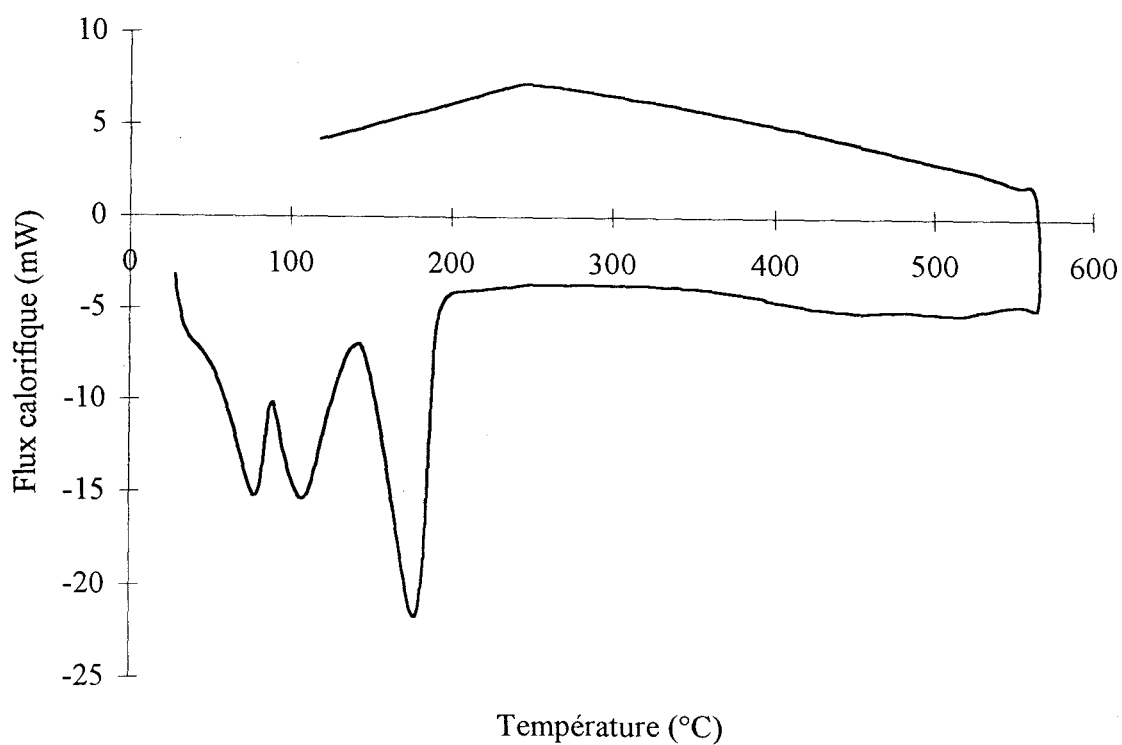


Figure 26 : Courbe DSC de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

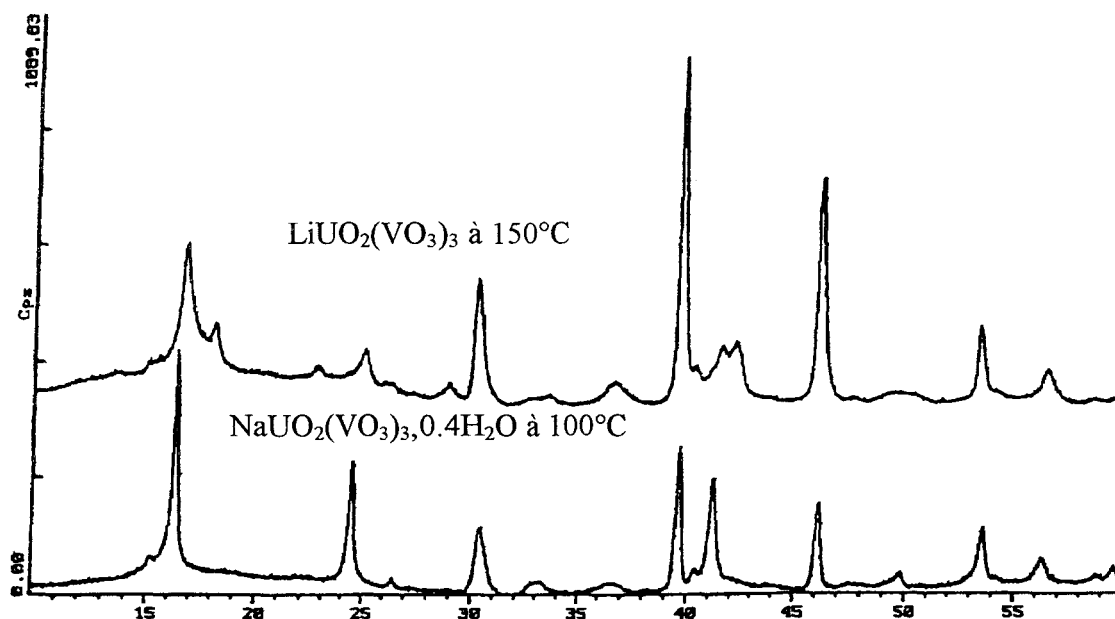


Figure 27 : comparaison des diagrammes de $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ à 100°C et de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3$ à 150°C

En conclusion, les études en fonction de la température ont permis :

- de mettre en évidence la variété $\beta\text{-AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ stable au dessus de 194°C .
- de montrer l'existence de l'hydrate intermédiaire $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$, de définir son diagramme ainsi que celui de l'espèce anhydre.
- de montrer l'existence des hydrates intermédiaires à 1,4 et 0,8 H_2O pour le composé de lithium, de définir leurs diagrammes ainsi que celui de la phase anhydre.

En dehors des hydrates intermédiaires et de la phase anhydre de lithium, tous les diagrammes ont pu être indexés par isotypie. Les informations relatives à la maille de chacune de ces nouvelles espèces sont rassemblées dans le chapitre suivant.

V. FILIATIONS STRUCTURALES

Le tableau 8 rassemble les valeurs affinées des paramètres de la maille de chacune des espèces dont l'indexation a été possible. Les résultats concernant les échantillons dont le diagramme a été enregistré à température ambiante sont particulièrement précis.

Tableau 8 : Paramètres de maille et masses volumiques des phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$

(M = Li, Na, Cs, Tl, Ag)

Composé	Maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	ρ_{calc} (g.cm ⁻³)	ρ_{mes} (g.cm ⁻³)
$\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3, 1.5\text{H}_2\text{O}$	hex.	6,876(1)	-	25,807(4)	-	3,77	-
$\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$	hex.	6,8720(9)	-	25,937(4)	-	3,92	-
$\text{NaUV}_3, 0.4\text{H}_2\text{O}$ à 100°C	hex.	6,875(1)	-	22,079(4)	-	4,54	-
NaUV_3 à 200°C	hex.	6,860(1)	-	22,338(3)	-	4,30	-
$\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$	monocl.	11,904(2)	6,8321(6)	12,095(2)	106,989(5)	4,94	4,86(2)
$\text{TlUO}_2(\text{VO}_3)_3$	monocl.	11,951(1)	6,8293(6)	11,515(1)	105,971(5)	5,67	5,65(2)
$\alpha\text{-AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$	hex.	6,874(1)	-	22,068(4)	-	4,96	4,96(2)
$\beta\text{-AgUV}_3$ à 200°C	hex.	6,8754(8)	-	22,311(3)	-	4,91	-

Ces valeurs montrent que le paramètre **a** des mailles hexagonales demeure inchangé quel que soit le cation et le degré d'hydratation du composé alors que le paramètre **c** varie. Cette simple observation prouve que toutes les phases adoptent le même type structural constitué de feuillets parallèles au plan (001).

Lorsqu'il s'agit d'une maille monoclinique (cas du Cs et du Tl), les feuillets sont également disposés parallèlement au plan (001) et l'un des paramètres $b_{\text{Mono}} = 6,83 \text{ Å}$ est

voisin du paramètre $a_{\text{hex}} = 6,87 \text{ \AA}$. L'autre paramètre de la maille monoclinique vaut $a_{\text{Mono}} = 2a_{\text{hex}} \cos 30^\circ = a_{\text{hex}} \sqrt{3}$.

Cette observation vient confirmer la remarque faite précédemment lors de l'étude structurale de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$ où le rapport $a_{\text{Mono}} / b_{\text{Mono}}$ devrait idéalement être égal à $\sqrt{3}$. Le rapport expérimental 1,742 diffère légèrement en raison d'une faible déformation de la base carrée des pyramides VO_5 .

Les feuillets dans les mailles hexagonales ont donc une structure très voisine de celle qui a été décrite dans la maille monoclinique du composé de césium. La différence doit résider dans l'orientation des pyramides VO_5 , dans le cas des phases hexagonales, l'atome d'oxygène axial doit toujours être dirigé du même côté du feuillet. Il faut en plus que les feuillets soient à l'aplomb les uns des autres pour que la maille soit hexagonale. Les modifications sont donc importantes et expliquent qu'aucune transition monoclinique - hexagonale n'ait pu être observée.

En l'absence de monocristaux, il serait intéressant de vérifier ces hypothèses par affinement du modèle structural par la méthode de Rietveld. Son application se heurte cependant à des difficultés liées aux problèmes d'orientation préférentielle.

VI - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$ que nous venons de décrire possèdent une structure en feuillets $[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]^-$ entre lesquels s'intercalent les cations monovalents.

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

Les mesures sont effectuées en fonction de la température, par la méthode des impédances complexes, sur des pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre et d'épaisseur 3 à 4 mm, obtenus par compression (au moyen d'une presse hydraulique) des produits finement broyés. Les pastilles sont ensuite frittées pendant 48 h à 560°C pour M = Tl et Cs et à 620°C pour M = Li, Na, Ag. Afin d'éviter la réhydratation pour les composés M = Na et Li, les pastilles sont maintenues à une température supérieure à 100°C avant et pendant les mesures.

La compacité atteint 79%. Les faces circulaires sont recouvertes d'une fine couche d'or par évaporation sous vide. La zone de fréquences balayée s'étend de 1 à $9,95 \cdot 10^5$ Hz.

Pour les échantillons Tl et Cs (*Li, Na, Ag*), le cycle de mesures suivant est réalisé :

- 1) Chauffage de 30 à 560°C (*100 à 640°C*) avec des paliers en température tous les 20°C.
- 2) et 4) Refroidissement de 560 à 100°C (*640 à 180°C*) avec paliers identiques.
- 3) et 5) Chauffage jusqu'à 560°C (*640°C*) avec paliers identiques.
- 6) Refroidissement jusqu'à 100°C (*70°C*).

Chaque mesure est effectuée durant le palier de température, après un temps de stabilisation de 1 heure.

Les courbes de variation de $\log \sigma$ ($S \cdot cm^{-1}$) en fonction de $1000/T$ pour les traitements 2 jusqu'à 6 sont identiques. La courbe relative à la première montée en température présente une conductivité supérieure aux basses températures en raison de l'effet de trempe des échantillons.

Nous donnerons les courbes relatives à l'intervalle 100 - 640°C (fig.28).

La loi d'Arrhénius est pratiquement vérifiée dans tout le domaine de température étudié. Les énergies d'activation déduites des droites d'Arrhénius sont faibles (tableau 10).

Les courbes de la figure 28 se répartissent en deux catégories séparées par un facteur trois en $\log \sigma$.

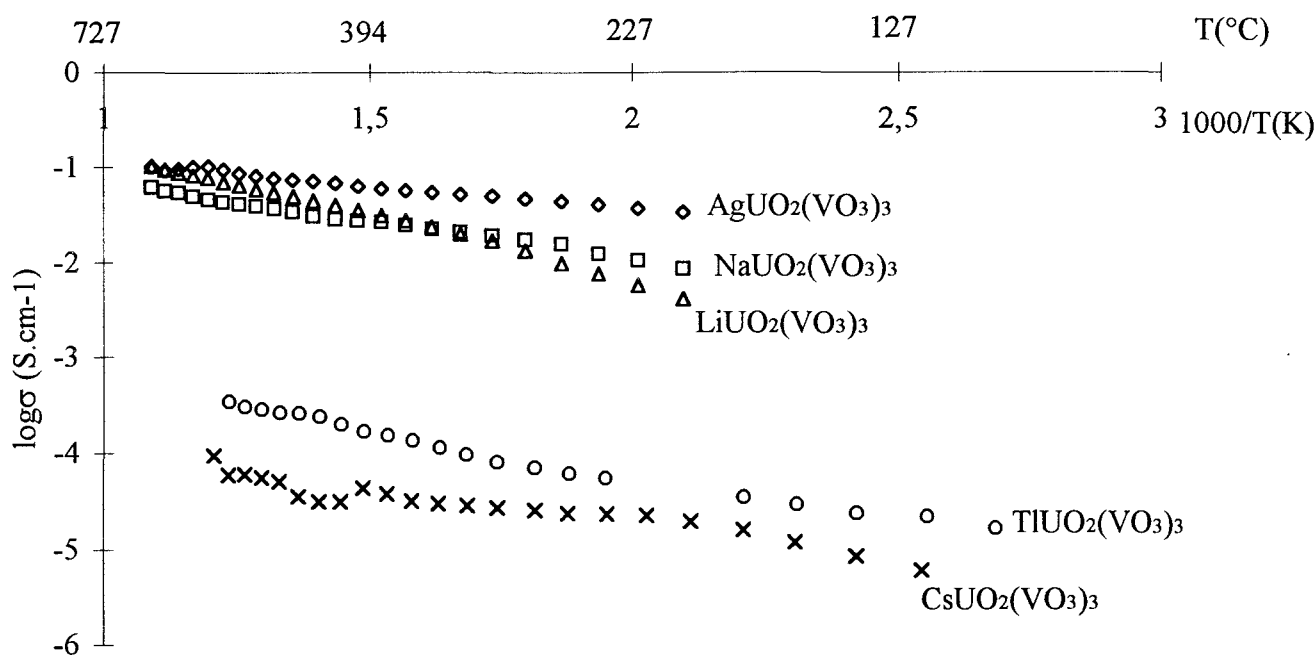


Figure 28 : Courbes de conductivité des composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Tl}, \text{Cs}$)

Tableau 10 : Energies d'activation des composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$

M	Ag	Cs	Na	Tl	Li
E_a (eV)	0,08	0,10	0,16	0,21	0,25

Les phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Cs}$ et Tl sont monocliniques, demeurent stables à l'état anhydre à température ambiante et présentent la plus faible conductivité électrique. Pour le césium, la variation de $\log \sigma$ semble présenter une cassure vers 200°C qui ne peut être reliée à aucune transformation allotropique.

Les ordres de grandeur de $\log \sigma$ sont comparables aux valeurs mesurées pour les mêmes cations dans des structures en feuillets de type Carnotite $\text{M}(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$.

En ce qui concerne les composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$ avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$, ils sont caractérisés à la fois par une énergie d'activation faible et une conductivité élevée comprise entre $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ dès 200°C . Ces valeurs les apparentent aux meilleurs conducteurs cationiques connus et en particulier aux alumines β .

Pour situer leurs performances par rapport à celles des meilleurs conducteurs cationiques, la figure 29 reproduit les variations de $\log \sigma = f(1/T)$ pour $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$, $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3$, l'alumine β de Na et quelques matériaux remarquablement conducteurs à base d'argent et de sodium. Les matériaux $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ et $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3$ s'apparentent à l'alumine β de Na, sans toutefois égaler ses performances. Aux basses températures, il est cependant plus performant que le Nasicon $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ du fait d'une énergie d'activation beaucoup plus faible.

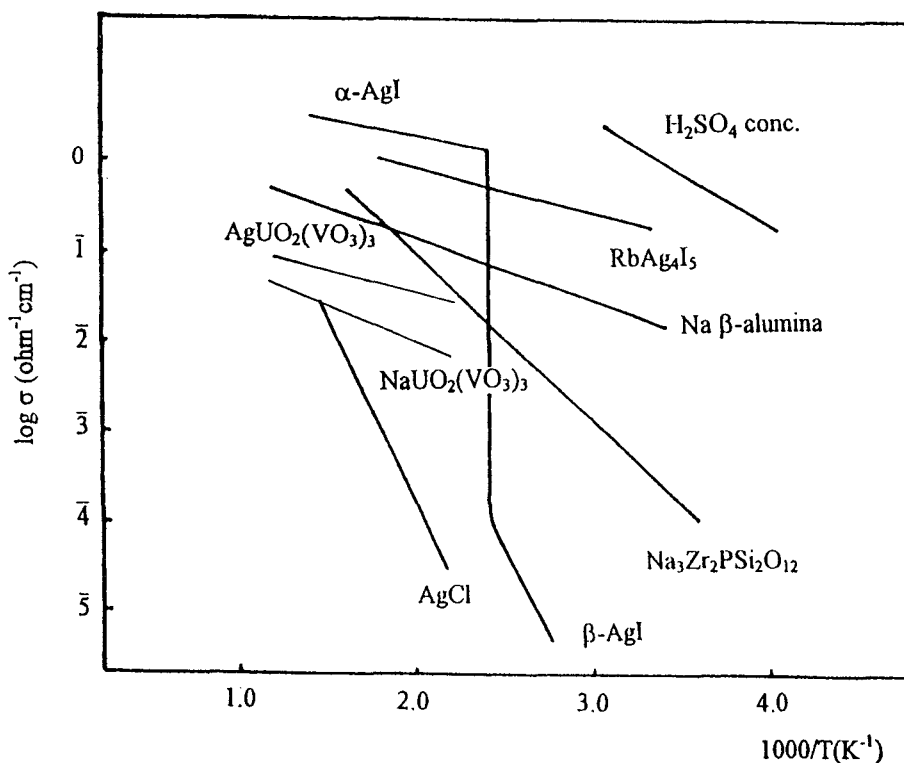


Figure 29 : Comparaison du composé $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ et $\text{NaUO}_2(\text{VO}_3)_3$ avec d'autres composés connus pour leur excellente conductivité ionique

La figure 30 permet d'établir des comparaisons entre $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3$ et les meilleurs conducteurs ioniques lithiés. Les valeurs observées se rapprochent de celles de l'alumine β de Li sans toutefois les égaler. Elle est du même ordre de grandeur que celle des Lisicon, en particulier $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4$.

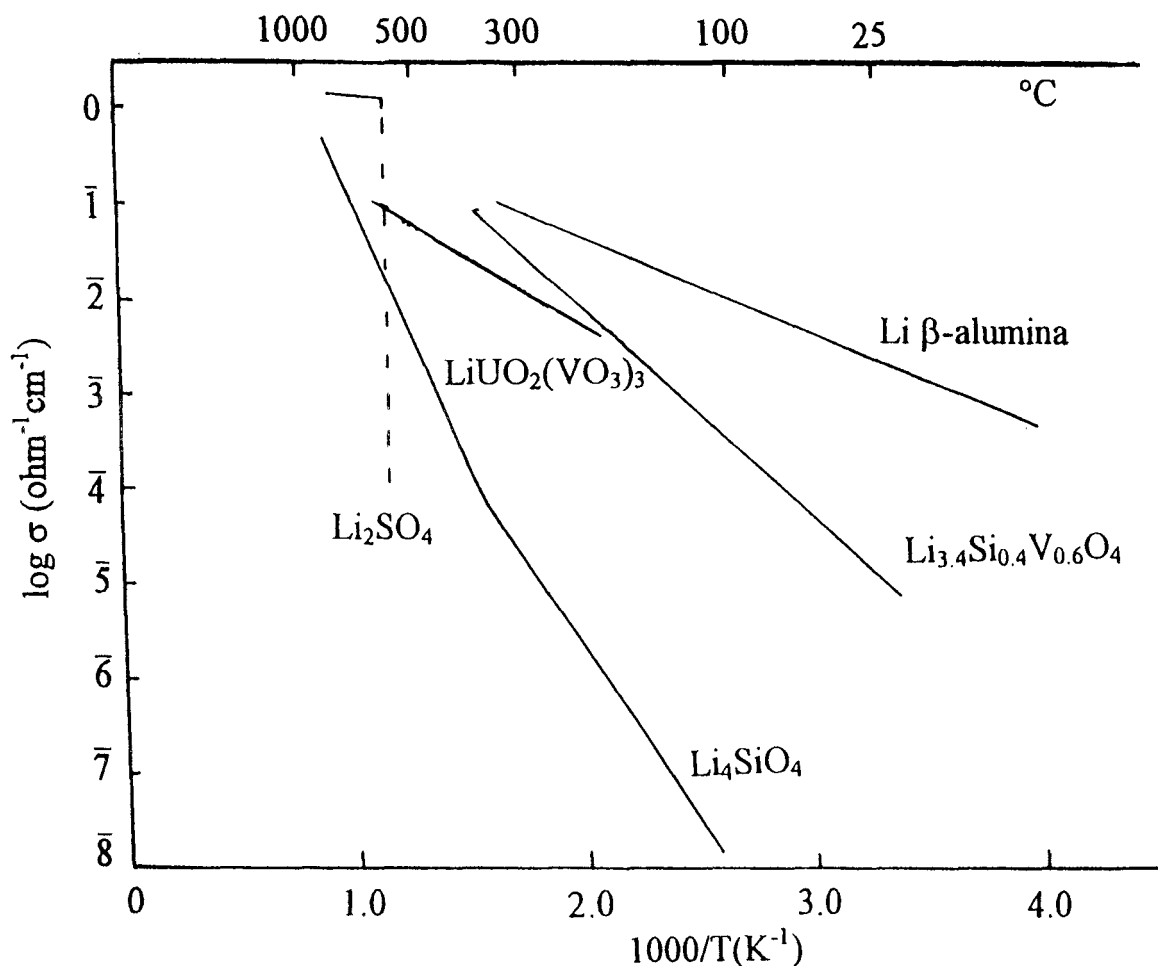


Figure 30 : Comparaison de $\text{LiUO}_2(\text{VO}_3)_3$ avec d'autres composés conducteurs au lithium

En conclusion, les composés $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$ présentent une conductivité électrique ionique intrinsèque particulièrement élevée pour Li, Na, Ag, qui les apparente d'emblée aux meilleurs conducteurs cationiques actuellement connus.

Il existe deux voies à explorer susceptibles d'améliorer les propriétés de ces matériaux : Elles consistent à augmenter le nombre de sites disponibles pour les ions M^+ qui transportent les charges électriques soit en

- substituant une partie des ions M^+ par une quantité moitié de cations bivalents. Par exemple, le passage de Li_4GeO_4 à $\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$ améliore considérablement la conductivité électrique [19].

- substituant le cation central dans une partie des groupements anioniques par un cation porteur d'une charge supplémentaire et donnant un anion de même géométrie. Le passage de Li_4GeO_4 à $\text{Li}_{1-x}\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ améliore effectivement considérablement la conductivité en particulier pour $x = 0,50$ et $0,60$ [20]. Dans cet esprit, nous envisageons la substitution d'une partie du V^{5+} par du Mo^{6+} ou W^{6+} dans les phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3$. Si la structure est conservée, il devrait en résulter une amélioration de la conductivité particulièrement intéressante.

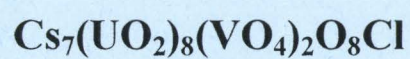
Bibliographie du chapitre B

- [1] - S.A. LINDE, Yu.E. GORBUNOVA, A.V. LAVROV and V.G. KUZNETSOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **230(6)**, 1376 (1976).
- [2] - S.A. LINDE, Yu.E. GORBUNOVA, A.V. LAVROV and V.G. KUZNETSOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **235(2)**, 394 (1977).
- [3] - S.A. LINDE, Yu.E. GORBUNOVA, A.V. LAVROV and V.G. KUZNETSOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **241**, 1083 (1978).
- [4] - K.J. HILKE, U. GROSSE - BRAUCKMANN, G. LAGALY and A. WEISS, *Z. Naturforsch.*, **28b**, 239 (1973).
- [5] - K. BENEKE, U. GROSSE - BRAUCKMANN, G. LAGALY and A. WEISS, *Zeit. Naturforsch.*, **28b**, 408 (1975).
- [6] - J. DeMEULENAER and H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965).
- [7] - H.G. BACHMANN, F.R. AHMED and W.Z. BARNES, *Z. Kristallogr.*, **115**, 110 (1961).
- [8] - K. WALTERSSON and B. FORSLUND, *Acta Cryst.*, **B33**, 784 (1977).
- [9] - J. GALY et A. CARPY, *Acta Cryst.*, **B31**, 1794 (1975).
- [10] - P. HAGENMULLER, «Comprehensive Inorganic Chemistry», Pergamon, New - York (1973).
- [11] - A.D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, **10**, 261 (1957).
- [12] - M. SAADI, *Thèse de 3ème cycle*, Lille (1994).
- [13] - K.J. RANGE, C. EGLMEIER, A.M. HEYNS and D. de WAAL, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 31 (1990).
- [14] - F.R. AHMED and W. H. BARNES, *Can. Miner.*, **12**, 713 (1963).
- [15] - B. JORDAN and C. CALVO, *Canad. J. Chem.*, **51**, 2621 (1973).

