



50376  
2007  
153

n° d'ordre: 4086

Université des Sciences et Technologies de Lille

École Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Présentée et soutenue publiquement par

Laurence Garela-Duvieubourg

le 30 novembre 2007

**Synthèse et structure de nouveaux oxalates ou squarates d'uranium (VI), d'uranium (IV) et de lanthanide (III)**

Directeur de thèse : Francis ABRAHAM

**Membres du jury :**

AVIGNANT Daniel .....(Université Blaise Pascal)

DACHEUX Nicolas .....(Université de Montpellier II)

LEBLANC Marc .....(Université du Maine)

GRANDJEAN Stéphane .....(CEA Valrhô)

EMIN Jean-Luc .....(SGN-Groupe AREVA)

ABRAHAM Francis.....(USTL)



---

**TABLE DES MATIERES**

Liste des figures	4
Liste des tableaux	9
Introduction Générale	13
<b>Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités.</b>	<b>19</b>
<b>I.1 Le traitement du combustible utilisé.</b>	<b>19</b>
I.1.1 Le cycle actuel: le procédé PUREX.	19
I.1.2 Les cycles avancés.	21
<i>I.1.2.a Procédés de séparation poussée.</i>	21
<i>I.1.2.b Gestion groupée de l'ensemble des actinides: procédé GANEX.</i>	22
I.1.3 La précipitation oxalique.	22
<b>I.2 Les lanthanides et les actinides : propriétés fondamentales.</b>	<b>24</b>
I.2.1 Configuration électronique et degrés d'oxydation.	24
I.2.2 Les ions $\text{Ln}^{3+}$ , $\text{An}^{4+}$ et $\text{An}^{6+}$ : nombre de coordination et rayon ionique.	27
<i>I.2.2.a Les degrés d'oxydation +III et +IV.</i>	27
<i>I.2.2.b Le degré d'oxydation +VI.</i>	28
<b>I.3 L'acide oxalique et l'acide squarique, complexants versatiles.</b>	<b>30</b>
<b>I.4 Méthodes de synthèse.</b>	<b>34</b>
I.4.1 Synthèse en solution.	34
I.4.2 Synthèse par voie hydrothermale.	34
I.4.3 Méthode des gels.	35
<b>Chapitre II : Ponts hydroxyde dans les oxalates et les squarates.</b>	<b>37</b>
<b>II.1 Bibliographie.</b>	<b>37</b>
II.1.1 Les oxalates d'uranyle.	37
<i>II.1.1.a Bipyramide à base pentagonale <math>(\text{UO}_2)_5\text{O}_5</math>.</i>	41
<i>II.1.1.b Bipyramide à base hexagonale <math>(\text{UO}_2)_6\text{O}_6</math>.</i>	42
<i>II.1.1.c Bipyramides à base pentagonale et hexagonale.</i>	43
II.1.2 Le squarate d'uranyle.	43

<i>I.1.2.a Structure du squarate d'uranyle <math>(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}</math>.</i>	43
<i>I.1.2.b Synthèse de la poudre de <math>(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}</math>.</i>	45
<i>II.1.2.c Décomposition thermique.</i>	45
<b>II-2 Les hydroxy-oxalates <math>[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]</math>, formes <math>\alpha</math> et <math>\beta</math>, et <math>\gamma</math>- <math>[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{H}_2\text{O}</math>.</b>	<b>47</b>
II.2.1 Synthèse des monocristaux.	47
II.2.2 Détermination des structures des trois hydroxy-oxalates d'uranyle.	48
II.2.3 Description des structures des trois hydroxy-oxalates d'uranyle.	48
II.2.4 Synthèse de la poudre de $\gamma$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{H}_2\text{O}$ .	53
<b>II.3 L'hydroxy-squarate d'uranyle : <math>[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]</math>.</b>	<b>54</b>
II.3.1 Synthèse.	54
II.3.2 Détermination de la structure.	54
II.3.3 Description de la structure.	55
<b>II.4 L'hydroxy-oxalato-squarate : <math>\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}</math>.</b>	<b>57</b>
II.4.1 Synthèse de monocristaux.	57
II.4.2 Détermination de la structure.	58
II.4.3 Description de la structure.	58
II.4.4 Synthèse de la poudre.	60
II.4.5 Décomposition thermique.	61
<b>II.5 Environnements de l'uranium et unités structurales dans les hydroxy-oxalates et squarates d'uranyle.</b>	<b>64</b>
<b>Chapitre III : Composés contenant un atome métallique au degré d'oxydation IV.</b>	<b>67</b>
<b>III.1 Bibliographie.</b>	<b>67</b>
<b>III.2 Les phases quadratiques.</b>	<b>70</b>
III.2.1 Synthèse.	70
<i>III.2.1.a Synthèse de monocristaux des oxalates d'uranium IV hexa- et di-hydratés par méthode hydrothermale.</i>	70
<i>III.2.1.b Synthèse de monocristaux par la méthode des gels.</i>	71
<i>III.2.1.c Synthèse de poudres.</i>	73
III.2.2 Détermination des structures.	74
III.2.3 Description des structures.	77