- [16] - N. MIDDLEMISS, *Ph. D. Thesis*, McMaster University, Canada (1978).
- [17] - V.N. SEREZHKIN, *Zhurnal Neorg. Khimii*, **27**, 1619 (1982).
- [18] - J.C. TAYLOR, *Acta Cryst.*, **B27**, 1088 (1970).
- [19] - B. GERAND, G. NOWOGROCKI, J. GUENOT and M. FIGLARZ,
J. Solid State Chem., **29**, 429 (1978).
- [20] - A.R. WEST, *Solid State Chemistry and its Applications*, England (1987).

CHAPITRE C

Etude de l'oxychloro vanadate d'uranyle et de césium



I - INTRODUCTION



La synthèse de l'orthovanadate d'uranyle $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été effectuée au laboratoire par M. SAADI [1]. Cette phase appartient à la famille des composés $(\text{UO}_2)_3(\text{XO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}$, $x = 0 ; 4 ; 4,8 ; 6 ; 8$ [2, 3] ; $\text{X} = \text{As}$, $x = 4 ; 10-12$ [4]).

Cet orthovanadate d'uranyle cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Cmcm . Les paramètres de maille valent $a = 17,978(2) \text{ \AA}$, $b = 13,561(2) \text{ \AA}$, $c = 7,163(1) \text{ \AA}$.

La structure de $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1] est constituée de feuillets $[\text{UO}_2\text{VO}_4]_n^{n-}$ (fig.1) reliés entre eux par d'autres ions uranyles UO_2^{2+} (fig.2). On peut donc considérer qu'il s'agit d'un uranyl - vanadate d'uranyle : $(\text{UO}_2)_{0,5}^{2+} [\text{UO}_2\text{VO}_4]_n^{n-} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

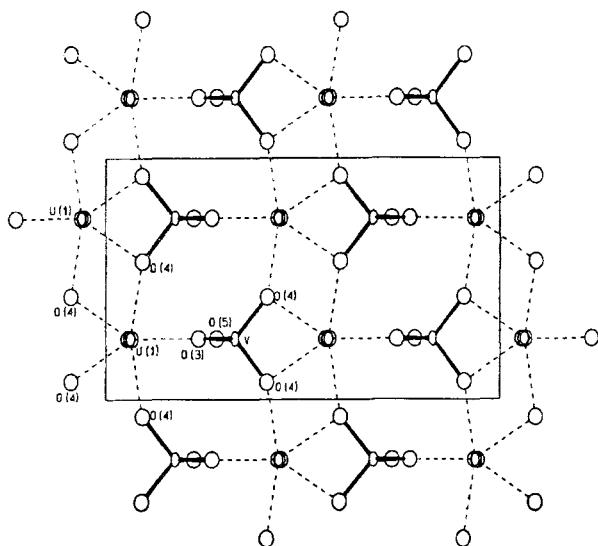


Figure 1 : Projection de la structure de $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (100)

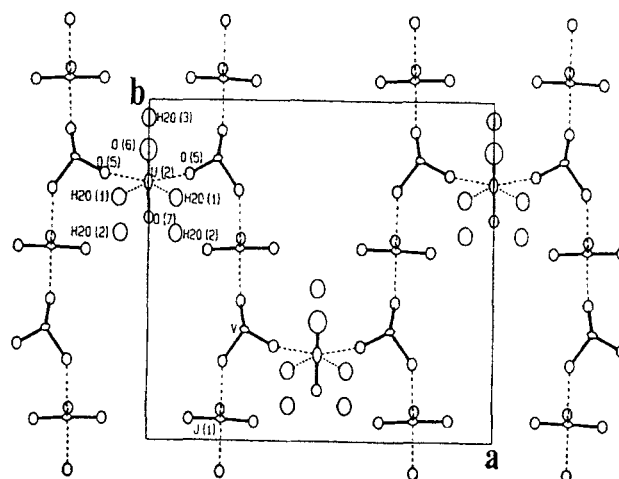


Figure 2 : Projection de la structure de $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (001)

Les feuillets $[\text{UO}_2\text{VO}_4]_n^{n-}$ rencontrés dans la structure de l'orthovanadate d'uranyle s'apparentent à ceux observés dans $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ noté HUP et ses dérivés MUP ($\text{M} = \text{Li}$, Na , $\text{K} \dots$) [5, 6, 7].

Lors des essais de réactions d'échange à partir de l'orthovanadate d'uranyle, effectués en milieu CsCl fondu et visant à remplacer l'ion uranyle UO_2^{2+} entre les feuillets, par les ions Cs^+ , nous avons isolé des cristaux d'une nouvelle phase dont l'étude structurale a permis d'établir la formule $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$. Ce composé peut être considéré comme un oxychloro orthovanadate d'uranyle et de césium.

II - ESSAIS D'ECHANGE DE UO_2^{2+} PAR K^+ ET Cs^+ DANS



II.1 - Essais d'échange en solution

Ces essais ont été réalisés uniquement avec le potassium. L'orthovanadate d'uranyle est maintenu sous agitation, à 60°C pendant 15 jours, dans une solution de KCl 6M, sous pression normale. Le produit insoluble est récupéré par filtration, puis séché à l'air après plusieurs lavages à l'eau.

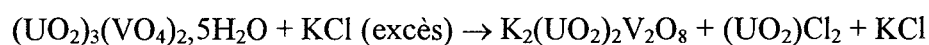
L'analyse par diffraction X révèle un produit mal cristallisé, différent de l'orthovanadate d'uranyle de départ. Il ne s'agit pas non plus de Carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$.

Par contre, le diagramme du produit porté à 620°C présente toutes les raies de la Carnotite accompagnées de raies non identifiées.

Des essais de synthèse par voie hydrothermale ont également été tentés, toujours en milieu KCl 6M. L'orthovanadate est mis à réagir dans un tube de verre scellé, rempli d'eau aux deux tiers, puis porté à 180 °C pendant 8 jours en autoclave.

L'analyse par diffraction X du produit obtenu après filtration et plusieurs lavages indique qu'il s'agit de Carnotite $K_2(UO_2)_2V_2O_8$.

Il s'est donc produit une réaction entre le chlorure de potassium et l'orthovanadate qui peut, tout au moins dans le cas de la manipulation en conditions hydrothermales, s'écrire :



II.2 - Essais d'échange en milieu fondu

Le mélange de $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ et de KNO_3 dans un rapport molaire 1/3, est porté progressivement à fusion à $350^\circ C$ puis maintenu pendant cinq jours à cette température dans un creuset d'or.

Le diagramme du produit recueilli après lavage et filtration indique également la formation de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$.

Des essais ont été réalisés également en milieu chlorure fondu MCl ($M = K, Cs$) aux températures respectives de 775 et $750^\circ C$. Ces températures sont inférieures à la température de fusion de $(UO_2)_3(VO_4)_2$ ($800^\circ C$). Le rapport molaire MCl / orthovanadate d'uranyle est de 30.

Après refroidissement lent et lavage à l'eau pour dissoudre le chlorure excédentaire, on recueille une phase homogène constituée de cristaux de couleur orange dans le cas du potassium et jaune dans le cas du césium. Nous décrivons dans ce chapitre l'étude structurale du composé obtenu avec le césium. L'étude de la phase obtenue dans le cas du potassium (maille monoclinique avec $a = 6,86 \text{ \AA}$, $b = 24,80 \text{ \AA}$, $c = 7,13 \text{ \AA}$, $\beta = 98,79^\circ$) fera l'objet d'une étude ultérieure.

III - ETUDE STRUCTURALE DE $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{ClO}_8$

III.1 - Collecte des intensités

Le cristal sélectionné est une plaquette dont le contour est celui d'un hexagone déformé et allongé (fig.3).

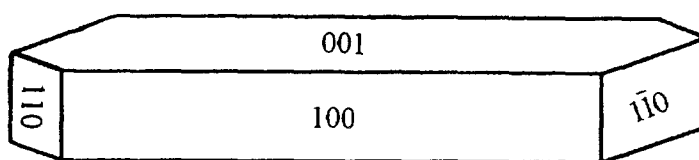


Figure 3 : Forme du cristal sélectionné

L'étude préliminaire par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg indique une maille orthorhombique P de paramètres $a = 21,39 \text{ \AA}$, $b = 11,73 \text{ \AA}$, $c = 7,47 \text{ \AA}$.

Les extinctions systématiques ($hk0$, $h+k = 2n+1$) indiquent les groupes spatiaux possibles $\text{Pm}2_1n$ et Pmmn .

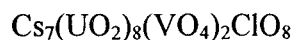
La mesure des intensités a été réalisée à l'aide du diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I.

Un demi espace réciproque a été exploré en se limitant à $\theta \leq 29^\circ$, soit $-29 \leq h \leq 29$, $-16 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 10$. Les intensités de 8788 raies de diffraction ont été collectées. Les réflexions dont les intensités sont inférieures à $3\sigma(I)$ ont été éliminées. 7366 réflexions sont alors considérées comme significatives. Les réflexions équivalentes sont ensuite regroupées dans le groupe de Laue mmm puis moyennées. Ceci conduit à 2143 réflexions indépendantes.

A ce stade de l'étude, la formule des monocristaux étant inconnue, il est impossible d'appliquer des corrections d'absorption rigoureuses, elles seront réalisées ultérieurement.

Le tableau 1 résume les conditions d'enregistrement.

Tableau 1 : Paramètres de la collecte des intensités et données cristallographiques de



Données cristallographiques :

Système	orthorhombique
Groupe d'espace	Pmmn
Paramètres	$a = 21,426(2) \text{ \AA}$ $b = 11,796(1) \text{ \AA}$ $c = 7,5197(1) \text{ \AA}$
Volume	$1900,54 \text{ \AA}^3$
Z	2
Masse volumique calculée	$6,09 \text{ g/cm}^3$
Masse volumique expérimentale	$6,09(2) \text{ g/cm}^3$

Collecte des intensités :

Diffractomètre	Philips PW1100
MoK α	$0,7107 \text{ \AA}$
Mode de balayage	w-2 θ
Largeur de balayage (°)	1,2
Domaine angulaire θ exploré (°)	2 - 29
Réflexions de référence	$\bar{3} \bar{3} 0, 1 \bar{3} \bar{1}, 6 0 1$
Espace réciproque exploré	$-29 \leq h \leq +29, -16 \leq k \leq +16, 0 \leq l \leq 10$
Nombre de réflexions mesurées	8788
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	7366
Nombre de réflexions indépendantes	2143
Coefficient d'absorption $\mu(\text{cm}^{-1})$	399,12
Faces du cristal et distance (cm)	$1 0 0, \bar{1} 0 0$ 0,0086
à un centre arbitraire	$0 0 1, 0 0 \bar{1}$ 0,0016
	$1 1 0, \bar{1} \bar{1} 0$ 0,0159
	$1 \bar{1} 0, \bar{1} 1 0$ 0,0136
Facteur de transmission	0,02 - 0,28
R _{int}	0,054
R	0,046
R ω ($\omega = 1$)	0,054
Nombre de paramètres affinés	89

III.2 - Détermination de la structure de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{ClO}_8$

La structure a été déterminée dans le groupe d'espace centrosymétrique Pmmn. Devant la complexité du diagramme de Patterson, nous avons été amenés à utiliser les méthodes directes. Les atomes d'uranium ont été localisés grâce au programme Shelxs 86 [8] :

- en position générale $8g : (x \approx 0,60 ; y \approx 0,55 ; z \approx 0,05)$
- en positions particulières : $4e : (3/4, y, z \text{ avec } y \approx 0,46 \text{ et } z \approx 0,01)$
 $\text{et } 4f : (x, 1/4, z \text{ avec } x \approx 0,60 \text{ et } z \approx 0,01)$

L'affinement des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope conduit aux facteurs de reliabilité $R = 0,424$ et de $R_w = 0,481$.

Une synthèse de Fourier différence révèle des maxima permettant de localiser les atomes de césium :

- en position générale $8g : (x \approx 0,14 ; y \approx 0,56 ; z \approx 0,45)$
- en position $4f : (x, 1/4, z \text{ avec } x \approx 0,47 \text{ et } z \approx 0,46)$
- en position $2a : (1/4, 1/4, z \text{ avec } z \approx 0,24)$

L'introduction de ces atomes de Cs dans le processus d'affinement permet d'obtenir les valeurs $R = 0,301$ et $R_w = 0,34$.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence permet de localiser les atomes de vanadium en site $4f : (x, 3/4, z \text{ avec } x \approx 0,82 \text{ et } z \approx 0,22)$ et révèle des maxima que l'on attribue à des atomes de chlore. En effet, si l'on attribue ces pics aux atomes de vanadium ou d'oxygène, les valeurs de R et de R_w ne diminuent pas, alors que l'introduction d'atomes de chlore en position $2b (1/4, 3/4, z \text{ avec } z \approx 0,13)$ permet d'obtenir $R = 0,264$ et $R_w = 0,301$.

Onze positions pour les atomes d'oxygène ont été déduites suite à des synthèses de Fourier différence. A ce niveau de l'affinement, la formule brute est $\text{Cs}_7\text{U}_8\text{V}_2\text{ClO}_{32}$ avec $Z = 2$; R et R_w valent respectivement 0,156 et 0,165.

Tableau 2: Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope (O) et isotrope équivalent (U, V, Cs et Cl) de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{ClO}_8$

Atome	Site	x	y	z	B ou $B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
U(1)	8g	0,57583(3)	0,55693(6)	0,05163(10)	0,99(1)
U(2)	4e	3/4	0,46425(8)	0,05033(14)	1,16(2)
U(3)	4f	0,59506(4)	1/4	0,00148(14)	0,95(2)
Cs(1)	8g	0,14985(6)	0,55863(13)	0,44930(19)	2,33(3)
Cs(2)	4f	0,47707(8)	1/4	0,46167(29)	2,64(5)
Cs(3)	2a	1/4	1/4	0,24069(58)	4,95(1)
V	4f	0,8377(2)	3/4	0,2286(7)	1,28(9)
Cl	2b	1/4	3/4	0,1334(16)	2,34(2)
O(1)	4f	0,834(1)	3/4	0,443(3)	3,2(3)
O(2)	8g	0,814(1)	0,877(1)	0,131(1)	1,7(1)
O(3)	4f	0,916(1)	3/4	0,161(2)	1,1(2)
O(4)	8g	0,591(1)	0,601(1)	-0,176(1)	2,0(2)
O(5)	8g	0,563(1)	0,525(1)	0,284(1)	1,6(2)
O(6)	8g	0,525(1)	0,393(1)	-0,013(1)	1,4(1)
O(7)	8g	0,650(1)	0,415(1)	0,022(1)	1,4(2)
O(8)	4e	3/4	0,516(1)	-0,180(2)	1,8(2)
O(9)	4e	3/4	0,410(1)	0,274(2)	1,8(2)
O(10)	4f	0,593(1)	1/4	0,245(2)	1,7(2)
O(11)	4f	0,598(1)	1/4	-0,242(2)	1,9(2)

Les intensités sont alors corrigées des effets de l'absorption selon le méthode de De Meulenaer et Tompa [9] en considérant le coefficient d'absorption linéaire calculé pour cette formule ($\mu = 399,12 \text{ cm}^{-1}$). Dans ces conditions, $R_{\text{int}} (= (\sum |I_o - I_{\text{moy}}| / \sum I_o))$ vaut 0,054, le facteur de transmission varie de 0,02 à 0,28. Les facteurs de reliabilité obtenus en fin d'affinement en attribuant aux atomes d'uranium, de césium, de vanadium et de chlore une agitation thermique anisotrope et aux atomes d'oxygène une agitation thermique isotrope sont corrects et valent respectivement 0,046 et 0,054.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope (atomes d'oxygène) ou isotrope équivalent (atomes métalliques) sont rassemblés dans le tableau 2. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope (U, Cs, V, Cl) sont rassemblés dans le tableau 3.

L'attribution d'un facteur d'agitation thermique anisotrope aux atomes d'oxygène améliore légèrement les valeurs de R et R_w (0,043 et 0,045).

Tableau 3: Facteurs d'agitation thermique anisotrope (10^4) (U, Cs, V, Cl)
de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{ClO}_8$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U(1)	29(2)	134(2)	214(3)	2(2)	-11(2)	10(3)
U(2)	18(3)	198(5)	222(5)	0	0	-9(4)
U(3)	39(3)	125(4)	195(4)	0	2(3)	0
Cs(1)	197(5)	417(8)	273(6)	-23(5)	1(5)	62(6)
Cs(2)	170(8)	541(13)	292(10)	0	34(7)	0
Cs(3)	1058(38)	445(22)	379(21)	0	0	0
V	42(16)	195(21)	248(24)	0	7(16)	0
Cl	293(51)	260(51)	336(60)	0	0	0

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont définis par :

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

III.3 - Description de la structure de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$

Les principales distances et les angles significatifs sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Principales distances (Å) et angles (°) dans $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{ClO}_8$

<u>Environnement de V</u>				
		s		
V - O(1)	1,60(2)	1,73	O(1) - V - O(2)	114(2)
V - O(2)	1,73(1)	1,22	O(1) - V - O(2) ^v ₀₁₀	114(2)
V - O(2) ^v ₀₁₀	1,73(1)	1,22	O(1) - V - O(3)	110(2)
V - O(3)	1,75(1)	1,15	O(2) - V - O(2) ^v ₀₁₀	118(2)
Moyenne	1,70	S = 5,32	O(2) - V - O(3)	99(1)
			O(2) ^v ₀₁₀ - V - O(3)	99(1)
<u>Environnement de U(1)</u>				
		s		
U(1) - O(4)	1,82(1)	1,99	O(4) - U(1) - O(5)	173(7)
U(1) - O(5)	1,79(1)	2,16	O(4) - U(1) - O(6)	98(1)
U(1) - O(6)	2,24(1)	0,64	O(4) - U(1) - O(6) ⁱⁱ ₁₁₀	90(1)
U(1) - O(6) ⁱⁱ ₁₁₀	2,20(1)	0,71	O(4) - U(1) - O(7)	88(1)
U(1) - O(7)	2,34(1)	0,49	O(4) - U(1) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	86(1)
U(1) - O(3) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	2,42(1)	0,40	O(4) - U(1) - O(3) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	92(1)
U(1) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	2,59(1)	0,25		
		S = 6,64		
O(5) - U(1) - O(6)	88(1)		O(3) ⁱⁱⁱ ₁₀₀ - U(1) - O(6) ⁱⁱ ₁₁₀	83(1)
O(5) - U(1) - O(6) ⁱⁱ ₁₁₀	93(1)		O(6) ⁱⁱ ₁₁₀ - U(1) - O(6)	75(1)
O(5) - U(1) - O(7)	92(1)		O(6) - U(1) - O(7)	72(1)
O(5) - U(1) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	88(1)		O(7) - U(1) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	66(1)
O(5) - U(1) - O(3) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	83(1)		O(2) ^{vii} ₁₁₀ - U(1) - O(3) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	86(1)
<u>Environnement de U(2)</u>				
U(2) - O(8)	1,82(1)		O(8) - U(2) - O(9)	178(13)
U(2) - O(9)	1,79(1)		O(8) - U(2) - O(7)	90(1)
U(2) - O(7)	2,23(1)		O(8) - U(2) - O(7) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	90(1)
U(2) - O(7) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	2,23(1)		O(8) - U(2) - O(2) ^v ₀₁₀	89(1)

U(2) - O(2) ^v ₀₁₀	2,39(1)	O(8) - U(2) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	89(1)
U(2) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	2,39(1)	O(8) - U(2) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	81(1)
U(2) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	2,86(1)		
O(9) - U(2) - O(7)	90(1)	O(2) ^v ₀₁₀ - U(2) - O(7) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	71(1)
O(9) - U(2) - O(7) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	90(1)	O(7) ⁱⁱⁱ ₁₀₀ - U(2) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	74(1)
O(9) - U(2) - O(2) ^v ₀₁₀	92(1)	Cl ⁱⁱ ₁₁₀ - U(2) - O(7)	74(1)
O(9) - U(2) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	92(1)	O(7) - U(2) - O(2) ^{vii} ₁₁₀	71(1)
O(9) - U(2) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	97(1)	O(2) ^{vii} ₁₁₀ - U(2) - O(2) ^v ₀₁₀	90(1)

Environnement de U(3)

U(3) - O(10)	1,82(1)	O(10) - U(3) - O(11)	179(13)
U(3) - O(11)	1,82(1)	O(10) - U(3) - O(6)	92(1)
U(3) - O(6)	2,26(1)	O(10) - U(3) - O(6) ^v	92(1)
U(3) - O(6) ^v	2,26(1)	O(10) - U(3) - O(7) ^v	87(1)
U(3) - O(7) ^v	2,27(1)	O(10) - U(3) - O(7)	87(1)
U(3) - O(7)	2,27(1)	O(10) - U(3) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	108(1)
U(3) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	3,46(1)		
O(11) - U(3) - O(6)	89(1)	O(7) ^v - U(3) - O(6) ^v	73(2)
O(11) - U(3) - O(6) ^v	89(1)	O(6) ^v - U(3) - O(6)	96(1)
O(11) - U(3) - O(7) ^v	93(1)	O(6) - U(3) - O(7)	73(1)
O(11) - U(3) - O(7)	93(1)	O(7) - U(3) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	62(1)
O(11) - U(3) - Cl ⁱⁱ ₁₁₀	71(1)	Cl ⁱⁱ ₁₁₀ - U(3) - O(7) ^v	62(1)

Environnement des Cs (pour des distances inférieures à 3,5 Å)

Cs(1) - O(5) ^{iv} ₁₁₁	2,89(1)	S	Cs(2) - O(10)	2,96(1)	S	Cs(3) - O(8) ⁱⁱ ₁₁₀	2,78(1)	S
Cs(1) - O(11) ^{iv} ₁₁₀	2,94(1)	0,28	Cs(2) - O(3) ^{iv} ₁₁₁	3,11(1)	0,23	Cs(3) - O(8) ^{vi} ₁₁₀	2,78(1)	0,37
Cs(1) - O(9) ⁱⁱ ₁₁₁	3,00(1)	0,21	Cs(2) - O(4) ⁱⁱ ₁₁₀	3,12(1)	0,15	Cs(3) - O(1) ⁱⁱ ₁₁₁	2,97(2)	0,22
Cs(1) - O(4) ^{iv} ₁₁₀	3,04(1)	0,19	Cs(2) - O(4) ^{vi} ₁₁₀	3,12(1)	0,15	Cs(3) - O(1) ^{iv} ₁₁₁	2,97(2)	0,22
Cs(1) - O(8) ⁱⁱ ₁₁₀	3,07(1)	0,17	Cs(2) - O(1) ^{iv} ₁₁₁	3,14(1)	0,14	Cs(3) - O(2) ⁱⁱ ₁₁₀	3,43(1)	0,06
Cs(1) - O(10) ^{iv} ₁₁₁	3,42(1)	0,07	Cs(2) - O(5) ⁱⁱ ₁₁₁	3,36(1)	0,08	Cs(3) - O(2) ^{iv} ₁₁₀	3,43(1)	0,06
		S = 1,16	Cs(2) - O(5) ^{vi} ₁₁₁	3,36(1)	0,08	Cs(3) - O(2) ^{vi} ₁₁₀	3,43(1)	0,06
			Cs(2) - O(11) ₀₀₁	3,41(1)	0,08	Cs(3) - O(2) ^{viii} ₁₁₀	3,43(1)	0,06
			S = 1,06			S = 1,42		

Environnement de Cl			
Cl - U(2) ⁱⁱ ₁₁₀	2,86(1)	Cl - O(7) ^{viii} ₁₀₀	3,10(1)
Cl - U(2) ^{vi} ₁₀₀	2,86(1)	Cl - O(7) ^{vi} ₁₀₀	3,10(1)
Cl - U(3) ⁱⁱ ₁₁₀	3,46(1)	Cl - O(8) ⁱⁱ ₁₁₀	3,14(1)
Cl - U(3) ^{iv} ₁₁₀	3,46(1)	Cl - O(8) ^{vi} ₁₀₀	3,14(1)
Cl - O(7) ⁱⁱ ₁₁₀	3,10(1)	Cl - O(11) ⁱⁱ ₁₁₀	3,35(1)
Cl - O(7) ^{iv} ₁₁₀	3,10(1)	Cl - O(11) ^{iv} ₁₁₀	3,35(1)

L'atome de vanadium est en coordination tétraédrique (fig.4).

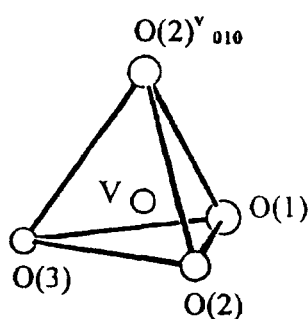


Figure 4 : Environnement de l'atome V dans le composé Cs₇(UO₂)₈V₂O₁₆Cl

Trois atomes d'oxygène (O(2), O(2)^v₀₁₀ et O(3)) sont presque à égale distance de l'atome de vanadium (1,74 Å), ils participent également à la coordination de l'uranium. Le dernier atome d'oxygène O(1), est à une distance plus courte (1,60(2) Å). Il participe également à la coordination des Cs(1) et Cs(2) dont il est distant de 2,97(1) Å et 3,14(1) Å respectivement. Ce type de coordination se retrouve dans le composé γ -Pb₃V₂O₈ [10] avec trois distances V - O de 1,700(17) Å et une distance sensiblement plus courte à 1,66(2) Å. Ces distances sont comparables à celles rencontrées dans des composés vanadium à valence mixte tels que K₂V₃O₈ [11] et Cs₂V₅O₁₃ [12]. En effet, dans K₂V₃O₈, les tétraèdres V^(+V)O₄ possèdent un environnement légèrement déformé ; la liaison la plus courte V - O = 1,628(11) Å correspond à l'atome ne participant qu'à la coordination de K et V. Cependant, lorsque

l'atome d'oxygène pontant deux tétraèdres, la distance V - O est plus élevée (= 1,794 Å). De même, dans Cs₂V₅O₁₃, il existe trois types de liaisons V - O :

- une liaison V - O courte (1,61(1) Å) avec un oxygène uniquement coordonné au vanadium
- une liaison longue (1,797 Å) avec un oxygène pontant deux tétraèdres
- deux liaisons moyennes (1,706 Å) avec un oxygène pontant un tétraèdre VO₄ et une pyramide à base carrée VO₅.

L'atome d'uranium U(1) est au centre d'une bipyramide à base pentagonale UO₇ (fig.5). Deux atomes d'oxygène, O(4) et O(5), sont situés à une distance courte 1,82(1) Å et 1,79(1) Å et constituent l'ion uranyle UO₂²⁺ pratiquement linéaire (173(7)°). Cinq atomes d'oxygène, O(6), O(6)ⁱⁱ₁₁₀, O(7), O(3)ⁱⁱⁱ₁₀₀, O(2)^{vii}₁₁₀, situés à une distance moyenne plus grande (2,36 Å) assurent la coordination pentagonale dans le plan équatorial qui est pratiquement perpendiculaire à l'axe de l'ion UO₂²⁺ comme le montrent les angles formés entre les atomes d'oxygène axiaux, l'atome d'uranium et les atomes d'oxygène situés aux sommets du pentagone (tableau 4).

L'atome d'uranium U(2), situé dans le miroir m perpendiculaire à \vec{a} , est lié à deux atomes d'oxygène O(8) et O(9), également dans ce miroir, situés à courtes distances : 1,82(1) et 1,79(1) Å formant l'ion uranyle presque linéaire (178(13)°) (fig.5). Dans le plan équatorial, quatre atomes d'oxygène plus éloignés que les précédents sont disposés symétriquement par rapport au miroir (O(2)^v₀₁₀, O(2)^{vii}₁₁₀ à 2,39(1) Å et O(7), O(7)ⁱⁱⁱ₁₀₀ à 2,23(1) Å), le dernier sommet du pentagone, situé dans le miroir, est occupé par un atome de chlore qui participe à la coordination de U(2). L'ion uranyle U(2)O₂²⁺ est pratiquement perpendiculaire au plan des quatre oxygènes équatoriaux (tableau 4). L'atome de chlore est légèrement en dehors de ce plan d'équation $0,065x - 0,266y + 0,962z = 0,017$ de 0,663(9) Å. Les angles O(8) - U(2) - Clⁱⁱⁱ₁₁₀ et O(9) - U(2) - Clⁱⁱ₁₁₀ valent respectivement 97(1) et 81(1)°. Par contre,

les angles O-U-O et O-U-Cl (concernant les atomes d'oxygène équatoriaux) sont proches de la valeur idéale de 72° .

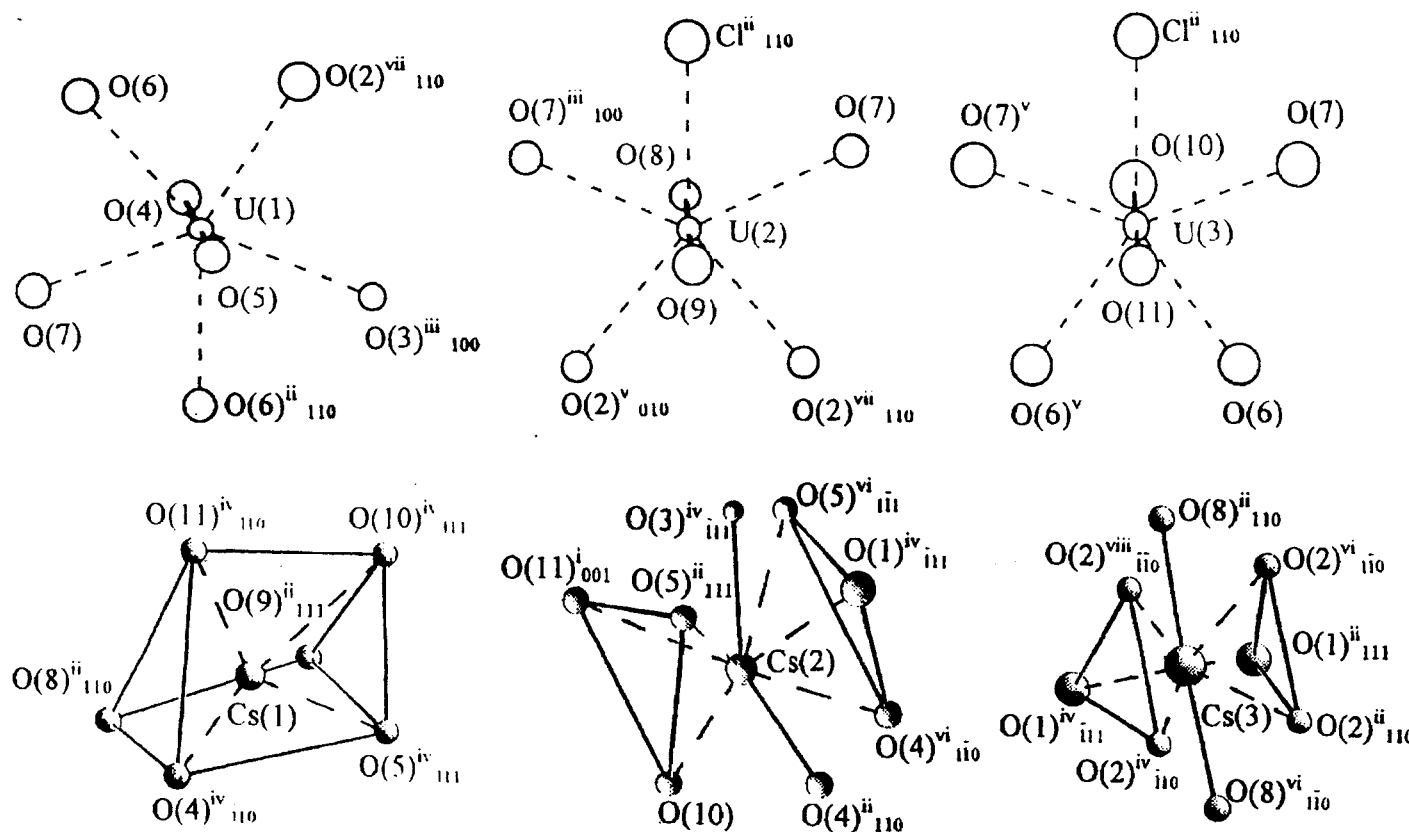


Figure 5 : Environnement des atomes U et Cs de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8\text{V}_2\text{O}_{16}\text{Cl}$

L'uranium U(3) définit également avec les atomes d'oxygène O(10) et O(11) situés à $1,82(1) \text{ \AA}$, un ion uranyle pratiquement linéaire ($179(13)^\circ$) (fig.5). Quatre atomes d'oxygène, O(6), O(6)^v et O(7), O(7)^v disposés symétriquement par rapport à U(3), respectivement à $2,26(1)$ et $2,27(1) \text{ \AA}$, participent à la coordination dans le plan équatorial, d'équation $-0,008x + 0,011y + z = 0,017$. L'atome de chlore Clⁱⁱ₁₁₀ peut être considéré comme faisant partie de la coordination pentagonale équatoriale bien qu'il soit situé à une distance plus grande de U(3) ($3,46(1) \text{ \AA}$) et que l'angle O(10) - U(3) - Clⁱⁱ₁₁₀ soit de $108(1)^\circ$. De plus, la distance du chlore au plan défini par les atomes d'oxygène équatoriaux vaut $1,05(1) \text{ \AA}$.

Les polyèdres de coordination des atomes U(2) et U(3) sont donc des bipyramides à base pentagonales UO_6Cl .

Plusieurs composés dans lesquels le chlore participe à la coordination équatoriale de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) sont connus. Par exemple, dans $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ [13], l'ion isolé $[(\text{UO}_2)\text{Cl}_4]^{2-}$ est un octaèdre déformé avec quatre distances $\text{U}^{6+} - \text{Cl}$ de 2,62 Å ; dans UO_2Cl_2 , les distances $\text{U} - \text{Cl}$ dans la bipyramide pentagonale $(\text{UO}_2)\text{Cl}_4\text{O}$ valent 2,73 (2x) et 2,75 (2x) Å [14] ; elles sont comparables dans l'entité $(\text{UO}_2)(\text{OH}_2)\text{Cl}_4$ de l'oxychlorure hydraté $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] : 2,75 (2x) et 2,80(2x) Å. Par contre, lorsque l'atome de chlore pontre deux bipyramides, les distances $\text{U} - \text{Cl}$ sont supérieures. Par exemple, dans $\text{K}_2(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ [16], les deux bipyramides $(\text{U}(1)\text{O}_2)(\text{OH}_2)\text{O}_2\text{Cl}(1)\text{Cl}(2)$ et $(\text{U}(2)\text{O}_2)\text{O}_3(\text{OH}_2)\text{Cl}(1)$ mettent en commun l'atome $\text{Cl}(1)$ et les distances $\text{U}(1)\text{Cl}(1)$ et $\text{U}(2)\text{Cl}(2)$ sont respectivement de 2,875 et 2,873 Å alors que la distance $\text{U}(1) - \text{Cl}(2)$ ($\text{Cl}(2)$: atome terminal) vaut 2,777 Å. Dans $\text{Cs}_x(\text{UO}_2)\text{OCl}_x$ ($x \approx 0,9$) [17], l'atome de chlore unit deux entités $(\text{UO}_2)\text{O}_3\text{Cl}_2$ et la distance $\text{U} - \text{Cl}$ vaut 2,98 Å. Dans $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$, l'atome de chlore est mis en commun entre deux bipyramides $(\text{U}(2)\text{O}_2)$ et deux pyramides $(\text{U}(1)\text{O}_2)$ et les distances observées sont longues : 2,86 et 3,46 Å.

Les bases équatoriales des bipyramides $\text{U}(1)\text{O}_7$, $\text{U}(2)\text{O}_6\text{Cl}$ et $\text{U}(3)\text{O}_6\text{Cl}$ sont pratiquement toutes dans le plan (001). Ces bipyramides échangent des arêtes et des sommets équatoriaux pour former un assemblage très compact (fig.6).

La rigidité de cet assemblage est renforcée par les tétraèdres VO_4 qui échangent deux arêtes $\text{O}(2) - \text{O}(3)$ avec deux bipyramides $\text{U}(1)\text{O}_7$, le quatrième sommet $\text{O}(1)$ des tétraèdres VO_4 est dirigé vers l'espace interfeuillelet (fig.7).

Les feuillets complets, constitués des bipyramides pentagonales et des tétraèdres VO_4 , ont pour formule $[(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}]^{7-}$.

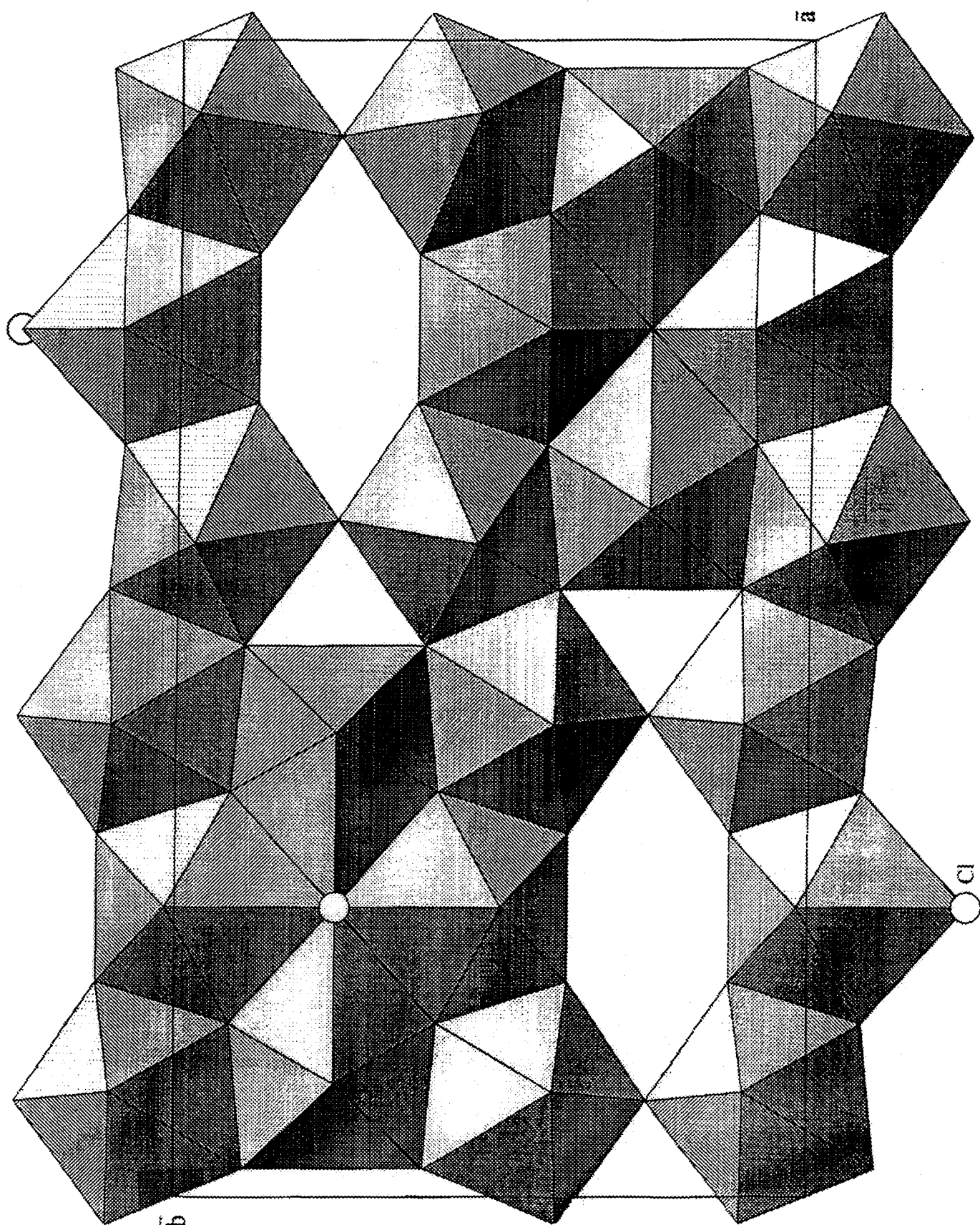


Figure 6 : Enchaînement des polyèdres UO_7 et UO_6Cl dans le plan (001)

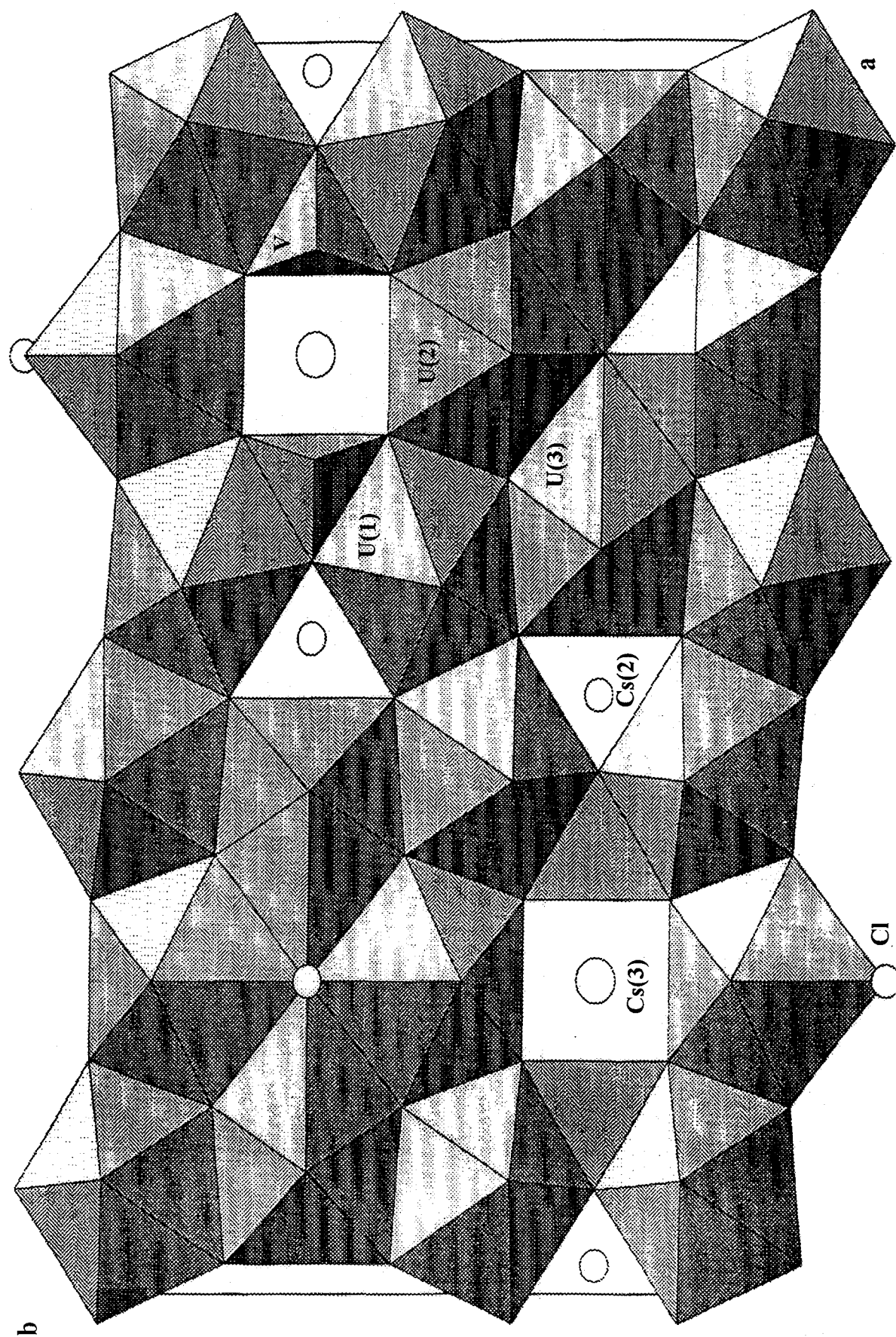


Figure 7 : Feuillet $[(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}]^{7-}$ dans le plan (001)

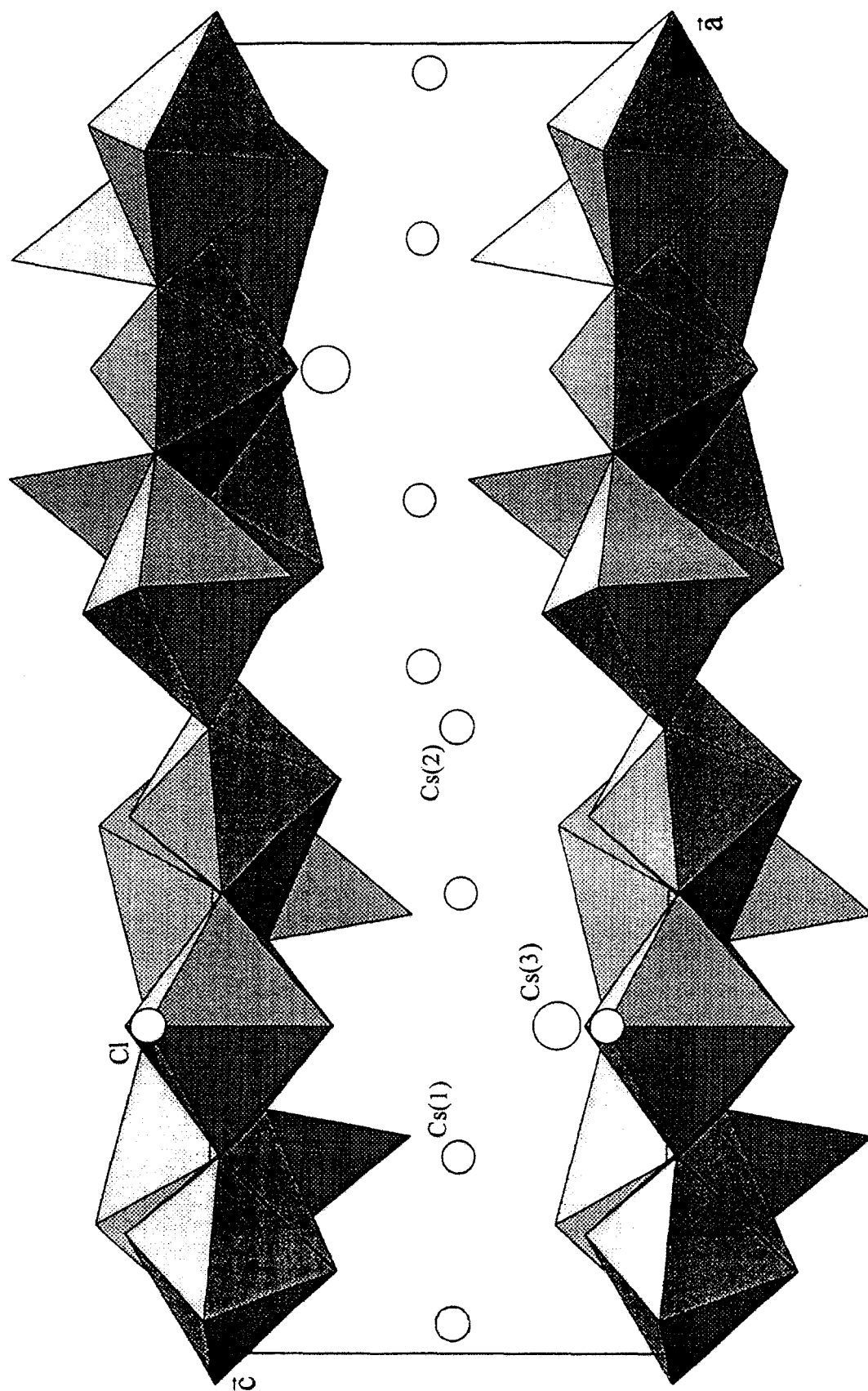


Figure 8 : Projection dans le plan (010) d'une maille de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8\text{V}_2\text{O}_{16}\text{Cl}$

Chaque bipyramide $U(1)O_7$ partage quatre arêtes équatoriales avec, respectivement une arête du tétraèdre VO_4 , située dans le plan du feuillet et une arête équatoriale des polyèdres suivants : $U(1)O_7$ voisin issu d'une inversion, $U(2)O_6Cl$ et $U(3)O_6Cl$, situés dans le miroir.

Les ions Cs^+ sont disposés dans l'espace interfeuillet (fig.8). L'ion $Cs^+(1)$ est entouré de six atomes d'oxygène appartenant tous aux ions uranyles $U(1)O_2^{2+}$, $U(2)O_2^{2+}$ et $U(3)O_2^{2+}$. Ceci suggère la coordination du césium comme un prisme à base triangulaire déformé (fig.5). Par contre, les deux autres ions Cs^+ sont entourés de huit atomes avec des distances comprises entre 2,78(1) et 3,43(1) Å.

Le calcul de la valence de liaison des atomes V, U(1), Cs(1), Cs(2) et Cs(3) conduit à des valeurs un peu élevées, notamment pour l'atome Cs(3), alors que son agitation thermique est élevée. Il n'a pas été possible de calculer les valences moyennes de liaison pour les atomes U(2) et U(3) car la valeur de r_o n'a pas été affinée par Brown et Altermatt pour la liaison U - Cl.

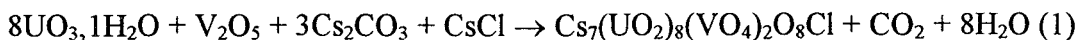
IV - SYNTHÈSE $Cs_7(UO_2)_8(VO_4)_2O_8Cl$ SOUS FORME PULVERULENTE

IV.1 - Synthèse par voie solide

La formule du composé étant établie sans ambiguïté, des essais de synthèse directe à l'état de poudre, par voie solide, ont été entrepris.

Nous partons du mélange quaternaire d'hémipentaoxyde de vanadium V_2O_5 (Aldrich), de trioxyde d'uranium hydraté $UO_3 \cdot 1H_2O$ (CEA), de chlorure de césium (Merck) et de carbonate de césium (Aldrich) préalablement portés à l'étuve.

Les réactifs, introduits dans les proportions stoechiométriques de la réaction :



sont intimement broyés, portés progressivement à la température de 625°C et broyés à nouveau plusieurs fois au cours du processus de synthèse qui dure environ deux jours. Le diagramme du produit obtenu correspond au diagramme théorique, calculé au moyen du programme Lazy - Pulvérix à partir des résultats de la structure déterminée précédemment, accompagné de raies supplémentaires, que nous n'avons pas réussi à identifier. L'augmentation du temps de réaction (15 jours) et de la température (650, 700, 750°C), ne permet pas d'obtenir la phase pure. Au delà de 750°C, la destruction irréversible en $\text{Cs}_6(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8$ et CsCl est observée.

IV.2 - Synthèse en solution

Devant la difficulté de synthèse de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$ à l'état pur par voie solide, nous avons envisagé la préparation du produit en solution.

Le mélange stoechiométrique de $\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , Cs_2CO_3 et CsCl correspondant à la réaction (1) est mis à réagir à 60°C pendant 4 jours en milieu aqueux, sous pression atmosphérique.

Le spectre du produit obtenu, après évaporation à sec, présente des raies très larges, caractéristiques d'un produit mal cristallisé.

Tableau 5 : Diagramme de poudre de Cs₇(UO₂)₈(VO₄)₂O₈Cl
(a = 21,426(2) Å, b = 11,796(1) Å, c = 7,5197(1) Å) ; F₂₀ = 39 (0,0102 ; 41)

h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o	h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o
0 0 1	11,735	11,742	80	7 3 0	37,169	37,178	3
1 0 1	12,440	12,448	4	6 2 2	37,900	37,902	11
2 0 1	14,354	14,362	1	1 5 0	38,310	38,333	2
1 1 1	14,536	14,540	1	7 1 2	38,649	38,644	3
0 2 0	15,002	14,992	7	8 2 1	38,796	38,772	1
4 0 0	16,524	16,520	4	3 1 3	38,766	38,784	1
3 0 1	17,112	17,092	6	5 3 2	39,222	39,207	1
2 2 0	17,112	17,131		1 2 3	39,222	39,230	5
0 2 1	19,085	19,091	5	6 4 0	39,589	39,585	5
1 2 1	19,530	19,539	1	4 0 3	39,656	39,650	6
2 2 1	20,822	20,826	3	3 5 0	40,211	40,206	1
4 1 1	21,667	21,684	6	1 5 1	40,240	4,0233	<1
5 1 0	22,032	22,035	5	2 5 1	40,936	40,916	2
1 3 0	22,938	22,960	2	7 2 2	40,936	40,933	2
0 0 2	23,623	23,627	68	8 0 2	41,346	41,340	2
1 0 2	23,990	23,994	16	6 4 1	41,428	41,435	6
6 0 0	24,899	24,898	23	5 0 3	41,691	41,695	8
5 1 1	25,060	25,044	13	6 3 2	41,721	41,717	3
2 0 1	25,060	25,063	13	3 5 1	42,031	42,034	4
1 1 2	25,172	25,168	14	10 0 0	42,124	42,124	3
4 2 1	25,352	25,356	25	4 2 3	42,636	42,621	3
3 3 0	25,830	25,827	51	9 2 1	42,636	42,632	3
1 3 1	25,876	25,867	40	0 3 3	42,722	42,729	3
2 1 2	26,181	26,192	1	1 3 3	42,965	42,946	2
3 0 2	26,760	26,757	1	4 5 1	43,556	43,559	3
2 3 1	26,885	26,867	4	2 3 3	43,586	43,594	4
6 0 1	27,609	27,614	100	5 5 0	43,746	43,748	3
0 2 2	28,108	28,105	6	10 0 1	43,886	43,887	8
5 2 1	28,313	28,307	21	6 0 3	44,073	44,088	9
1 2 2	28,423	28,418	27	9 3 0	44,428	44,433	28
3 3 1	28,472	28,461	35	7 3 2	44,543	44,533	3
6 1 1	28,652	28,650	7	5 2 3		44,553	
4 0 2	28,978	28,974	2	3 3 3	44,635	44,658	6
6 2 0	29,198	29,194	5	10 2 0	44,950	44,961	7
2 2 2	29,331	29,338	8	5 5 1	45,464	45,460	1
7 1 0	30,120	30,123	10	1 5 2	45,533	45,534	1
0 4 0	30,268	30,265	12	4 3 3		46,114	
5 3 0	30,824	30,821	6	0 6 0	46,117	46,115	13
6 2 1	31,554	31,571	5	9 3 1		46,125	
7 1 1	32,440	32,438	2	2 5 2	46,150	46,153	<1
0 4 1	32,571	32,571	3	6 4 2	46,629	46,625	1
2 3 2	34,011	33,991	2	10 2 1	46,629	46,637	1
6 0 2	34,586	34,598	4	7 0 3	46,785	46,790	3
3 4 1	34,967	34,968	1	2 6 0	46,927	46,931	<1
7 2 1	35,097	35,075	1	3 5 2	47,162	47,171	1
5 2 2	35,178	35,166	2	0 4 3	47,550	47,554	<1
3 3 2	35,292	35,293	4	8 3 2	47,621	47,617	2
6 1 2	35,436	35,449	3	2 4 3	48,361	48,351	4
8 0 1	35,539	35,537	4	0 0 4	48,361	48,360	4
0 0 3	35,795	35,777	2	1 0 4	48,543	48,558	8
1 0 3	36,036	36,030	1	2 6 1	48,543	48,555	8
8 1 1	36,367	36,369	2	7 5 0	48,671	48,673	3
4 4 1	36,749	36,737	2	11 1 1	48,851	48,859	1
1 1 3	36,849	36,852	2	4 6 0	49,310	49,318	1

Pour améliorer la cristallisation, le produit est porté à 450°C pendant une nuit. L'analyse par diffraction X montre alors l'obtention d'un produit bien cristallisé dont le diagramme correspond parfaitement au diagramme théorique calculé d'après les résultats de la structure (tableau 5).

V - MESURES DE CONDUCTIVITE

Comme nous l'avons vu, la structure de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$ est constituée de feuillets $[(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}]_n^{7n-}$ entre lesquels s'intercalent les cations. Cet arrangement peut favoriser leur mobilité ; c'est pourquoi nous avons effectué des mesures de conductivité par la méthode des impédances complexes.

L'échantillon est mis sous forme de pastilles cylindriques de diamètre 5 mm et d'épaisseur 2,6 mm, obtenues par compression, à température ambiante, du composé pulvérulent. Les pastilles subissent ensuite une opération de frittage par chauffage à 650°C pendant 12 heures. Les faces planes sont finalement recouvertes d'or par évaporation sous vide. La compacité est de 73 %.

Les échantillons subissent trois cycles montée-descente de la température ambiante jusqu'à 650°C au cours desquels les mesures de conductivité sont effectuées, tous les 25°C, après un temps de stabilisation d'une heure.

La courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$ relative à $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$ suit la loi d'Arrhénius dans tout le domaine de température étudié (fig.9).

La conductivité est assez faible, ce qui n'est pas surprenant si l'espèce mobile est l'ion Cs^+ . Elle vaut $5,01.10^{-5} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 600°C avec une énergie d'activation $E_a = 0,83 \text{ eV}$.

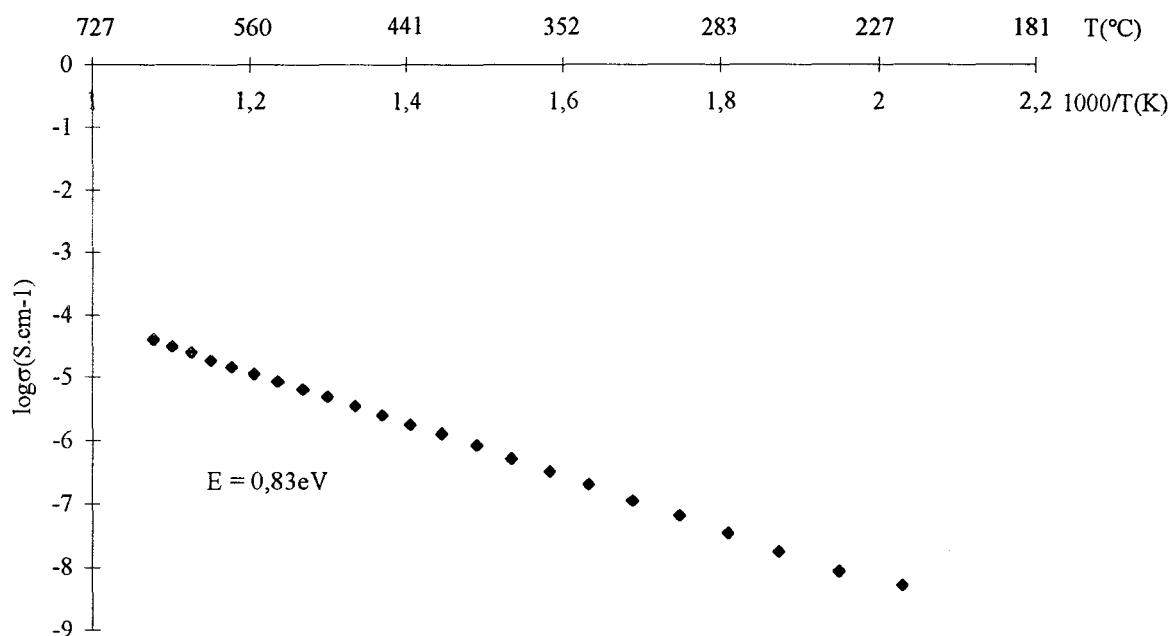


Figure 9 : Conductivité de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{ClO}_8$

Cette conductivité est toutefois plus faible que celle que nous avons mesurée sur d'autres composés du césium présentant une structure en feuillets, notamment le composé de type Carnotite $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ et le composé $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$ (fig. 10).

Rappelons que ce dernier présente une conductivité élevée, notamment aux basses températures et une énergie d'activation extrêmement faible (0,12 eV). Il est à noter que dans le cas de $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$, l'espace interfeuille est plus grand que dans le cas de $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ et de $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8\text{V}_2\text{O}_{16}\text{Cl}$, ce qui favorise vraisemblablement la mobilité des ions Cs^+ dans $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$.

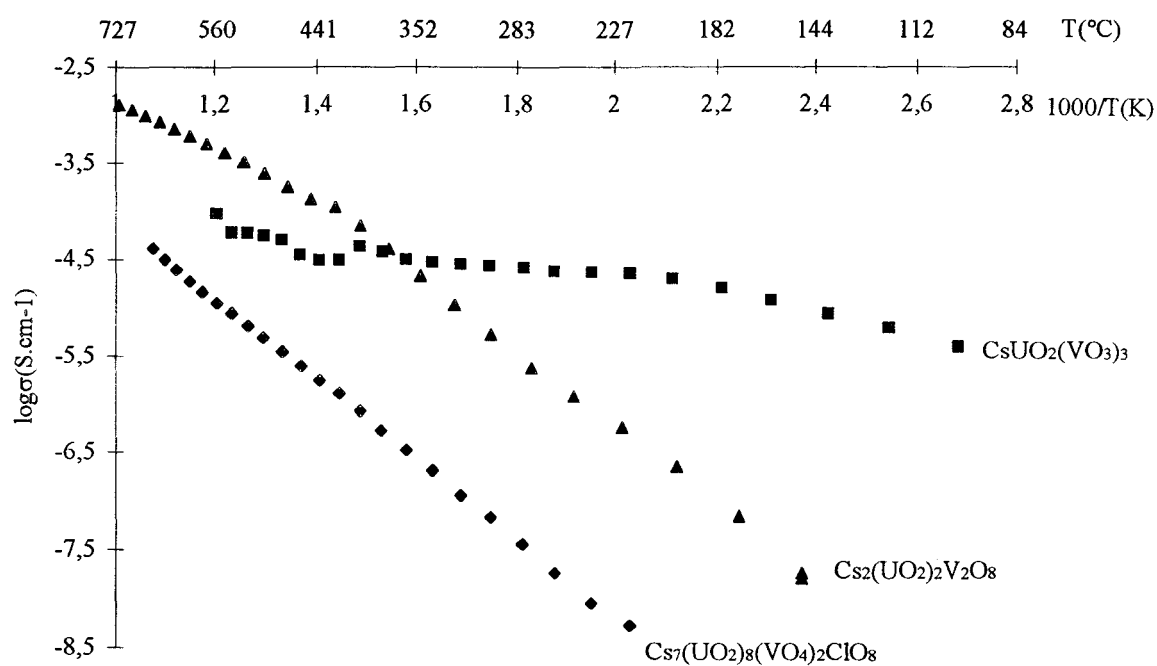


Figure 10 : Conductivité de trois composés de césium

Bibliographie du chapitre C

- [1] - M. SAADI, *Thèse de doctorat*, Lille (1994).
- [2] - H. BARTEN and E.H.P. CORDFUNCKE, *Thermochimica Acta*, **40**, 357 (1980).
- [3] - N. PAVKOVIC and M. MARKOVIC, *Radiochim. Acta*, **34**, 127 (1978).
- [4] - F. WEIGEL and G. HOFFMANN, *Journal of Less - common Metals*, **44**, 99 (1976).
- [5] - M. PHAM - THI and Ph. COLOMBAN, *Solid State Ionics*, **17**, 295 (1985).
- [6] - A.N. FITCH and M. COLE, *Mat. Res. Bul.*, **26**, 407 (1991).
- [7] - B. MOROSIN, *Physics Letters*, **65A(1)**, 53 (1978).
- [8] - Programm SHELXS 86, G.M. SHELDRICK, *Program for Crystal Structure Determination*, Germany (1986).
- [9] - J. De MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965).
- [10] - J.M. KIAT, P. GARNIER, G. CALVARIN and M. PINOT, *Journal of Solid State Chemistry*, **103**, 490 (1993).
- [11] - J. GALY et A. CARPY, *Acta Crystallogr.*, **B31**, 1794 (1975).
- [12] - K. WALTERSSON and B. FORSLUND, *Acta Crystallogr.*, **B33**, 784 (1977).
- [13] - D. HALL, A.D. RAE and T.N. WATERS, *Acta Cryst.*, **20**, 160 (1966).
- [14] - J.C. TAYLOR and P.W. WILSON, *Acta Cryst.*, **B29**, 1073 (1973).
- [15] - J.C. TAYLOR and P.W. WILSON, *Acta Cryst.*, **B30**, 169 (1974).
- [16] - A. PERRIN et J.Y. Le MAROUILLE, *Acta Cryst.*, **B33**, 2477 (1977).
- [17] - J.G. ALPRESS and A.D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, **17**, 41 (1964).

CONCLUSION

Une famille de molybdates d'uranyle et de cations monovalents de formule $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$ a été obtenue par synthèse en conditions hydrothermales pour $M^+ = NH_4^+, H_3O^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+$.

La structure des phases $M^+ = NH_4^+, K^+$ et H_3O^+ a été déterminée à partir de données de diffraction X sur monocristal. Les mailles sont orthorhombiques avec $a \approx 25,5 \text{ \AA}$, $b \approx 14,0 \text{ \AA}$, $c \approx 10,75 \text{ \AA}$, le groupe spatial est $Pmca$ et $Z = 4$ unités formulaires par maille. Les paramètres de maille des composés pour les autres cations monovalents ont été affinés à partir des diagrammes de diffraction X sur poudre. La structure tridimensionnelle est constituée de tétraèdres MoO_4 et de bipyramides à base pentagonale UO_7 et $UO_6(H_2O)$. Ces bipyramides sont formées d'un ion uranyle UO_2^{2+} et de cinq atomes d'oxygène équatoriaux appartenant à des ions molybdates ou à une molécule d'eau. Les molécules d'eau font partie intégrante de la structure et la déshydratation s'accompagne logiquement de la destruction de l'édifice cristallin.

Des monocristaux de «trimétavanadates» d'uranyle et de césium ont été préparés. La détermination de la structure cristalline montre que ce vanadate est en fait construit à partir de pyramides à base carrée VO_5 connectées par des sommets pour former des feuillets parallèles au plan (001) de la maille monoclinique (groupe spatial $P2_1/a$). Cette association d'entités VO_5 libère des cavités hexagonales occupées par les atomes d'uranium. Ceux-ci sont entourés de deux atomes d'oxygène à courte distance formant un ion uranyle perpendiculaire au plan des feuillets. La coordination totale des atomes d'uranium est donc une bipyramide à base hexagonale. Les feuillets sont associés par paires. Les atomes de césium occupent l'espace entre deux doubles couches de pyramides VO_5 . Des phases analogues $MUO_2(VO_3)_3, nH_2O$ ont été préparées pour $M = Li, Na, Tl, Ag$. Elles sont anhydres pour $M = Cs, Tl$ et Ag et hydratées

pour $M = \text{Li, Na}$. Pour les gros cations, les mailles sont monocliniques, alors que pour les plus petits (Li, Na, Ag), elles sont hexagonales. Cependant, elles sont bâties sur le même type de feuillets parallèles au plan (001) des deux mailles, puisque la maille monoclinique est reliée à la maille hexagonale par les relations $a_{\text{mono}} = a_{\text{hex}}$ et $b_{\text{mono}} = a_{\text{hex}} \sqrt{3}$. La phase $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ subit une transition vers 195°C entre deux formes hexagonales. L'ensemble de ces composés bidimensionnels manifeste une bonne conductivité cationique, notamment les composés $M = \text{Li, Na, Ag}$.

Enfin, nous avons préparé un nouvel oxychlorovanadate d'uranyle et de césium $\text{Cs}_7(\text{UO}_2)_8(\text{VO}_4)_2\text{O}_8\text{Cl}$. Sa structure a été déterminée également à partir des données de diffraction X sur monocristal, le groupe spatial est Pmmn , $Z = 2$, $R = 0,046$, $R_w = 0,054$ en fin d'affinement utilisant 2143 réflexions indépendantes. La structure est bidimensionnelle. La coordination des ions uranyles UO_2^{2+} est complétée soit par cinq atomes d'oxygène (pour $\text{U}(1)$), soit par quatre atomes d'oxygène et un atome de chlore (pour $\text{U}(2)$ et $\text{U}(3)$) pour constituer des bipyramides à base pentagonale UO_7 et UO_6Cl . Les bipyramides à base pentagonale sont reliées par des arêtes $\text{O} - \text{O}$ pour former des couches parallèles au plan (001) de la maille. La cohésion intercouche est renforcée par les tétraèdres VO_4 qui échangent des arêtes avec les polyèdres UO_7 et UO_6Cl . Les ions Cs^+ occupent l'espace intercouche dans lequel ils sont relativement peu mobiles. Le même mode opératoire permet de préparer des monocristaux d'une phase similaire contenant du potassium, la symétrie est différente, la détermination structurale de ce composé constituera une suite logique à cette étude.

Le présent travail montre les possibilités d'obtention de phases à structure bidimensionnelle par association d'ions uranyles et de polyèdres oxygénés, notamment de

vanadium. Dans certains cas, les ions alcalins occupant l'espace intercouche présentent une mobilité importante.

De nombreux autres composés devraient être obtenus, notamment par l'utilisation des synthèses en conditions hydrothermales qui ont l'avantage de permettre la préparation de monocristaux.

Ce travail pourra être également poursuivi par l'étude des possibilités d'échanges cationiques dans l'espace interfeuille, en particulier, par des échanges aliovalents (alcalino - terreux) qui permettraient l'introduction de lacunes cationiques.

ANNEXES

ANNEXE 1

Produits utilisés

Tableau A1₁ : Liste des produits utilisés

Produits	Marque	N° JCPDS
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	PROLABO	1-858
NH_4Cl	PROLABO	7-7
$\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$	PROLABO	22-1035
$\text{K}_2\text{CO}_3, 1.5\text{H}_2\text{O}^*$	PROLABO	11-655
Na_2CO_3^*	PROLABO	8-448
NaOH	Carlo Erba	
Ag_2CO_3	Aldrich	26-339
Rb_2CO_3	Riedel - de Haën	35-972
Tl_2CO_3	Johnson Matthey	20-1260
Cs_2CO_3	Aldrich	35-962
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$	PROLABO	27-1013
MoO_3	PROLABO	5-508
$\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	PROLABO	34-76
K_2MoO_4	PROLABO	29-1021
$\text{UO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$	CEA	10-309
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel - de Haën	32-1405
$(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel - de Haën	

*utilisé après traitement à 120°C à l'étuve

ANNEXE 2

Diagrammes de diffraction X des phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, nH_2O$

($M^+ = NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+$; $\lambda_{Cu_{K\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$)

Tableau A2₁ : Diagramme de poudre observé et calculé pour (NH₄)₂(UO₂)₆(MoO₄)₇·4H₂O

(a = 25,583(3) Å, b = 13,964(1) Å, c = 10,734(1) Å), F₂₀ = 42 (0,0046 ; 104)

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io	Icalc/Io
2 1 1	12,481	12,482	2,2	18
0 2 0	12,654	12,669	1,7	1
4 0 0	13,842	13,832	3,9	5
0 2 1	15,128	15,126	5,3	20
1 2 1	15,526	15,519	2,5	10
0 0 2	16,502	16,504	4,1	31
3 2 1	18,369	18,369	27,0	100
3 0 2	19,516	19,526	2,4	15
6 0 0	20,810	20,811	15,8	49
4 3 0	23,625	23,619	4,6	8
0 4 0	25,495	25,495	100	51
1 3 2	25,550	25,549	<1	1
6 2 1	25,827	25,827	18,4	49
1 1 3	25,932	25,920	<1	3
2 4 0	26,451	26,443	1,1	<1
6 0 2	26,673	26,676	11,9	48
0 4 1	26,833	26,833	1,8	2
1 4 1	27,073	27,062	1,9	3
0 2 3	27,998	27,998	19,6	71
7 2 1	28,771	28,771	3,7	10
3 4 1	28,847	28,835	3,3	3
2 2 3	28,847	28,871	3,3	4
4 1 3	29,274	29,282	1,9	7
3 2 3	29,921	29,928	1,8	7
0 4 2	30,512	30,523	6,4	12
4 2 3	31,334	31,354	2,0	6
3 4 2	32,335	32,316	1,3	7
6 4 0	33,138	33,135	13,6	18
3 0 4	35,027	35,025	3,3	7
9 2 1	35,062	35,059	5,8	14
6 2 3	35,142	35,143	6,9	22

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io	Icalc/Io
9 0 2	35,714	35,707	1,5	4
6 4 2	37,228	37,232	9,1	20
0 6 1	39,588	39,591	4,7	3
3 6 1	41,031	41,036	19,5	16
12 0 0	42,351	42,351	4,7	11
4 5 3	43,436	43,434	1,7	4
3 6 2	43,676	43,664	2,3	3
3 4 4	43,811	43,819	3,9	10
0 2 5	44,096	44,096	1,8	6
6 6 1	45,144	45,141	3,7	4
12 0 2	45,751	45,746	1,1	4
9 0 4	46,512	46,495	7,9	4
0 6 3	46,512	46,511	7,9	11
13 2 1	48,740	48,770	1,8	4
4 5 4	49,145	49,151	1,1	27
6 2 5	49,249	49,237	4,1	16
12 4 0	50,091	50,084	3,5	9
9 6 1	51,417	51,405	5,1	6
8 6 2	51,417	51,411	5,1	2
6 6 3	51,474	51,466	6,5	12
12 2 3	51,528	51,538	6,1	15
0 8 0	52,365	52,374	7,0	3
3 6 4	53,157	53,144	1,7	2
1 8 1	53,229	53,245	2,3	2
3 8 1	54,264	54,275	1,4	1
0 8 2	55,302	55,298	3,1	4
15 2 1	56,115	56,110	2,0	7
3 8 2	56,437	56,427	1,6	2
4 3 6	56,943	56,944	1,6	2
6 8 0	56,943	56,957	5,7	5
6 8 2	59,734	59,731	<1	3

Tableau A2₂ : Diagramme de poudre observé et calculé pour K₂(UO₂)₆(MoO₄)₇·4H₂O

(a = 25,519(3) Å, b = 13,986(1) Å, c = 10,748(2) Å), F₂₀ = 39 (0,0049 ; 105)

h k l	2θ obs (°)	2θ calc (°)	Iobs/Io	Icalc/Io
2 1 1	12,475	12,479	<1	12
0 2 0	12,655	12,648	1,0	1
4 0 0	13,871	13,869	3,1	4
0 2 1	15,098	15,105	1,8	17
1 2 1	15,493	15,498	<1	9
0 0 2	16,487	16,481	1,2	27
3 2 1	18,370	18,366	9,9	100
3 0 2	19,528	19,522	<1	16
6 0 0	20,872	20,868	5,6	50
4 3 0	23,619	23,616	2,0	9
0 4 0	25,453	25,453	100	54
1 3 2	25,510	25,512	2,2	2
6 2 1	25,862	25,860	5,8	49
1 1 3	25,899	25,886	<1	2
2 4 0	26,415	26,408	<1	<1
6 0 2	26,710	26,707	4,1	47
0 4 1	26,802	26,790	<1	2
1 4 1	27,018	27,021	1,3	3
0 2 3	27,956	27,959	7,1	76
3 4 1	28,815	28,805	2,6	3
7 2 1	28,815	28,816	2,6	9
2 2 3	28,815	28,837	2,6	5
4 1 3	29,264	29,269	<1	7
3 2 3	29,906	29,901	<1	9
0 4 2	30,474	30,475	2,5	11
4 2 3	31,330	31,336	<1	5
3 4 2	32,284	32,280	1,5	7
6 4 0	33,137	33,140	5,9	19
3 0 4	34,998	34,990	1,2	7,1
9 2 1	35,134	35,128	4,1	14
6 2 3	35,134	35,146	4,1	22

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io	Icalc/Io
9 0 2	35,768	35,775	<1	4
6 4 2	37,223	37,227	3,4	20
0 6 1	39,523	39,526	2,6	3
3 6 1	40,977	40,980	12,0	16
12 0 0	42,470	42,472	2,1	12
4 5 3	43,380	43,387	<1	4
3 6 2	43,605	43,605	1,3	3
3 4 4	43,771	43,765	1,6	11
0 2 5	44,036	44,034	<1	6
6 6 1	45,097	45,111	2,2	4
12 0 2	45,853	45,852	<1	3
0 6 3	46,435	46,437	2,8	11
9 0 4	46,534	46,524	<1	4
13 2 1	48,877	48,890	<1	4
4 5 4	49,060	49,094	<1	3
6 2 5	49,202	49,207	1,7	17
12 4 0	50,155	50,168	1,8	9
8 6 2	51,412	51,399	4,1	2
9 6 1	51,412	51,411	4,1	6,2
6 6 3	51,412	51,424	4,1	12,0
12 2 3	51,635	51,619	1,7	16
0 8 0	52,277	52,285	10,2	3,4
3 6 4	53,063	53,069	<1	2
1 8 1	53,153	53,155	2,6	2
3 8 1	54,194	54,192	1,2	1
0 8 2	55,195	55,205	1,5	3
15 2 1	56,260	56,257	1,2	7
3 8 2	56,350	56,341	1,1	2
4 3 6	56,895	56,876	3,5	2
6 8 0	56,924	56,897	<1	5,2
6 8 2	59,675	59,665	<1	3

Tableau A2₃ : Diagramme de poudre observé et calculé pour Na₂(UO₂)₆(MoO₄)₇·7H₂O

(a = 25,496(2) Å, b = 13,975(1) Å, c = 10,747(1) Å), F₂₀ = 32 (0,0059 ; 105)

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io
2 1 1	12,472	12,487	2
0 2 0	12,665	12,658	1
4 0 0	13,887	13,882	<1
0 2 1	15,114	15,112	4
1 2 1	15,501	15,508	2
0 0 2	16,484	16,484	5
3 2 1	18,385	18,379	22
3 0 2	19,532	19,529	2
6 0 0	20,882	20,887	11
4 3 0	23,631	23,637	3
0 4 0	25,477	25,474	100
1 3 2	25,542	25,526	1
6 2 1	25,875	25,881	14
1 1 3	25,875	25,891	14
2 4 0	26,429	26,430	2
6 0 2	26,723	26,724	11
0 4 1	26,819	26,810	2
1 4 1	27,039	27,041	2
0 2 3	27,963	27,967	16
3 4 1	28,846	28,827	5
7 2 1	28,846	28,840	5
2 2 3	28,846	28,846	5
4 1 3	29,296	29,280	1
3 2 3	29,913	29,912	2
0 4 2	30,493	30,494	6
4 2 3	31,350	31,349	2
3 4 2	32,298	32,301	4
6 4 0	33,163	33,169	9
3 0 4	34,989	34,999	2
9 2 1	35,158	35,159	12
6 2 3	35,158	35,164	12

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io
9 0 2	35,788	35,802	2
6 4 2	37,246	37,254	8
0 6 1	39,558	39,558	5
3 6 1	41,014	41,014	18
12 0 0	42,515	42,521	4
4 5 3	43,418	43,414	1
3 6 2	43,633	43,637	2
3 4 4	43,771	43,784	5
0 2 5	44,045	44,043	2
6 6 1	45,141	45,149	5
12 0 2	45,904	45,890	2
0 6 3	46,468	46,466	6
9 0 4	46,552	46,548	<1
13 2 1	48,934	48,935	2
4 5 4	49,132	49,224	1
6 2 5	49,231	49,219	4
12 4 0	50,207	50,215	3
8 6 2	51,455	51,441	8
9 6 1	51,455	51,456	8
6 6 3	51,455	51,460	8
12 2 3	51,652	51,658	4
0 8 0	52,333	52,330	11
3 6 4	53,088	53,099	1
1 8 1	53,194	53,200	3
3 8 1	54,233	54,238	2
0 8 2	55,256	55,248	5
15 2 1	56,309	56,310	2,3
3 8 2	56,395	56,386	2,1
4 3 6	56,902	56,892	1,2
6 8 0	56,953	56,948	5,0
6 8 2	59,705	59,715	2

Tableau A2₄ : Diagramme de poudre observé et calculé pour Rb₂(UO₂)₆(MoO₄)₇·4H₂O

(a = 25,568(3) Å, b = 13,958(1) Å, c = 10,735(2) Å), F₂₀ = 30 (0,0065 ; 104)

h k l	2θobs (°)	2θcalc (°)	Iobs/Io	h k l	2θobs (°)	2θcalc (°)	Iobs/Io
2 1 1	12,494	12,485	<1	9 0 2	35,732	35,731	<1
0 2 0	12,672	12,673	2	6 4 2	37,247	37,149	4
4 0 0	13,851	13,843	<1	0 6 1	39,602	39,607	2
0 2 1	15,123	15,129	1	3 6 1	41,046	41,053	10
1 2 1	15,525	15,523	<1	12 0 0	42,378	42,388	2
0 0 2	16,514	16,502	<1	4 5 3	43,432	43,447	<1
3 2 1	18,375	18,377	9	3 6 2	43,670	43,680	<1
3 0 2	19,533	19,529	1	3 4 4	43,817	43,826	1
6 0 0	20,818	20,828	5	0 2 5	44,096	44,094	<1
4 3 0	23,627	23,632	2	6 6 1	45,458	45,163	2
0 4 0	25,502	25,505	100	12 0 2	45,777	45,780	<1
1 3 2	25,572	25,554	1	9 0 4	46,523	46,512	4
6 2 1	25,840	25,843	4	0 6 3	46,523	46,523	4
1 1 3	25,937	25,919	4	13 2 1	48,814	48,810	<1
2 4 0	26,450	26,465	<1	4 5 4	49,143	49,162	<1
6 0 2	26,689	26,689	4	6 2 5	49,238	49,243	2
0 4 1	26,846	26,842	<1	12 4 0	50,115	50,122	2
1 4 1	27,076	27,072	<1	9 6 1	51,425	51,435	2
0 2 3	27,996	27,999	7	8 6 2	51,470	51,437	3
7 2 1	28,792	28,790	1	6 6 3	51,470	51,486	3
3 4 1	28,853	28,847	1	12 2 3	51,567	51,570	4
2 2 3	28,853	28,872	1	0 8 0	52,396	52,396	7
4 1 3	29,283	29,286	<1	3 6 4	53,140	53,156	<1
3 2 3	39,951	29,932	<1	1 8 1	53,266	53,267	2
0 4 2	30,529	30,530	3	3 8 1	54,318	54,298	1
4 2 3	31,365	31,360	<1	0 8 2	55,319	55,319	1
3 4 2	32,327	32,326	2	15 2 1	56,168	56,158	1
6 4 0	33,153	33,154	5	3 8 2	56,440	56,450	1
3 0 4	35,039	35,045	1	4 3 6	56,964	56,946	3
9 2 1	35,084	35,085	2	6 8 0	57,007	56,986	1
6 2 3	35,142	35,154	2	6 8 2	59,763	59,758	1

Tableau A2₅ : Diagramme de poudre observé et calculé pour Cs₂(UO₂)₆(MoO₄)₇·3H₂O

(a = 25,592(5) Å, b = 13,976(2) Å, c = 10,772(3) Å), F₂₀ = 16 (0,0118 ; 106)

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io
2 1 1	12,467	12,462	<1
0 2 0	12,669	12,659	1
4 0 0	13,824	13,828	<1
0 2 1	15,100	15,104	1
1 2 1	15,511	15,497	<1
0 0 2	16,453	16,454	1
3 2 1	18,349	18,350	11
3 0 2	19,470	19,483	2
6 0 0	20,806	20,806	8
4 3 0	23,605	23,605	2
0 4 0	25,483	25,475	100
1 3 2	25,483	25,506	26
6 2 1	25,804	25,847	11
1 1 3	25,804	25,831	11
2 4 0	26,434	26,424	<1
6 0 2	26,623	26,641	6
0 4 1	26,843	26,807	4
1 4 1	27,040	27,036	1
0 2 3	27,90	27,927	9
7 2 1	28,752	28,754	1
2 2 3	28,801	28,801	2
3 4 1	28,801	28,809	2
4 1 3	29,206	29,215	<1
3 2 3	29,846	29,860	<1
0 4 2	30,466	30,479	2
4 2 3	31,296	31,289	<1
3 4 2	32,269	32,73	2
6 4 0	33,117	33,117	6
3 0 4	35,051	34,927	4
9 2 1	35,051	35,042	4
6 2 3	35,093	35,082	2

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io
9 0 2	35,656	35,677	<1
6 4 2	37,191	37,193	4
0 6 1	39,555	39,557	2
3 6 1	41,005	41,002	11
12 0 0	42,318	42,341	3
4 5 3	43,362	43,369	<1
3 6 2	43,629	43,616	2
3 4 4	43,715	43,724	<1
0 2 5	43,967	43,968	<1
6 6 1	45,124	45,107	2
12 0 2	45,738	45,717	1
9 0 4	46,418	46,413	3
0 6 3	46,418	46,442	3
13 2 1	48,770	48,752	<1
4 5 4	49,057	49,059	3
6 2 5	49,117	49,117	<1
12 4 0	50,047	50,065	2
8 6 2	51,384	51,366	4
9 6 1	51,384	51,372	4
6 6 3	51,384	51,401	4
12 2 3	51,471	51,486	3
0 8 0	52,339	52,333	7
3 6 4	53,041	53,051	<1
1 8 1	53,209	53,200	2
3 8 1	54,224	54,230	<1
0 8 2	55,230	55,241	1
15 2 1	56,099	56,090	<1
3 8 2	56,371	56,371	<1
4 3 6	56,779	56,788	<1
6 8 0	56,924	56,916	3
6 8 2	59,664	59,675	1

Tableau A2₆ : Diagramme de poudre observé et calculé pour $\text{Ti}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

($a = 25,479(3)$ Å, $b = 13,962(1)$ Å, $c = 10,736(1)$ Å), $F_{20} = 35$ (0,0056 ; 104)

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io	h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io
2 1 1	12,503	12,497	<1	9 0 2	35,852	35,813	1
0 2 0	12,675	12,670	1	6 4 2	37,296	37,292	14
4 0 0	13,893	13,891	<1	0 6 1	39,592	39,616	3
0 2 1	15,143	15,126	1	3 6 1	41,046	41,069	18
1 2 1	15,520	15,522	3	12 0 0	42,536	42,501	5
0 0 2	16,503	16,523	3	4 5 3	43,460	43,475	3
3 2 1	18,390	18,404	30	3 6 2	43,672	43,698	3
3 0 2	19,564	19,561	6	3 4 4	43,826	43,855	6
6 0 0	20,904	20,889	10	0 2 5	44,090	44,126	2
4 3 0	23,660	23,662	3	6 6 1	45,193	45,197	6
0 4 0	25,503	25,515	100	12 0 2	45,922	45,891	1
1 3 2	25,548	25,571	1	0 6 3	46,517	46,539	9
6 2 1	25,880	25,896	14	9 0 4	46,594	46,590	2
1 1 3	25,912	25,944	19	13 2 1	48,958	48,929	2
2 4 0	26,451	26,469	1	4 5 4	49,163	49,193	4
6 0 2	26,748	26,744	19	6 2 5	49,265	49,296	8
0 4 1	26,836	26,854	4	12 4 0	50,277	50,222	3
1 4 1	27,061	27,084	2	8 6 2	51,503	51,488	10
0 2 3	27,992	28,021	36	9 6 1	51,503	51,494	10
3 4 1	28,854	28,867	8	6 6 3	51,503	51,523	10
7 2 1	28,854	28,851	8	12 2 3	51,686	51,675	5
2 2 3	28,854	28,899	8	0 8 0	52,385	52,402	7
4 1 3	29,300	29,324	2	3 6 4	53,144	53,181	2
3 2 3	29,931	29,962	4	1 8 1	53,245	53,275	4
0 4 2	30,513	30,545	5	3 8 1	54,290	54,311	1
4 2 3	31,381	31,396	1	0 8 2	55,323	55,328	3
3 4 2	32,322	32,348	6	15 2 1	56,347	56,299	5
6 4 0	33,201	33,196	9	3 8 2	56,421	56,464	5
3 0 4	35,046	35,060	4	4 3 6	56,972	56,957	1
9 2 1	35,193	35,165	13	6 8 0	57,010	57,012	5
6 2 3	35,193	35,204	13	6 8 2	59,785	59,787	3

Tableau A27 : Diagramme de poudre observé et calculé pour $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7, 6\text{H}_2\text{O}$

($a = 25,613(4) \text{ \AA}$, $b = 14,019(2) \text{ \AA}$, $c = 10,720(2) \text{ \AA}$), $F_{20} = 29$ (0,0065 ; 105)

h k l	2 θ_{obs} (°)	2 θ_{calc} (°)	I _{obs} /I _o	h k l	2 θ_{obs} (°)	2 θ_{calc} (°)	I _{obs} /I _o
2 1 1	12,475	12,472	1	9 0 2	35,692	35,691	<1
0 2 0	12,611	12,617	2	6 4 2	37,160	37,158	6
4 0 0	13,830	13,818	<1	0 6 1	39,439	39,437	2
0 2 1	15,078	15,089	4	3 6 1	40,874	40,883	11
1 2 1	15,484	15,482	2	12 0 0	42,298	42,309	3
0 0 2	16,545	16,525	3	4 5 3	43,348	43,349	2
3 2 1	18,329	18,333	3	3 6 2	43,518	43,526	2
3 0 2	19,530	19,538	4	3 4 4	43,801	43,788	3
6 0 0	20,779	20,791	18	0 2 5	44,157	44,134	3
4 3 0	23,551	23,549	6	6 6 1	45,012	44,992	2
0 4 0	25,389	25,391	32	12 0 2	45,686	45,716	<1
1 3 2	25,509	25,504	1	0 6 3	46,402	46,392	4
6 2 1	25,797	25,789	13	9 0 4	46,488	46,507	2
1 1 3	25,938	25,944	<1	13 2 1	48,714	48,714	2
2 4 0	26,340	26,342	1	4 5 4	49,120	49,087	<1
6 0 2	26,669	26,674	14	6 2 5	49,273	49,263	3
0 4 1	26,739	26,738	2	12 4 0	49,993	49,99	3
1 4 1	26,966	26,967	1	9 6 1	51,261	51,259	2
0 2 3	28,014	28,003	20	8 6 2	51,261	51,275	2
7 2 1	28,732	28,731	4	6 6 3	51,349	51,347	4
3 4 1	28,732	28,742	4	12 2 3	51,519	51,505	3
2 2 3	28,868	28,874	2	0 8 0	52,160	52,150	5
4 1 3	29,309	29,297	1	3 6 4	53,030	53,047	3
3 2 3	29,942	29,929	3	1 8 1	53,030	53,025	3
0 4 2	30,442	30,447	5	3 8 1	54,039	54,056	1
4 2 3	31,378	31,353	1	0 8 2	55,100	55,089	2
3 4 2	32,253	32,240	3	15 2 1	56,077	56,046	2
6 4 0	33,039	33,041	10	3 8 2	56,218	56,219	1
3 0 4	35,007	35,015	4	6 8 0	56,954	56,737	3
9 2 1	35,007	35,064	4	4 3 6	56,743	56,975	<1
6 2 3	35,138	35,135	7	6 8 2	59,495	59,524	<1

ANNEXE 3

Courbes ATG des phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7.nH_2O$

($M^+ = Na^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+$)

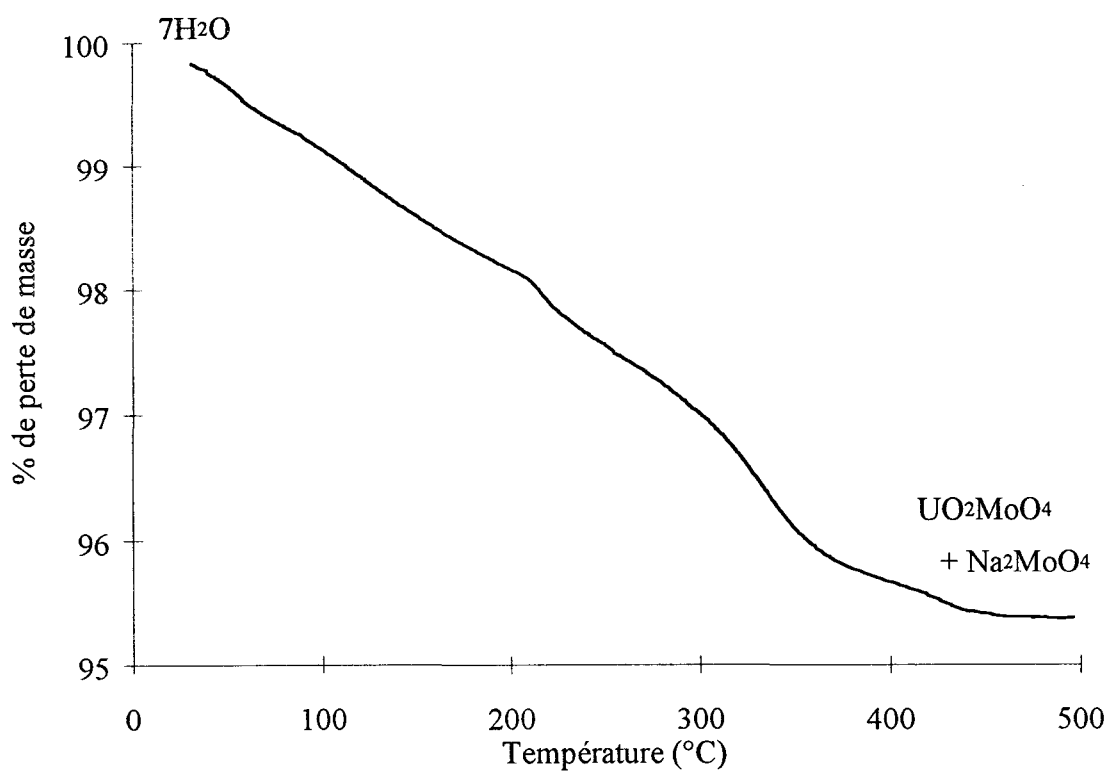


Figure A3₁ : Courbe ATG de $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

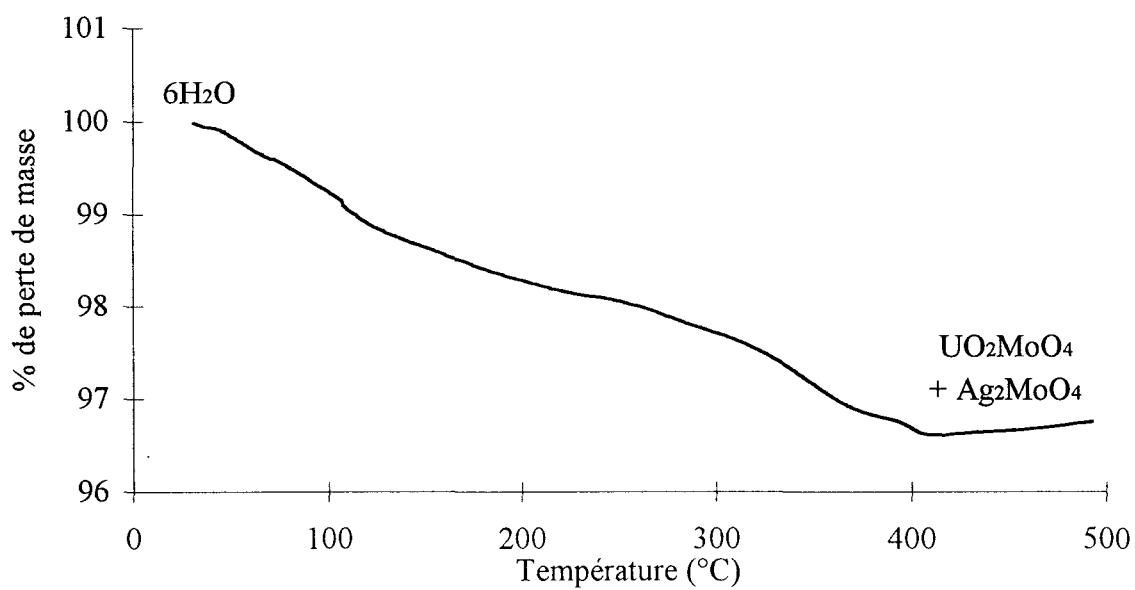


Figure A3₂ : Courbe ATG de $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

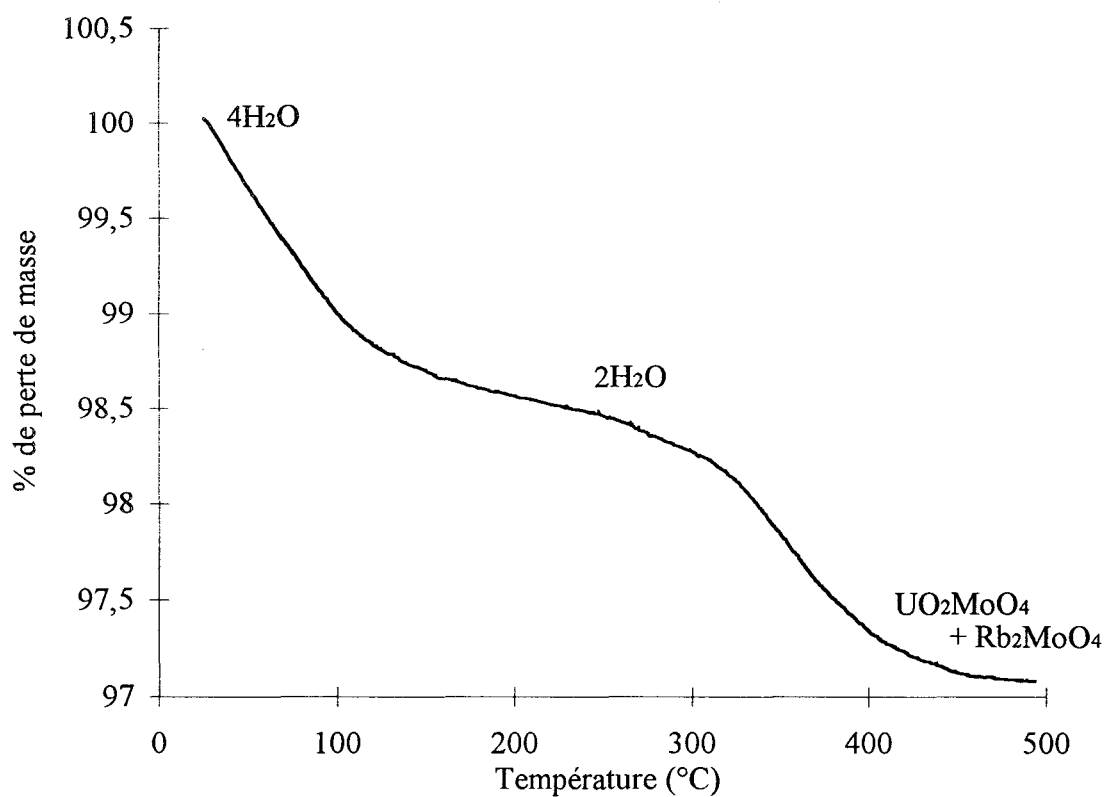


Figure A3₃ : Courbe ATG de $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

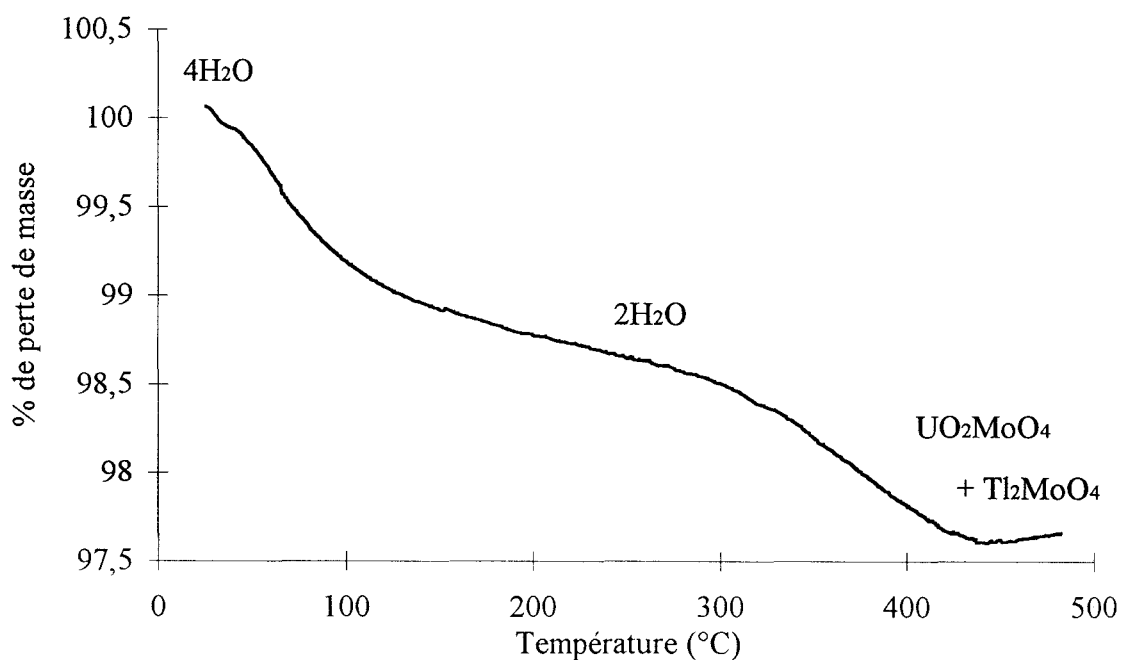


Figure A3₄ : Courbe ATG de $\text{Tl}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

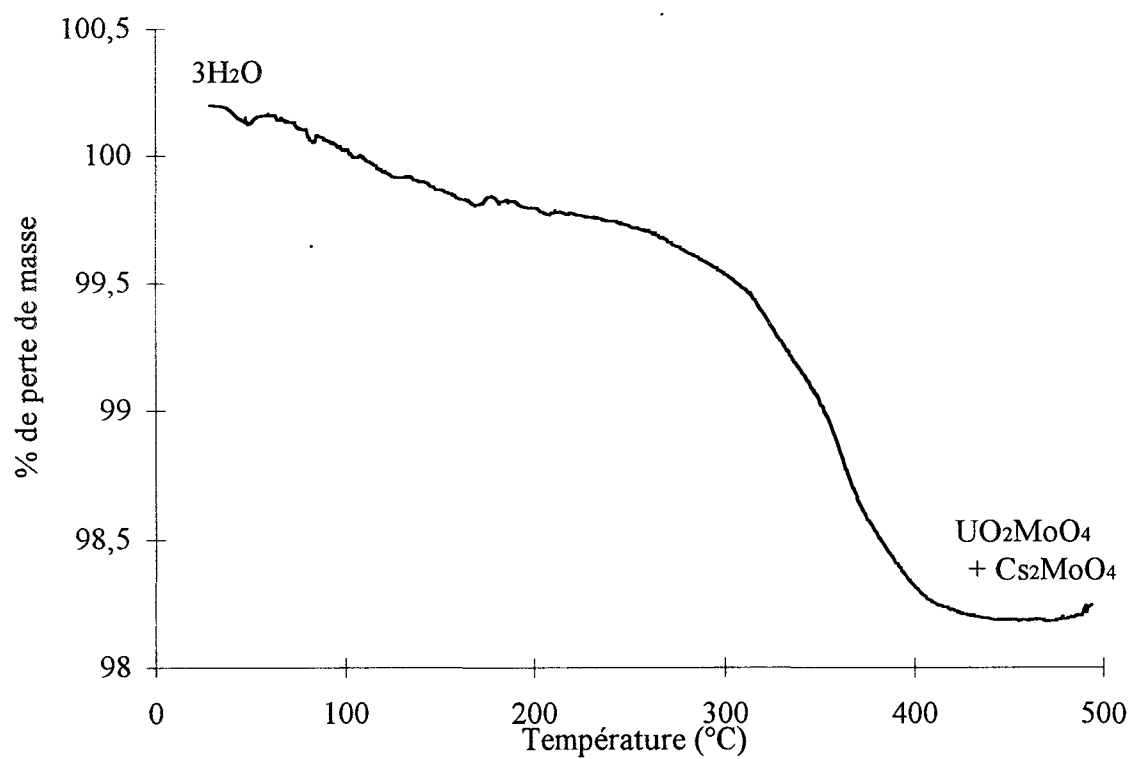


Figure A3₅ : Courbe ATG de Cs₂(UO₂)₆(MoO₄)₇,3H₂O

ANNEXE 4

Etude structurale des phases $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7, 4H_2O$ ($M^+ = K^+, H_3O^+$)

Tableau A4₁ : Paramètres de collecte des intensités des phases M₂(UO₂)₆(MoO₄)₇·4H₂O

(M⁺ = K⁺, H₃O⁺)

	K ₂ (UO ₂) ₆ (MoO ₄) ₇ ·4H ₂ O	(H ₃ O) ₂ (UO ₂) ₆ (MoO ₄) ₇ ·4H ₂ O
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
a (Å)	25,506(9)	25,56(16)
b (Å)	13,967(7)	13,95(16)
c (Å)	10,748(8)	10,735(8)
V (Å ³)	3829(6)	3828(71)
Z	4	4
Groupe d'espace	Pmca	Pmca
ρ _{calc} (g·cm ⁻³)	4,99	4,91
Diffractomètre	Nonius CAD4	Nonius CAD4
Largeur de balayage	0,9 + 0,34 tanθ	1 + 0,34 tanθ
Domaine angulaire enregistré	2 - 30	2 - 30
Espace réciproque enregistré	-35 ≤ h ≤ 35	-35 ≤ h ≤ 35
	0 ≤ k ≤ 19	0 ≤ k ≤ 19
	0 ≤ l ≤ 14	0 ≤ l ≤ 15
Réflexions standards	430, 002, 02 $\bar{3}$	600, $\bar{6}$ 00, 6 $\bar{4}$ 2
Nbre de réflexions mesurées	8166	6208
Nbre de réflexions dont	6719	3899
I > 3σ(I)		
Nbre de réflexions utilisées pour l'affinement	3707	2279
μ(mm ⁻¹) (λ _{MoKα} = 0,7107 Å)	268,2	273,4
Limitation des faces et distance (en mm) pour un centre arbitraire	$\left. \begin{matrix} 100 \\ \bar{1}00 \end{matrix} \right\} 0,004$ $\left. \begin{matrix} 010 \\ 0\bar{1}0 \end{matrix} \right\} 0,003$ $\left. \begin{matrix} 001 \\ 00\bar{1} \end{matrix} \right\} 0,012$	$\left. \begin{matrix} 100 \\ \bar{1}00 \end{matrix} \right\} 0,00323$ $\left. \begin{matrix} 010 \\ 0\bar{1}0 \end{matrix} \right\} 0,00047$ $\left. \begin{matrix} 001 \\ 00\bar{1} \end{matrix} \right\} 0,00570$
Facteurs de transmission	0,123 - 0,268	0,197 - 0,706
Nombre de paramètres affinés		
R _{int}	0,035	0,048
R = Σ[F _o - F _c]/Σ F _o	0,038	0,064
R _w = [Σw(F _o - F _c) ² /ΣF _o ²] ^{1/2}	0,030	0,045

Tableau A4₂ : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ou isotropes

équivalents de $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7,4H_2O$

$M^+ = NH_4^+$ (1^{ère} ligne), K^+ (2^{ème} ligne), H_3O^+ (3^{ème} ligne)

Atome	x	y	z	B ou B _{eq} (Å ²)
U(1)	0,08366(2)	0,63089(3)	0,06836(4)	0,74(1)
	0,08372(2)	0,63038(3)	0,06471(4)	0,750(9)
	0,08373(4)	0,6306(1)	0,0680(1)	0,58(3)
U(2)	0,07314(2)	0,86475(4)	0,55941(4)	0,89(1)
	0,07295(2)	0,86310(3)	0,55877(4)	0,883(9)
	0,07304(4)	0,8644(1)	0,5593(1)	0,83(3)
U(3)	3/4	0,86496(6)	0,59383(7)	1,17(2)
	3/4	0,86689(5)	0,59888(6)	1,19(1)
	3/4	0,8660(2)	0,5952(2)	1,10(4)
U(4)	1/4	0,39633(6)	-0,01552(7)	0,96(2)
	1/4	0,39740(5)	-0,01832(6)	0,97(1)
	1/4	0,3957(1)	-0,0163(2)	0,84(4)
Mo(1)	0,59768(4)	0,60827(8)	0,0868(1)	0,83(2)
	0,59750(4)	0,60738(7)	0,09054(9)	0,85(2)
	0,59779(9)	0,6084(2)	0,0877(3)	0,74(6)
Mo(2)	0,59985(4)	0,10645(8)	0,0810(1)	1,03(3)
	0,59954(4)	0,10554(7)	0,0824(1)	1,04(2)
	0,59961(9)	0,1063(2)	0,0809(3)	0,98(6)
Mo(3)	0	0,8287(1)	1/4	0,96(4)
	0	0,8274(1)	1/4	0,92(3)
	0	0,8280(3)	1/4	0,94(10)
Mo(4)	0,65361(4)	0,33640(8)	0,2410(1)	0,94(3)
	0,65334(4)	0,33599(8)	0,24353(9)	0,93(2)
	0,6537(1)	0,3360(2)	0,2414(3)	0,77(7)
O(1)	0,1480(4)	0,6519(7)	0,1259(9)	1,9(2)
	0,1485(3)	0,6485(6)	0,1243(8)	1,4(1)
	0,1488(7)	0,650(2)	0,130(2)	1,4(4)
O(2)	0,0202(3)	0,6135(6)	0,0085(9)	1,5(2)
	0,0200(3)	0,6154(6)	0,0002(7)	1,4(1)

	0,0190(7)	0,614(2)	0,001(2)	1,7(4)
O(3)	0,1384(3)	0,8836(7)	0,5110(9)	1,6(2)
	0,1389(3)	0,8817(6)	0,5171(8)	1,8(2)
	0,1388(7)	0,883(2)	0,508(2)	1,8(4)
O(4)	0,0088(3)	0,1604(7)	0,1119(9)	1,6(2)
	0,0075(3)	0,1612(6)	0,1045(8)	1,4(1)
	0,0093(7)	0,160(2)	0,109(2)	1,2(4)
O(5)	3/4	0,810(1)	0,449(1)	2,2(3)
	3/4	0,810(1)	0,450(1)	2,6(3)
	3/4	0,814(3)	0,447(4)	3,2(8)
O(6)	3/4	0,922(1)	0,740(2)	3,2(3)
	3/4	0,926(1)	0,745(1)	2,4(3)
	3/4	0,924(3)	0,741(3)	2,3(7)
O(7)	1/4	0,522(1)	-0,030(1)	2,2(3)
	1/4	0,5227(9)	-0,033(1)	2,2(2)
	1/4	0,523(3)	-0,033(4)	2,7(8)
O(8)	1/4	0,2698(9)	0,002(1)	1,3(2)
	1/4	0,2721(9)	-0,003(1)	2,2(2)
	1/4	0,270(2)	-0,001(4)	1,9(6)
O(9)	0,5671(3)	0,5702(6)	0,2274(8)	0,9(1)
	0,5665(3)	0,5701(6)	0,2305(7)	1,1(1)
	0,5666(7)	0,568(1)	0,233(2)	0,5(4)
O(10)	0,6657(3)	0,6181(7)	0,1048(9)	1,6(2)
	0,6659(3)	0,6132(6)	0,1061(8)	1,6(1)
	0,6652(7)	0,618(2)	0,107(2)	1,2(4)
O(11)	0,5849(3)	0,5378(6)	-0,0474(8)	1,2(2)
	0,5848(3)	0,5376(5)	-0,0437(7)	1,2(1)
	0,5848(7)	0,539(1)	-0,047(2)	0,9(4)
O(12)	0,5747(3)	0,7251(7)	0,0612(9)	1,7(2)
	0,5754(3)	0,7246(6)	0,0650(8)	1,6(2)
	0,5761(7)	0,727(2)	0,061(2)	1,8(5)
O(13)	0,5918(3)	0,2300(7)	0,0542(9)	1,7(2)
	0,5944(3)	0,2287(6)	0,0538(8)	1,7(2)
	0,5945(8)	0,228(2)	0,056(2)	1,3(4)
O(14)	0,5881(3)	0,0784(7)	0,239(1)	2,1(2)

	0,5855(3)	0,0795(6)	0,2396(8)	1,6(2)
	0,5877(8)	0,079(2)	0,238(2)	1,8(4)
O(15)	0,5667(3)	0,0336(6)	-0,0258(8)	1,1(1)
	0,5661(3)	0,0323(5)	-0,0257(7)	1,1(1)
	0,5659(6)	0,032(1)	-0,028(2)	0,2(3)
O(16)	0,6659(4)	0,0818(8)	0,054(1)	2,7(2)
	0,6658(3)	0,0789(7)	0,0656(8)	2,1(2)
	0,6658(8)	0,083(2)	0,054(2)	2,1(4)
O(17)	0,0467(4)	0,7568(7)	0,1768(9)	1,9(2)
	0,0462(3)	0,7558(6)	0,1732(8)	1,6(2)
	0,0457(7)	0,754(2)	0,177(2)	1,5(4)
O(18)	0,0337(3)	0,8977(7)	0,3606(8)	1,5(2)
	0,0352(3)	0,8963(6)	0,3578(7)	1,4(1)
	0,0324(6)	0,899(2)	0,356(2)	0,9(4)
O(19)	0,6913(3)	0,4066(7)	0,3447(8)	1,3(2)
	0,6910(3)	0,4057(6)	0,3479(7)	1,4(1)
	0,6909(7)	0,404(2)	0,345(2)	1,4(4)
O(20)	0,6959(4)	0,2560(8)	0,170(1)	2,3(2)
	0,6952(3)	0,2533(7)	0,1756(9)	2,2(2)
	0,6950(8)	0,254(2)	0,168(3)	2,3(5)
O(21)	0,6220(3)	0,4099(7)	0,1286(9)	1,5(2)
	0,6233(3)	0,4105(6)	0,1305(8)	1,4(1)
	0,6226(7)	0,410(2)	0,130(2)	1,3(4)
O(22)	0,6060(3)	0,2713(7)	0,3223(9)	1,7(2)
	0,6036(3)	0,2732(6)	0,3230(8)	1,5(2)
	0,6061(7)	0,273(2)	0,324(2)	1,4(4)
H ₂ O(23)	1/4	0,626(1)	0,252(1)	2,5(3)
	1/4	0,6324(9)	0,248(1)	1,9(2)
	1/4	0,634(3)	0,252(3)	2,1(6)
H ₂ O(24)	1/4	-0,031(1)	0,504(2)	2,8(3)
	1/4	-0,034(1)	0,497(1)	2,6(3)
	1/4	-0,034(3)	0,495(4)	2,9(8)
H ₂ O(25)	0,325(2)	0,870(4)	0,245(5)	28(2)
	0,3488(6)	0,882(1)	0,225(2)	8,6(5)
	0,326(3)	0,867(6)	0,250(7)	6(2)

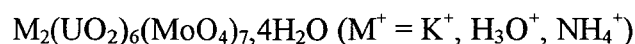
$\text{NH}_4^+(1)$	0	0,388(1)	1/4	4,6(4)
$\text{K}^+(1)$	0	0,3956(5)	1/4	3,78(15)
$\text{H}_3\text{O}^+(1)$	0	0,391(3)	1/4	1,9(6)
$\text{NH}_4^+(2)$	0,201(1)	0,845(2)	0,282(3)	5,7(7)
$\text{K}^+(2)$	1/4	0,8480(6)	0,2944(7)	10,3(4)
$\text{H}_3\text{O}^+(2)$	0,220(4)	0,84(1)	0,30(1)	13(5)

Tableau A4₃ : Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) de $M_2(UO_2)_6(MoO_4)_7 \cdot 4H_2O$

($M^+ = K^+, H_3O^+$)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
U1 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	124(2) 97(4)	77(2) 76(4)	84(2) 50(7)	10(2) 13(5)	1(2) 3(4)	-3(2) -3(6)
U2 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	138(2) 110(5)	93(2) 98(6)	105(2) 109(7)	-7(2) -13(5)	1(2) 6(5)	9(2) 14(7)
U3 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	143(3) 113(7)	151(3) 160(10)	157(3) 145(10)	0,0 0,0	0,0 0,0	45(3) 48(10)
U4 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	110(3) 76(7)	143(3) 157(9)	115(3) 86(9)	0,0 0,0	0,0 0,0	9(3) 21(8)
Mo1 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	130(5) 94(11)	106(5) 107(14)	87(5) 79(15)	-17(4) -13(10)	12(4) 18(10)	-12(4) -4(14)
Mo2 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	193(5) 172(12)	86(5) 99(14)	116(5) 103(16)	-28(4) -13(10)	-21(4) -14(11)	-10(5) -11(15)
Mo3 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	183(8) 180(20)	78(7) 94(23)	90(7) 85(22)	0,0 0,0	12(6) 29(15)	0,0 0,0
Mo4 (K ⁺) (H ₃ O ⁺)	140(5) 100(13)	120(5) 95(15)	94(5) 100(15)	14(4) 23(11)	-8(4) -15(10)	-1(4) -1(13)
K1	499(31)	705(41)	231(26)	0,0	-120(22)	0,0
K2	2926(120)	579(50)	412(41)	0,0	0,0	11(37)

Tableau A4₄ : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans



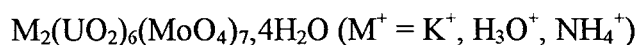
	K ⁺	H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺
U(1) - O(1)	1,787(8)	1,81(2)	1,782(9)
U(1) - O(2)	1,776(7)	1,81(2)	1,763(8)
U(1) - O(9) ^{viii} $\bar{1}00$	2,393(8)	2,34(2)	2,386(8)
U(1) - O(11) ⁱⁱ $\bar{1}10$	2,357(8)	2,37(2))	2,366(9)
U(1) - O(13) ⁱⁱ $\bar{1}10$	2,359(8)	2,39(2)	2,36(1)
U(1) - O(17)	2,309(9)	2,30(2)	2,31(1)
U(1) - O(21) ⁱⁱ $\bar{1}10$	2,394(8)	2,41(2)	2,398(8)
O(1) - U(1) - O(2)	178(8)	178(14)	178(10)
O(1) - U(1) - O(9) ^{viii} $\bar{1}00$	83,7(5)	84(1)	84,5(6)
O(1) - U(1) - O(11) ⁱⁱ $\bar{1}10$	99,5(6)	100(2)	100,6(7)
O(1) - U(1) - O(13) ⁱⁱ $\bar{1}10$	88,2(6)	88(1)	88,6(6)
O(1) - U(1) - O(17)	95,4(6)	95(1)	94,5(7)
O(1) - U(1) - O(21) ⁱⁱ $\bar{1}10$	87,6(6)	89(1)	88,1(6)
O(2) - U(1) - O(9) ^{viii} $\bar{1}00$	98,6(6)	98(1)	97,0(7)
O(2) - U(1) - O(11) ⁱⁱ $\bar{1}10$	81,7(5)	81(1)	80,8(6)
O(2) - U(1) - O(13) ⁱⁱ $\bar{1}10$	89,6(6)	89(1)	89,5(6)
O(2) - U(1) - O(17)	84,7(6)	85(1)	84,9(6)
O(2) - U(1) - O(21) ⁱⁱ $\bar{1}10$	90,9(5)	90(1)	91,3(6)
U(2) - O(3)	1,755(8)	1,78(2)	1,768(8)
U(2) - O(4) ^{vii} 010	1,771(8)	1,74(2)	1,775(9)
U(2) - O(12) ^{viii} $\bar{1}00$	2,347(8)	2,31(2)	2,34(1)
U(2) - O(14) ⁱⁱ $\bar{1}11$	2,329(8)	2,33(2)	2,33(1)
U(2) - O(15) ^{viii} $\bar{1}10$	2,395(8)	2,37(2)	2,392(8)
U(2) - O(18)	2,405(8)	2,46(2)	2,404(9)
U(2) - O(22) ⁱⁱ $\bar{1}11$	2,416(8)	2,43(2)	2,434(9)
O(3) - U(2) - O(4) ^{vii} 010	177(8)	178(14)	177(8)
O(3) - U(2) - O(12) ^{viii} $\bar{1}00$	87,3(6)	85(1)	86,9(6)
O(3) - U(2) - O(14) ⁱⁱ $\bar{1}11$	93,1(6)	95(2)	93,8(7)
O(3) - U(2) - O(15) ^{viii} $\bar{1}10$	83,4(5)	83(1)	82,8(5)
O(3) - U(2) - O(18)	97,2(6)	95(1)	96,2(6)
O(3) - U(2) - O(22) ⁱⁱ $\bar{1}11$	86,6(6)	87(1)	86,7(6)
O(4) ^{vii} 010 - U(2) - O(12) ^{viii} $\bar{1}00$	91,3(6)	91(1)	91,5(7)
O(4) ^{vii} 010 - U(2) - O(14) ⁱⁱ $\bar{1}11$	86,4(6)	86(1)	85,7(6)
O(4) ^{vii} 010 - U(2) - O(15) ^{viii} $\bar{1}10$	99,3(6)	99(1)	100,3(7)
O(4) ^{vii} 010 - U(2) - O(18)	84,8(5)	83(1)	86,0(6)
O(4) ^{vii} 010 - U(2) - O(22) ⁱⁱ $\bar{1}11$	90,4(6)	85(1)	90,0(6)
U(3) - O(5)	1,78(1)	1,74(4)	1,73(1)
U(3) - O(6)	1,78(1)	1,76(4)	1,76(2)
U(3) - O(16) ^{iv} 110	2,301(8)	2,30(2)	2,32(1)
U(3) - O(16) ^{vii} 010	2,301(8)	2,30(2)	2,32(1)

U(3) - O(20) ^{iv} ₁₁₀	2,332(9)	2,32(2)	2,33(1)
U(3) - O(20) ^{vii} ₀₁₀	2,332(9)	2,32(2)	2,33(1)
U(3) - H ₂ O(24) ⁱⁱ ₀₁₁	2,54(1)	2,54(4)	2,55(2)
O(5) - U(3) - O(6)	178(13)	178(22)	179(15)
O(5) - U(3) - O(16) ^{iv} ₁₁₀	90,3(6)	87(2)	88,6(8)
O(5) - U(3) - O(16) ^{vii} ₀₁₀	90,3(6)	87(2)	88,6(8)
O(5) - U(3) - O(20) ^{iv} ₁₁₀	90,0(8)	90(2)	89,5(8)
O(5) - U(3) - O(20) ^{vii} ₀₁₀	90,0(8)	90(2)	89,5(8)
O(5) - U(3) - H ₂ O(24) ⁱⁱ ₀₁₁	92,0(1)	92(3)	92(1)
O(6) - U(3) - O(16) ^{iv} ₁₁₀	89,1(6)	92(2)	91,1(8)
O(6) - U(3) - O(16) ^{vii} ₀₁₀	89,1(6)	92(2)	91,1(8)
O(6) - U(3) - O(20) ^{iv} ₁₁₀	91,4(8)	92(2)	91,1(9)
O(6) - U(3) - O(20) ^{vii} ₀₁₀	91,4(8)	92(2)	91,1(9)
O(6) - U(3) - H ₂ O(24) ⁱⁱ ₀₁₁	85,9(9)	86(3)	87(1)
U(4) - O(7)	1,76(1)	1,77(4)	1,77(1)
U(4) - O(8)	1,76(1)	1,77(4)	1,78(1)
U(4) - O(10) ⁱⁱ ₁₁₀	2,344(8)	2,38(2)	2,369(9)
U(4) - O(10) ^v ₁₁₀	2,344(8)	2,38(2)	2,369(9)
U(4) - O(19) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	2,370(8)	2,37(2)	2,374(8)
U(4) - O(19) ^{viii} ₁₀₀	2,370(8)	2,37(2)	2,374(8)
U(4) - H ₂ O(23) ^{iv} ₀₁₁	2,54(1)	2,53(3)	2,51(1)
O(7) - U(4) - O(8)	180(14)	179(22)	179(13)
O(7) - U(4) - O(10) ⁱⁱ ₁₁₀	91,6(7)	92(2)	92,8(7)
O(7) - U(4) - O(10) ^v ₁₁₀	91,6(7)	92(2)	92,8(7)
O(7) - U(4) - O(19) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	91,1(7)	91(2)	90,4(8)
O(7) - U(4) - O(19) ^{viii} ₁₀₀	91,1(7)	91(2)	90,4(8)
O(7) - U(4) - H ₂ O(23) ^{iv} ₀₁₁	94,4(9)	94(2)	92(1)
O(8) - U(4) - O(10) ⁱⁱ ₁₁₀	88,5(6)	88(2)	87,7(6)
O(8) - U(4) - O(10) ^v ₁₁₀	88,5(6)	88(2)	87,7(6)
O(8) - U(4) - O(19) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	88,7(7)	88(2)	88,6(7)
O(8) - U(4) - O(19) ^{viii} ₁₀₀	88,7(7)	88(2)	88,6(7)
O(8) - U(4) - H ₂ O(23) ^{iv} ₀₁₁	86,0(8)	87(2)	89(1)
Mo(1) - O(9)	1,774(8)	1,83(2)	1,779(8)
Mo(1) - O(10)	1,750(7)	1,74(2)	1,758(9)
Mo(1) - O(11)	1,769(8)	1,77(2)	1,775(9)
Mo(1) - O(12)	1,753(8)	1,77(2)	1,76(1)
Moyenne	1,76	1,78	1,77
O(9) - Mo(1) - O(10)	112,0(8)	110(2)	111,4(9)
O(9) - Mo(1) - O(11)	116,5(9)	116(2)	116(1)
O(9) - Mo(1) - O(12)	105,3(8)	106(2)	105,2(9)
O(10) - Mo(1) - O(11)	106,6(8)	109(2)	108,3(9)
O(10) - Mo(1) - O(12)	106,9(8)	105(2)	106,1(9)
O(11) - Mo(1) - O(12)	109,2(8)	109(2)	109,1(9)
Mo(2) - O(13)	1,752(8)	1,72(2)	1,76(1)
Mo(2) - O(14)	1,763(8)	1,76(2)	1,77(1)

Mo(2) - O(15)	1,765(8)	1,77(2)	1,751(8)
Mo(2) - O(16)	1,737(8)	1,75(2)	1,75(1)
Moyenne	1,75	1,75	1,76
O(13) - Mo(2) - O(14)	110,8(9)	111(2)	111(1)
O(13) - Mo(2) - O(15)	114,7(9)	115(2)	114(1)
O(13) - Mo(2) - O(16)	105,3(8)	103(2)	106(1)
O(14) - Mo(2) - O(15)	114,3(9)	115(2)	115(1)
O(14) - Mo(2) - O(16)	104,6(8)	107(2)	106(1)
O(15) - Mo(2) - O(16)	106,0(8)	105(2)	104,2(9)
Mo(3) - O(17)	1,750(9)	1,74(2)	1,75(1)
Mo(3) - O(17) ⁱⁱⁱ	1,750(9)	1,74(2)	1,75(1)
Mo(3) - O(18)	1,752(8)	1,72(2)	1,755(9)
Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	1,752(8)	1,72(2)	1,755(9)
Moyenne	1,75	1,73	1,75
O(17) - Mo(3) - O(17) ⁱⁱⁱ	110(1)	108(3)	110(1)
O(17) - Mo(3) - O(18)	106,3(8)	108(2)	106(1)
O(17) - Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	110,3(9)	111(2)	106(1)
O(17) ⁱⁱⁱ - Mo(3) - O(18)	110,3(9)	111(2)	110(1)
O(17) ⁱⁱⁱ - Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	106,3(8)	108(2)	110(1)
O(18) - Mo(3) - O(18) ⁱⁱⁱ	113(1)	110(2)	106(1)
Mo(4) - O(19)	1,766(8)	1,75(2)	1,75(2)
Mo(4) - O(20)	1,732(9)	1,74(3)	1,74(2)
Mo(4) - O(21)	1,771(8)	1,77(2)	1,77(2)
Mo(4) - O(22)	1,761(8)	1,74(2)	1,74(2)
Moyenne	1,76	1,75	1,75
O(19) - Mo(4) - O(20)	107,4(9)	108(2)	107(1)
O(19) - Mo(4) - O(21)	110,2(8)	111(2)	110,8(9)
O(19) - Mo(4) - O(22)	110,9(9)	109(2)	110,7(9)
O(20) - Mo(4) - O(21)	111,7(9)	110(2)	111(1)
O(20) - Mo(4) - O(22)	108,3(9)	109(2)	108(1)
O(21) - Mo(4) - O(22)	108,3(8)	109(2)	108,7(9)
M ⁺ (1) - O(2) ^v ₀₁₀	2,737(8)	2,74(2)	2,820(9)
M ⁺ (1) - O(2) ^{vii} ₀₁₀	2,737(8)	2,74(2)	2,820(9)
M ⁺ (1) - O(9) ^{vi}	2,975(9)	3,00(4)	3,08(2)
M ⁺ (1) - O(9) ^{viii} ₁₀₀	2,975(9)	3,00(4)	3,08(2)
M ⁺ (1) - O(11) ⁱⁱ ₁₁₀	3,229(8)	3,22(2)	3,24(1)
M ⁺ (1) - O(11) ^{iv} ₀₁₀	3,229(8)	3,22(2)	3,24(1)
M ⁺ (1) - O(21) ^{vi}	3,397(8)	3,39(2)	3,396(9)
M ⁺ (1) - O(21) ^{viii} ₁₀₀	3,397(8)	3,39(2)	3,396(6)
M ⁺ (1) - O(22) ^{vi}	3,239(9)	3,28(3)	3,26(1)
M ⁺ (1) - O(22) ^{viii} ₁₀₀	3,239(9)	3,28(3)	3,26(1)
M ⁺ (2) - O(5) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	2,67(2)	2,73(11)	2,82(3)
M ⁺ (2) - O(6) ⁱⁱ ₁₂₁	3,18(2)	3,43(12)	3,49(3)
M ⁺ (2) - O(8) ^{iv} ₀₁₀	2,74(2)	2,64(12)	3,12(3)

$M^+(2) - H_2O(23)^{I}_{010}$	2,73(2)	2,79(12)	3,20(3)
$M^+(2) - H_2O(24)$	3,05(2)	2,90(12)	3,32(3)
$M^+(2) - H_2O(25)$	2,66(2)	2,44(12)	3,22(6)
$M^+(2) - H_2O(25)^{vi}$	2,66(2)	1,54(12)	0,85(6)
$H_2O(25) - O(1)^{vi}$	3,43(2)	3,34(7)	3,37(5)
$H_2O(25) - O(3)^{vi}$	3,15(2)	2,91(7)	3,01(5)
$H_2O(25) - O(5)^{iii}_{100}$	3,29(2)	2,94(7)	2,95(5)
$H_2O(25) - O(15)^v_{110}$	3,27(2)	3,99(6)	3,88(5)
$H_2O(25) - O(16)^v_{110}$	3,19(2)	3,39(7)	3,28(6)
$H_2O(25) - O(17)^{vi}$	3,25(2)	3,77(6)	3,71(5)
$H_2O(25) - O(18)^{vi}$	3,28(2)	3,87(5)	3,84(5)

Tableau A4₅ : Sommes des valences de liaisons pour les composés de type



	K^+	H_3O^+	NH_4^+
S U(1)	6,73	6,41	6,83
S U(2)	6,86	6,91	6,75
S U(3)	6,81	7,22	7,20
S U(4)	6,84	6,63	6,60
S Mo(1)	5,93	5,70	5,83
S Mo(2)	6,05	6,04	5,99
S Mo(3)	6,10	6,46	6,07
S Mo(4)	6,00	6,12	6,12

ANNEXE 5

Diagrammes de diffraction X des phases $\text{MUO}_2(\text{VO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$

(M = Li, Na, Cs, Tl, Ag ; $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$)

Tableau A5₁ : Spectre de poudre observé et théorique de CsUO₂(VO₃)₃

(a = 11,904(2)Å, b = 6,8321(6)Å, c = 12, 095(2)Å, β = 106,989(5)°) ; F₂₀ = 63 (0,0084 ; 38)

h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I ₀	I _{calc} /I ₀	h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I ₀	I _{calc} /I ₀
1 1 0	15,102	15,111	2	11	1 1 4	36,639	36,635	2	11
2 0 -1	15,191	15,194	3	19	4 0 -4	37,258	37,263	2	11
0 0 2	15,308	15,308	86	84	0 0 5	38,894	38,898	24	25
2 0 0	15,544	15,554	8	21	4 0 2	39,110	39,112	2	10
1 1 -1	15,914	15,884	10	39	4 1 -4	39,619	39,606	2	9
1 1 1	17,941	17,957	13	53	1 1 -5	39,650	39,645	4	10
1 1 -2	19,866	19,868	12	51	3 1 3	40,099	40,096	<1	6
2 1 -1	20,006	20,012	7	16	4 2 -1	40,163	40,180	2	6
0 1 2	20,122	20,099	3	1	5 1 -1	40,263	40,256	4	4
2 1 0	20,278	20,289	4	15	5 1 -2	40,263	40,281	4	5
2 1 -2	22,566	22,550	3	12	2 2 -4	40,381	40,367	3	16
0 0 3	23,047	23,048	100	95	4 2 -2	40,663	40,670	5	12
1 1 2	23,143	23,160	6	21	1 3 -1	40,663	40,673	5	6
2 1 1	23,287	23,284	2	10	4 2 0	41,237	41,251	2	5
2 0 -3	23,777	23,773	9	43	4 1 2	41,365	41,367	3	5
2 0 2	24,927	24,928	8	34	2 2 3	41,365	41,386	3	10
0 1 3	26,524	26,523	21	29	3 1 -5	41,473	41,458	2	7
3 1 0	26,852	26,851	4	16	1 3 1	41,576	41,591	5	19
2 1 -3	27,170	27,161	4	17	5 1 0	41,807	41,781	7	14
0 2 1	27,201	27,197	13	20	5 1 -3	41,849	41,852	4	15
3 1 -2	27,339	27,340	3	16	1 3 -2	42,540	42,516	2	14
2 1 2	28,205	28,186	7	21	4 2 -3	42,676	42,676	2	12
1 1 3	29,573	29,565	1	4	4 2 1	43,797	43,789	2	22
3 1 1	29,808	29,829	3	16	1 1 5	44,169	44,163	1	2
4 0 -1	30,030	30,036	44	93	1 3 2	44,269	44,272	<1	3
2 2 -1	30,309	30,305	24	100	2 3 1	44,338	44,343	<1	1
0 2 2	30,359	30,364	28	32	5 1 1	44,730	44,724	<1	3
2 2 0	30,494	30,493	20	62	2 0 -6	44,991	44,986	3	10
4 0 -2	30,660	30,664	1	3	2 2 -5	46,160	46,163	2	8

3 1 -3	30,687	30,711	3	14
2 2 -2	32,099	32,083	2	8
1 1 -4	32,376	32,373	3	8
2 2 1	32,608	32,618	4	13
4 0 -3	33,191	33,187	1	3
0 1 4	33,633	33,626	4	6
4 0 1	34,540	34,554	1	3
0 2 3	35,074	35,067	1	3
2 2 -3	35,544	35,565	2	8
2 2 2	36,388	36,375	1	9
5 1 2	48,899	48,886	1	4
3 3 -3	48,985	48,977	1	1
5 1 -5	49,028	49,034	3	4
0 1 6	49,061	49,059	6	5
6 0 -4	49,089	49,089	1	4
1 3 -4	50,094	50,119	2	7
6 1 -4	51,024	50,989	<1	1
0 3 4	51,024	51,003	<1	1
4 0 4	51,146	51,145	1	4
1 1 6	52,056	52,082	2	4
1 3 4	53,188	53,197	2	9
6 2 -2	53,387	53,385	12	31
0 4 0	53,616	53,613	8	20
6 2 -1	53,761	53,740	3	8
0 2 6	54,603	54,619	3	6
2 1 -7	54,752	54,754	1	2
6 2 0	55,341	55,338	<1	5
3 1 -7	55,380	55,377	3	1
1 1 -7	55,421	55,411	<1	6
4 3 -4	55,450	55,455	1	3
1 3 -5	55,489	55,484	2	4

0 3 3	46,257	46,261	3	4
2 0 5	46,454	46,450	3	10
3 3 0	46,454	46,465	3	2
2 3 -3	46,658	46,658	1	2
4 1 3	46,773	46,758	2	2
3 3 -2	46,773	46,771	2	5
0 0 6	47,090	47,276	4	3
2 3 2	47,334	47,310	2	3
2 2 4	47,334	47,340	2	12
0 2 5	47,398	47,423	2	5
4 0 -7	55,489	55,503	2	1
3 3 3	55,839	55,835	<1	2
2 4 -1	56,079	56,063	1	2
0 4 2	56,097	56,099	1	4
7 1 -3	56,171	56,169	2	2
2 4 0	56,171	56,178	2	2
7 1 -1	56,336	56,360	<1	3
6 2 -4	56,402	56,413	1	5
4 3 2	56,830	56,831	1	1
5 3 -3	57,204	57,215	1	3
4 1 -7	57,267	57,252	1	2
0 1 7	57,323	57,318	<1	<1
7 1 -4	57,894	57,892	1	2
6 2 1	58,119	58,112	1	7
7 1 0	58,268	58,266	<1	2
4 2 4	58,271	58,287	1	7
0 4 3	59,119	59,109	3	9
2 4 -3	59,441	59,444	2	5
6 2 -5	59,655	59,671	1	8
4 1 5	59,943	59,931	1	2

Tableau A5₂ : Diagramme de poudre observé et théorique de TiUO₂(VO₃)₃

(a = 11,951(1)Å, b = 6,8293(6)Å, c = 11,515(1)Å, β = 105,971(5)°) ; F₂₀ = 63 (0,0074 ; 43)

h k l	2 θ_{obs}	2 θ_{calc}	I _{obs} /I _o	h k l	2 θ_{obs}	2 θ_{calc}	I _{obs} /I _o
1 1 0	15,075	15,079	1	2 2 -4	41,548	41,547	2
2 0 -1	15,287	15,284	<1	2 3 -1	42,642	42,639	2
2 0 0	15,402	15,411	4	1 3 -2	42,805	42,814	2
0 0 2	16,009	15,999	26	0 1 5	42,911	42,905	3
1 1 -1	16,048	16,050	8	0 3 2	42,911	42,922	3
1 1 1	18,061	18,057	<1	4 2 1	43,584	43,599	1
2 1 0	20,170	20,182	4	2 3 -2	44,206	44,204	<1
0 1 2	20,653	20,638	1	4 0 -5	44,206	44,210	<1
2 1 -2	23,008	23,014	<1	2 3 1	44,345	44,348	1
2 1 1	23,256	23,270	1	1 3 2	44,537	44,519	1
1 1 2	23,571	23,571	1	3 2 3	46,862	46,845	3
0 0 3	24,097	24,097	100	0 3 3	46,862	46,854	3
2 0 -3	24,806	24,810	<1	6 0 -3	47,055	47,026	<1
2 0 2	25,206	25,207	3	4 2 -4	47,055	47,029	<1
3 1 0	26,664	26,664	<1	2 3 -3	47,258	47,257	2
1 2 0	27,188	27,222	7	2 3 2	47,488	47,485	1
0 2 1	27,314	27,309	14	2 2 -5	47,819	47,814	6
0 1 3	27,444	27,450	18	2 0 5	47,884	47,884	2
2 1 -3	28,095	28,084	<1	5 1 2	48,735	48,718	15
2 1 2	28,441	28,438	2	1 3 3	48,735	48,740	15
1 1 3	30,352	30,343	11	6 1 -3	48,976	48,987	4
2 2 -1	30,352	30,361	11	0 2 5	48,976	48,993	4
0 2 2	30,741	30,740	20	2 1 -6	49,349	49,336	2
0 0 4	32,331	32,331	8	0 0 6	49,349	49,352	2
2 2 -2	32,406	32,427	1	5 1 -5	50,485	50,497	<1
4 0 1	34,317	34,314	<1	0 1 6	51,248	51,247	4
0 1 4	34,958	34,952	7	6 1 -4	51,746	51,739	<1
0 2 3	35,795	35,798	<1	0 3 4	51,864	51,969	1
2 2 -3	36,294	36,300	3	6 2 -2	53,316	53,309	14
2 2 2	36,580	36,582	2	0 4 0	53,641	53,636	12
3 2 1	37,608	37,604	4	6 0 -5	53,953	53,960	3
5 0 -2	38,021	38,012	<1	1 3 4	54,087	54,087	<1
4 0 2	39,061	39,070	1	6 2 0	54,926	54,926	<1
5 1 -1	40,006	40,020	8	7 1 -1	55,911	55,920	<1
5 1 -2	40,334	40,320	8	2 4 -1	56,109	56,114	7
3 1 3	40,513	40,509	3	2 4 0	56,161	56,155	1
4 1 -4	40,717	40,716	21	3 3 3	56,161	56,168	1
0 0 5	40,717	40,718	21	4 3 -4	56,341	56,330	2
1 3 -1	40,755	40,758	5	0 4 2	56,341	56,346	2
4 2 -2	40,821	40,822	3	0 2 6	56,672	56,658	<1
4 2 0	41,045	41,027	1	4 3 2	56,812	56,812	<1
4 1 2	41,339	41,329	1	1 3 -5	56,942	56,933	<1
5 1 0	41,436	41,424	2	6 2 -4	57,119	57,118	<1
1 1 -5	41,487	41,482	4	3 1 -7	58,184	58,197	<1

Tableau A5₃ : Diagramme de poudre observé et théorique de LiUO₂(VO₃)₃.1.5H₂O

(a = 6,876(1)Å, c = 25,807(4)Å) ; F₂₀ = 50 (0,0111 ; 36)

h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o
0 0 4	13,760	13,714	41
1 0 0	14,882	14,864	17
1 0 1	15,260	15,257	3
1 0 2	16,376	16,380	3
1 0 4	20,258	20,277	3
0 0 6	20,619	20,633	55
1 1 0	25,893	25,892	5
1 1 1	26,128	26,125	2
1 1 2	26,840	26,812	<1
0 0 8	27,623	27,629	3
1 1 4	29,410	29,412	<1
2 0 0	29,950	29,985	100
2 0 2	30,762	30,792	22
2 0 4	33,108	33,107	12
1 1 6	33,338	33,335	<1
1 0 9	34,689	34,693	4
0 0 10	34,730	34,732	4
2 0 5	34,772	34,753	<1
2 0 6	36,669	36,677	18
1 0 10	38,006	37,967	<1
2 1 0	40,028	40,024	7
2 1 1	40,192	40,183	4
2 1 2	40,640	40,655	<1
2 0 8	41,230	41,235	2
1 0 11	41,330	41,328	1
0 0 12	42,007	41,976	8
2 1 4	42,506	42,501	8
2 0 10	46,534	46,530	2
3 0 5	49,130	49,133	<1
0 0 14	49,402	49,400	<1
1 1 12	49,980	49,977	<1
3 0 7	52,299	52,299	2
2 0 12	52,444	52,441	4
2 2 0	53,247	53,240	21
2 2 1	53,370	53,367	<1
2 2 2	53,752	53,748	3
2 1 10	54,011	54,013	38
2 2 4	55,266	55,252	2
1 0 15	55,549	55,553	3
3 1 4	57,550	57,554	<1
2 2 6	57,701	57,702	8

Tableau A5₄ : Diagramme de poudre observé et théorique de NaUO₂(VO₃)₃.2H₂O

(a = 6,8720(9)Å, c = 25,937(4)Å) ; F₂₀ = 53 (0,0108 ; 35)

h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o
0 0 2	6,822	6,810	44
0 0 4	13,659	13,645	79
1 0 0	14,905	14,873	3
1 0 1	15,244	15,262	2
1 0 2	16,345	16,374	2
1 0 4	20,262	20,237	2
0 0 6	20,536	20,528	100
1 1 0	25,919	25,909	<1
1 1 1	26,131	26,140	<1
1 1 2	26,822	26,820	<1
0 0 8	27,492	27,488	6
1 1 4	29,403	29,394	<1
2 0 0	29,998	30,005	27
2 0 2	30,800	30,804	9
2 0 4	33,090	33,096	11
1 1 6	33,281	33,281	<1
1 0 9	34,558	34,551	2
0 0 10	34,558	34,552	2
2 0 5	34,731	34,726	<1
2 0 6	36,620	36,632	6
1 0 10	37,762	37,805	<1
2 1 0	40,053	40,051	1
2 1 1	40,193	40,208	2
2 1 2	40,649	40,676	1
2 0 8	41,137	41,141	1
1 0 11	41,137	41,144	1
0 0 12	41,762	41,755	7
2 1 4	42,479	42,503	1
2 0 10	46,418	46,402	<1
3 0 5	49,132	49,129	<1
0 0 14	49,132	49,136	<1
1 1 12	49,790	49,798	<1
3 0 7	52,271	52,264	3
2 0 12	52,271	52,267	3
2 2 0	53,284	53,277	5
2 2 1	53,401	53,403	<1
2 2 2	53,777	53,780	1
2 1 10	53,914	53,909	<1
2 2 4	55,254	55,269	1
1 0 15	55,254	55,277	1
3 1 4	57,592	57,573	<1
2 2 6	57,698	57,694	3
3 1 5	58,660	58,645	<1
2 0 14	58,660	58,651	<1

Tableau A5₅ : Diagramme de poudre observé et théorique de NaUO₂(VO₃)₃.0.4H₂O

(a = 6,875(1)Å, c = 22,079(4)Å) ; F₂₀ = 40 (0,0131 ; 38)

h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o
1 0 0	14,862	14,867	7
0 0 4	16,004	16,044	100
1 0 3	19,158	19,158	<1
0 0 6	24,151	24,166	59
1 1 1	26,194	26,216	3
1 1 2	27,148	27,147	<1
1 0 6	28,488	28,491	<1
1 1 3	28,692	28,638	<1
2 0 0	30,009	29,992	24
2 0 1	30,263	30,300	18
1 1 4	30,625	30,613	2
0 0 8	32,444	32,413	4
2 0 3	32,444	32,415	4
1 1 5	32,991	32,995	3
2 0 4	34,192	34,193	<1
1 0 8	35,821	35,833	<1
2 0 5	36,362	36,367	4
1 1 7	38,712	38,713	5
0 0 10	40,836	40,837	7
2 1 2	40,890	40,893	49
1 1 8	41,950	41,946	2
2 1 3	41,950	41,947	2
2 1 4	43,401	43,388	<1
0 0 12	49,479	49,499	7
1 0 12	51,978	51,976	<1
1 1 11	52,767	52,769	2
2 2 0	53,548	53,252	29
2 2 1	53,431	53,426	<1
0 0 13	53,945	53,942	2
2 2 2	53,945	53,945	2
2 2 3	54,808	54,803	<1
2 0 11	55,138	55,142	<1
2 1 9	55,358	55,355	<1
3 1 0	55,597	55,610	1
3 1 1	55,768	55,779	3
2 2 4	55,985	55,990	10
1 0 13	56,274	56,280	2
3 1 2	56,274	56,284	2
0 0 14	58,495	58,474	3
2 1 10	58,515	58,517	<1

Tableau A5₆ : Diagramme de poudre observé et théorique de NaUO₂(VO₃)₃

(a = 6,860(1)Å, c = 22,338(3)Å) ; F₂₀ = 65 (0,0081 ; 38)

h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o	h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o
0 0 4	15,863	15,856	100	1 0 11	47,273	47,263	2
1 0 3	19,106	19,094	<1	1 1 10	48,604	48,598	<1
0 0 6	23,877	23,881	63	3 0 4	48,749	48,746	4
1 0 5	24,907	24,915	4	0 0 12	48,879	48,886	6
1 1 1	26,245	26,263	2	2 1 7	49,588	49,597	2
2 0 0	30,057	30,056	22	3 0 5	50,355	50,357	<1
2 0 1	30,331	30,327	<1	2 0 10	51,114	51,118	15
1 1 4	30,568	30,560	<1	1 0 12	51,396	51,396	<1
2 0 2	31,139	31,127	2	2 1 8	52,235	52,231	3
1 0 7	31,806	31,804	3	3 0 6	52,272	52,278	<1
0 0 8	32,031	32,027	<1	1 1 11	52,306	52,309	<1
1 1 5	32,879	32,892	3	0 0 13	53,269	53,266	11
2 0 4	34,152	34,159	15	2 2 0	53,373	53,373	10
1 0 8	35,497	35,493	<1	2 2 1	53,552	53,543	<1
1 1 7	38,492	38,499	3	2 1 9	55,106	55,106	<1
2 0 6	38,749	38,747	5	1 0 13	55,624	55,633	3
2 1 0	40,128	40,121	7	3 1 0	55,735	55,738	5
2 1 1	40,319	40,332	31	2 2 4	56,046	56,044	6
0 0 10	40,319	40,342	31	2 2 5	57,500	57,513	<1
2 1 2	40,953	40,960	1	0 0 14	57,735	57,731	2
2 1 3	41,989	41,988	1	2 1 10	58,214	58,206	<1
1 0 10	43,258	43,233	<1	3 1 4	58,341	58,336	1
2 1 4	43,446	43,395	<1	2 0 12	58,465	58,460	1
2 1 5	45,134	45,152	3	2 2 6	59,264	59,270	6
2 1 6	47,203	47,229	3				

Tableau A57 : Diagramme de poudre observé et théorique de $\text{AgUO}_2(\text{VO}_3)_3$ à 20°C

($a = 6,874(1)\text{\AA}$, $c = 22,068(4)\text{\AA}$) ; $F_{20} = 45$ (0,0118 ; 38)

h k l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}/I_0
1 0 0	14,898	14,869	<1
0 0 4	16,041	16,052	46
1 0 3	19,170	19,164	<1
0 0 6	24,162	24,178	100
1 1 1	26,210	26,220	2
1 1 2	27,167	27,152	<1
1 0 6	28,491	28,503	<1
1 1 3	28,616	28,644	<1
2 0 0	30,008	29,996	2
2 0 1	30,291	30,274	8
1 1 4	30,615	30,621	<1
2 0 3	32,430	32,421	8
0 0 8	32,430	32,429	8
1 1 5	32,998	33,005	3
2 0 4	34,201	34,201	<1
1 0 8	35,827	35,849	2
2 0 5	36,360	36,376	2
1 1 7	38,722	38,726	1
0 0 10	40,866	40,858	21
2 1 2	40,912	40,900	12
2 1 3	41,963	41,955	2
1 1 8	41,963	41,961	2
2 1 4	43,410	43,397	1
0 0 12	49,526	49,525	16
1 0 12	52,013	52,002	1
1 1 11	52,812	52,792	6
2 2 0	53,285	53,261	11
2 2 1	53,413	53,435	6
2 2 2	53,958	53,954	<1
0 0 13	53,958	53,970	<1
2 2 3	54,800	54,813	<1
2 0 11	55,149	55,165	1
2 1 9	55,364	55,373	<1
3 1 0	55,623	55,619	<1
3 1 1	55,788	55,788	<1
2 2 4	56,012	56,000	3
3 1 2	56,272	56,293	1
1 0 13	56,317	56,309	<1
0 0 14	58,528	58,506	8
2 1 10	58,528	58,709	8

Tableau A5₈ : Diagramme de poudre observé et théorique de AgUO₂(VO₃)₃ à 200°C

(a = 6,8754(8)Å, c = 22,311(3)Å) ; F₂₀ = 74 (0,0071 ; 38)

h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o	h k l	2θ _{obs}	2θ _{calc}	I _{obs} /I _o
0 0 4	15,893	15,876	46	1 0 11	47,431	47,307	3
1 0 3	19,074	19,078	<1	1 1 10	48,731	48,609	<1
0 0 6	23,919	23,911	100	3 0 4	48,769	48,653	<1
1 0 5	24,918	24,916	3	0 0 12	49,072	48,951	14
1 1 1	26,207	26,207	5	2 1 7	49,670	49,542	1
2 0 0	29,999	29,990	10	3 0 5	50,390	50,271	<1
2 0 1	30,262	30,262	2	2 0 10	51,240	51,118	9
1 1 4	30,514	30,521	2	1 0 12	51,542	51,447	2
2 0 2	31,065	31,065	1	2 1 8	52,304	52,184	<1
1 0 7	31,814	31,819	3	3 0 6	52,304	52,198	<1
0 0 8	32,064	32,067	5	1 1 11	52,450	52,329	5
1 1 5	32,863	32,861	2	0 0 13	53,458	53,337	7
2 0 4	34,122	34,109	7	2 1 9	55,190	55,068	<1
1 0 8	35,493	35,516	<1	2 2 0	53,370	53,248	<1
1 1 7	38,487	38,485	3	2 2 1	53,535	53,419	3
2 0 6	38,717	38,713	3	1 0 13	55,820	55,692	<1
2 1 0	39,998	40,030	2	3 1 0	55,737	55,606	1
2 1 1	40,240	40,242	<1	2 2 4	56,056	55,930	3
0 0 10	40,387	40,394	19	2 2 5	57,520	57,402	<1
2 1 2	40,874	40,873	2	0 0 14	57,933	57,809	5
2 1 3	41,920	41,905	<1	2 1 10	58,307	58,176	1
1 0 10	43,271	43,260	2	3 1 4	58,340	58,215	<1
2 1 4	43,292	43,318	<1	2 0 12	58,600	58,478	<1
2 1 5	45,079	4,081	2	2 2 6	59,290	59,168	<1
2 1 6	47,173	47,166	2				

ANNEXE 6

Techniques expérimentales utilisées

I - Diffraction des rayons X sur poudre

L'identification des phases est réalisée par diffraction X sur poudre à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier - De Wolff (Enraf - Nonius). Le faisceau de rayons X est issu d'un tube à anticathode de cuivre. La radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) est isolée par un monochromateur à cristal courbe en quartz.

L'affinement des paramètres de maille est effectué par la méthode des moindres carrés à partir des angles 2θ relevés sur les diagrammes de poudre obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte-échantillon tournant.

Les clichés de diffraction X en fonction de la température (DXHT) sont obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier - Lenné. Les données recueillies sont exploitées de la même façon en utilisant les raies de l'or ou du platine comme étalon. Le diagramme DXHT permet de mettre en évidence toute transformation structurale, survenant au sein du produit lors du traitement thermique.

Les thermodiffractogrammes X sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre D5000 en montage θ/θ équipé d'une chambre Anton - Paar HTK16000 et d'un compteur elphyse. Les enregistrements peuvent être réalisés sous différentes atmosphères ; nos études seront toujours réalisées sous air reconstitué.

II - Analyses thermiques

Les analyses thermiques différentielles (ATD), thermogravimétriques (ATG) et calorimétriques différentielles (DSC) sont effectuées à l'aide d'un appareillage Dupont

Instruments 910 couplé avec un analyseur thermique 1090B, sur quelques dizaines de mg de produit. Les mesures peuvent se faire à différentes vitesses de chauffage et sous différentes atmosphères selon les besoins : hélium, hydrogène, azote, oxygène ou air.

Les coordonnées en température et les % de perte de masse (pour les ATG), les enthalpies différentielles (pour les ATD) ou les flux de chaleur (pour les DSC) sont enregistrés simultanément grâce à un logiciel «Thermic» écrit par G. Nowogrocki. Par convention, pour les DSC ou les ATD, les pics dirigés vers le haut traduisent un phénomène exothermique, inversement, ceux dirigés vers le bas traduisent un phénomène endothermique.

III - Mesures de conductivité

La conductivité globale de l'échantillon est mesurée par la méthode des impédances complexes. Une tension alternative est appliquée à l'échantillon et son impédance est mesurée à différentes fréquences. La représentation des mesures est faite dans le plan complexe (fig1).

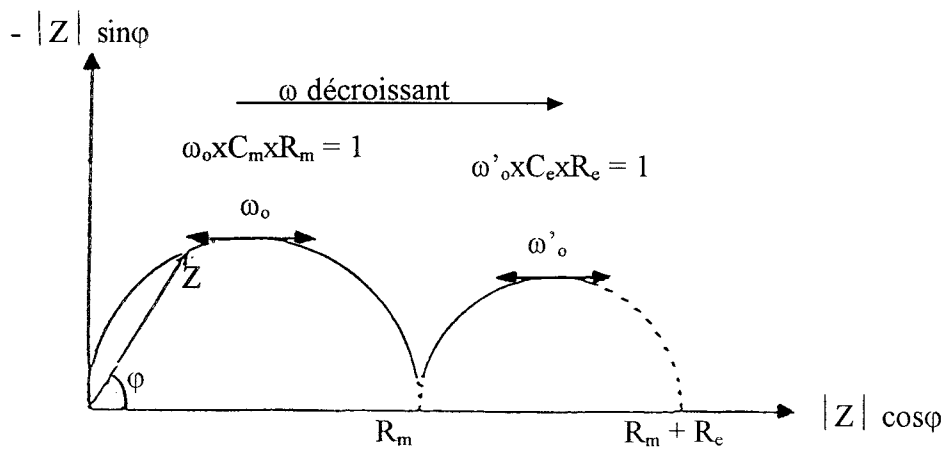


Figure 1 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe

On obtient théoriquement, dans le cas des conductions de type ionique et semi-conducteur, un demi-cercle pour chaque élément contribuant à la conductivité de l'échantillon :

le matériau, les joints de grain et les électrodes. En pratique, on observe souvent un demi-cercle vers les hautes fréquences correspondant au matériau et une partie de demi-cercle comprenant la contribution des joints de grain et des électrodes.

Cette méthode présente l'avantage de séparer les contributions des joints de grain et des électrodes à la conductivité de l'échantillon de la conductivité du matériau lui-même. Il s'agit d'une conductivité globale, prenant en compte les participations électronique et ionique au transport de charges.

L'extrapolation du cercle d'impédance du matériau vers les basses fréquences permet d'obtenir la résistance du matériau, notée R_m , à partir de laquelle la conductivité σ est aisément calculée :

$$\sigma = \frac{1}{R_m} \times \frac{e}{S} \quad \text{avec } \sigma : \text{conductivité (S.cm}^{-1}\text{)}$$

R_m : résistance du matériau (Ω)

e : épaisseur de l'échantillon (cm)

S : surface de l'échantillon (cm²)

L'échantillon pulvérulent est mis en forme de pastille (diamètre ≈ 5 mm, épaisseur ≈ 2 mm) par pression isostatique à froid. Elle est ensuite frittée à une température inférieure de 30 à 50°C à la température de fusion du matériau. Après ce traitement qui facilite la manipulation de l'échantillon, la compacité de la pastille doit être supérieure à 85% de façon à minimiser l'influence des joints de grain. Une fine couche d'or est déposée sur chaque face de la pastille par évaporation sous vide, de manière à optimiser les échanges aux électrodes.

L'impédance est mesurée à différentes températures fixées par l'expérimentateur, par un analyseur de fonction de transfert automatisé Solartron 1170 piloté par micro-ordinateur. La tension appliquée est de 1 Volt et les mesures sont effectuées pour des fréquences variant de 1 à 10⁶ Hz.

Le programme thermique comprend en général plusieurs cycles de chauffage - refroidissement. Le premier chauffage permet un recuit de la pastille lorsqu'elle a été trempée et améliore le contact entre le matériau et la couche d'or, ce qui a été globalement pour effet de rendre l'échantillon homogène. Les résultats de ce premier chauffage sont donc rarement exploités. La durée de stabilisation à chaque palier de température est de une heure.

Les valeurs expérimentales sont ensuite traitées à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire permettant de déterminer R_m par extrapolation des demi-cercles d'impédances et de calculer la valeur de la conductivité. De nombreux matériaux ont une conductivité qui varie avec la température selon une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad E_a \text{ étant l'énergie d'activation du phénomène}$$

Lorsque cette loi est vérifiée, le logarithme décimal de la conductivité évolue linéairement en fonction de l'inverse de la température. C'est cette représentation qui est utilisée ici. La pente de la droite permet d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation du phénomène. La mobilité des porteurs de charge est d'autant meilleure que l'activation est faible et donc que la pente est proche de zéro.

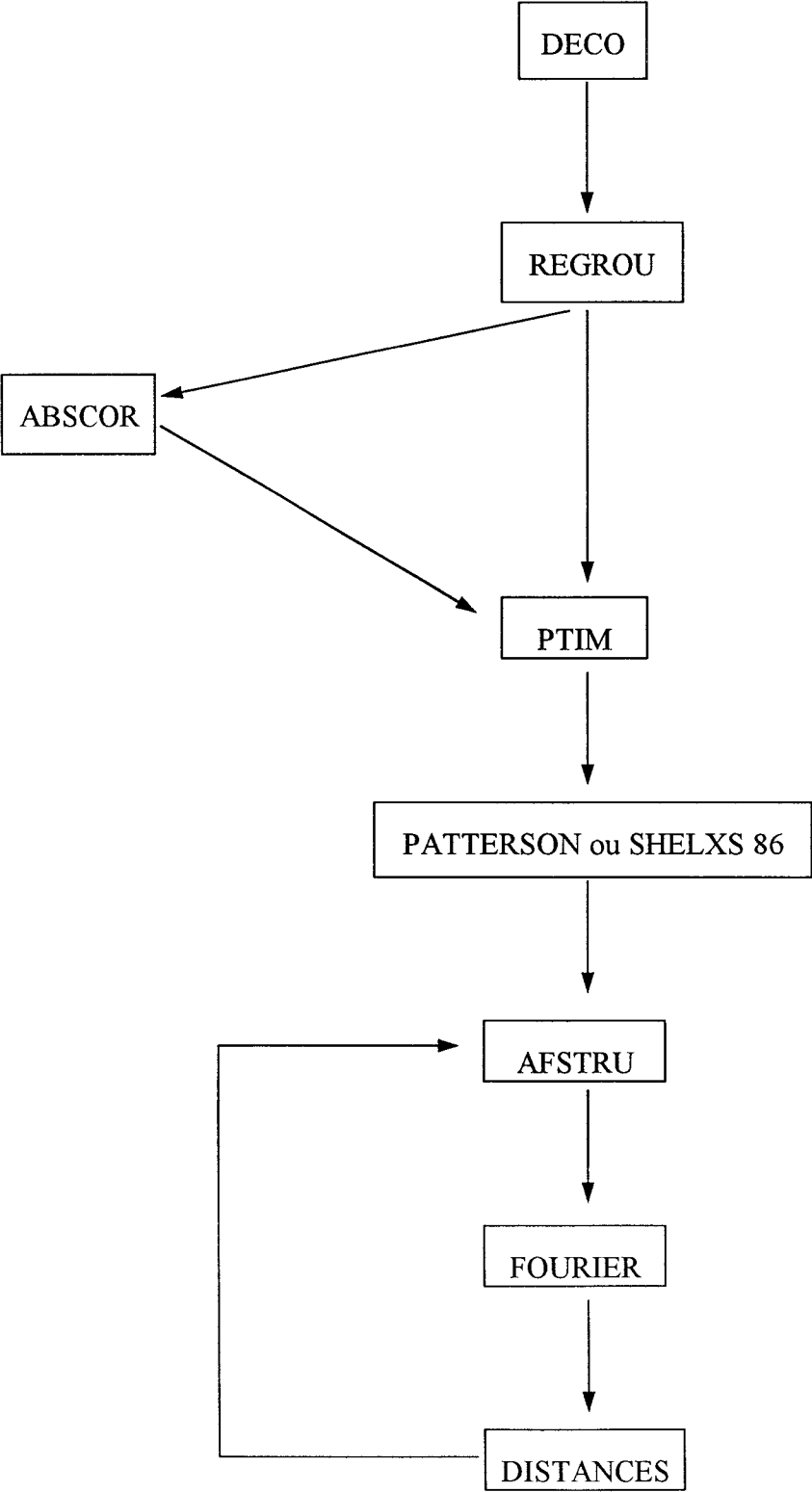
IV - Etude structurale

Les mesures des intensités ont été réalisées sur le diffractomètre à quatre cercles Philips PW1100 ou Nonius CAD4 du centre commun de mesures de l'Université de Lille I.

Dans tous les cas, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène, la longueur d'onde K_α est isolée par un monochromateur en graphite $\lambda_{MoK\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$.

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes de façon à amener successivement chaque famille de plans réticulaires en position de réflexion.

Le traitement des intensités et la détermination des structures sont réalisés à l'aide de la chaîne de programme suivante :



Nous décrivons brièvement le rôle de chacun de ces programmes :

- DECO : effectue les déductions du fond continu :

$$I_{fc} = P - (B_1 + B_2)$$

applique les corrections de Lorentz et de polarisation :

$$I_{obs} = I_{fc} \cdot L^{-1} P^{-1} \quad \text{avec } L^{-1} P^{-1} = \sin 2\theta (1 + \theta) / (Q + \cos 2\theta)$$

$$\theta = \cos 2\theta_{mon}$$

θ_{mon} est l'angle de réflexion du monochromateur

(graphite) pour la radiation $Mo_{K\alpha}$ ($\theta_{mon} = 6,05^\circ$)

calcule l'écart-type sur chaque intensité

- REGR : rejette les réflexions dont l'intensité I_{obs} est inférieure à N fois l'écart-type $\sigma(I)$ et regroupe les réflexions équivalentes et qui sont considérées non significatives.

- ABSCOR : effectue, lorsque cela est nécessaire, les corrections d'absorption. Elles sont réalisées selon la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa à l'aide d'une adaptation locale du programme de Alcock.

- PTIM : il constitue la dernière étape préparant toutes les données nécessaires à l'affinement après avoir effectué la moyenne des intensités équivalentes. Ce programme crée un nouveau fichier, où se trouvent en regard de chaque h, k, l, l'intensité I, $\sigma(I)$ et les facteurs de diffusion de chaque atome pour la réflexion considérée. Ceux-ci sont déterminés par interprétation de Lagrange à partir des valeurs tabulées.

- PATTERSON : la valeur accessible expérimentalement est l'intensité des réflexions, c'est-à-dire le carré du module du facteur de structure, la phase du facteur de structure est inconnue ; or, la détermination directe de la répartition de la densité électronique dans la maille $\rho(xyz)$ nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de Fourier :

$$\rho(xyz) = 1/V \sum \sum \sum F_{hkl} \exp(-2\pi i(hx+ky+lz))$$

Pour lever cette indétermination, on utilise la méthode de l'atome lourd. Elle consiste, dans un premier temps, à calculer la fonction de Patterson, obtenue par produit de convolution des fonctions densités électroniques, elle est accessible à partir des intensités expérimentales. Son expression peut être mise sous la forme suivante :

$$\rho(xyz) = 1/V^2 \sum \sum \sum F_{hkl}^2 \cos(2\pi i(hx+ky+lz))$$

Cette fonction tridimensionnelle possède des maxima. Le vecteur joignant l'origine à un maximum est équipollent à un vecteur interatomique entre deux atomes A et B du cristal.

- SHELXS 86 : ce programme utilise les méthodes directes, et est préféré au calcul de la fonction de Patterson lorsque le composé contient des atomes de facteurs de diffusion proches.
- AFSTRU : c'est le programme d'affinement des paramètres structuraux (coordonnées réduites x, y, z et coefficients d'agitation thermique). L'affinement est réalisé à l'aide d'une modification mise au point au laboratoire du programme d'affinement par moindres carrés SFLS-5 de Prewitt.

La fonction minimisée est $\sum \omega (F_o - F_c)^2$ où ω représente le terme de pondération, F_o , la racine carrée de l'intensité observée et F_c , le module du facteur de structure calculé à partir de l'expression générale :

$$F_c = K \sum f_j \exp(2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)) \exp(-\beta_j)$$

dans laquelle K est le facteur d'échelle, f_j , le facteur de diffusion atomique et $\exp(-\beta_j)$, le facteur de température de l'atome j.

Les positions équivalentes du groupe d'espace sont générées à partir des cartes décrivant les opérations de symétrie, abstraction faite de celles dues au réseau de Bravais. Le programme tient compte des contraintes imposées par les éléments de symétrie à certaines positions.

Les facteurs de reliabilité R et R_w permettent de contrôler la convergence de l'affinement et donnent une indication de la vraisemblance des résultats ; plus ces facteurs sont faibles, plus la confiance accordée aux résultats doit être importante.

Les expressions de R et R_w sont :

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad R_w = \left[\frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2} \right]^{1/2}$$

avec $F_c = K \sum f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-\beta_j)$

K est le facteur d'échelle

$\exp(-\beta_j)$ est le facteur de température de l'atome j.

- DISTANCES : ce programme calcule les distances interatomiques et les angles de liaison, il permet aussi d'accéder à l'équation de plans moyens et à la distance des atomes à ces plans lorsque la molécule comporte des parties proches de la planéité.

L'expression du plan moyen est sous la forme : $PX + QY + RZ + S = 0$

où X, Y, Z sont en Å et P, Q, R sont les cosinus directeurs par rapport à un système d'axes orthonormés.