---

III.2.4 Décomposition thermique de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ .	83
III.2.4.a <i>Etude de la décomposition thermique sous air.</i>	83
III.2.4.b <i>Etude de la décomposition thermique sous argon.</i>	87
<b>III.3 L' Hydroxy-squarate d'uranium IV, <math>U_2(C_4O_4)_3(OH)_2</math>.</b>	<b>89</b>
III.3.1 Synthèse.	89
III.3.2 Détermination de la structure.	89
III.3.3 Description de la structure.	90
<b>III.4 Les phases à base de zirconium.</b>	<b>92</b>
III.4.1 Synthèse des oxalates de zirconium.	93
III.4.2 Détermination des structures.	93
III.4.3 Description des structures.	94
<b>Conclusion</b>	<b>105</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>109</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>115</b>
<b>ANNEXE I : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural</b>	<b>115</b>
<b>ANNEXE II: Résultats des affinements des diagrammes de poudre</b>	<b>151</b>
<b>ANNEXE III : Techniques de caractérisation</b>	<b>154</b>

---

## Liste des figures

Figure 1. Le cycle du combustible actuel.

Figure 2. Cycle fermé du combustible dans la perspective des réacteurs Génération IV.

Figure 3. Le retraitement actuel du combustible irradié.

Figure 4. Schéma de la séparation poussée des actinides.

Figure 5. Schéma de la gestion groupée des actinides (procédé GANEX).

Figure 6. La co-conversion, étape entre la séparation et la re-fabrication du combustible [GRA-2006]

Figure 7. Environnement bipyramidal à base rectangulaire, pentagonale et hexagonale de l'atome d'uranium au degré +VI.

Figure 8. Valence des différentes liaisons uranium – oxygène.

Figure 9. Représentation de l'acide ascorbique (a), l'acide oxamique (b) et la 2-amino-3-hydroxypyridine (c).

Figure 10. Les composés  $H_2L_1$  et  $H_2L_1$ , précurseurs d'ions oxalate.

Figure 11: Représentation schématique et photographie d'une bombe de type Parr de contenance 23mL.

Figure 12 : Diffusion d'une solution contenant de l'uranium (IV)

dans un gel d'acide oxalique.

Figure 13. Environnement de l'ion uranyle et projection de la structure

du squarate d'uranyle  $(UO_2)(C_4O_4)H_2O$  selon l'axe a.

Figure 14. A.T.D. A.T.G. de  $(UO_2)(C_4O_4).H_2O$  enregistrée à 5°C/min

sous air avec un débit de 0,4L/h.

Figure 15. Thermodiffraction de  $(UO_2)(C_4O_4)H_2O$  sous air avec un débit de 5L/h.

Figure 16. (a)  $\alpha$ - $[(UO_2)_2(C_2O_4)(OH)_2(H_2O)_2]$  (b)  $\beta$ - $[(UO_2)_2(C_2O_4)(OH)_2(H_2O)_2]$   
(c)  $\gamma$ - $[(UO_2)_2(C_2O_4)(OH)_2(H_2O)_2].H_2O$ .

Figure 17. Environnement des ions  $(\text{UO}_2)^{2+}$  dans (a)  $\alpha$  et  $\gamma$  et (b)  $\beta$  et SBU (Secondary Building Unit) formées par mise en commun des atomes d'oxygène des groupements hydroxydes dans (c)  $\alpha$ , (d)  $\gamma$  et (e)  $\beta$ .

Figure 18. Projection de la structure de  $\alpha$  (a) sur le plan (011) et (b) sur le plan (1 0 0) montrant les liaisons hydrogène.

Figure 19. Projection de la structure de  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (a) dans le plan  $(\bar{1}01)$  montrant la formation de feuillets constitués de cycles  $(\text{U} - \text{U} - \text{U} - \text{Oxalate})_2$  et (b) dans le plan (100) montrant les liaisons hydrogène reliant les SBU.

Figure 20. Projection de la structure de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a) selon l'axe  $a$  montrant l'enchaînement des SBU tétramériques avec les ions oxalates et (b) dans le plan (010) montrant les connexions entre les couches par des liaisons hydrogène mettant en jeu les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyde.

Figure 21. Entité structurale commune aux trois formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , formée de deux bipyramides à base pentagonale  $\text{UO}_7$  reliées par un pont oxalate.

Figure 22. Image M.E.B. d'un cristal de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Figure 23. (a) Environnement de  $\text{UO}_2^{2+}$  dans  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (b) SBU constituée d'une chaîne de bipyramides à base pentagonale.

Figure 24. Comparaison de l'empilement des couches uranium-oxalate et uranium-squarate dans (a)  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et (b)  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Figure 25. Projection d'une couche de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  dans le plan  $(\bar{1}01)$ .

Figure 26. Liaisons hydrogène faisant intervenir les ions  $\text{OH}^-$  (a) et les molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  (b) dans  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Figure 27. Image M.E.B. d'un monocristal de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Figure 28. Environnement de l'ion uranyle (a) et SBU (b) dans  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})$ .

Figure 29. Projection de la structure de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})$  (a) dans le plan (100) montrant la couche formée par les SBU connectées par les ions squarate et oxalate et (b) selon la direction [001] mettant en évidence la succession des couches.

Figure 30. (a) Environnement des atomes de potassium et (b) Liaisons hydrogène dans  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})$ .

Figure 31. Image M.E.B. de la poudre de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})$ .

Figure 32. A.T.D.-A.T.G. de  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)].H_2O$  sous air à  $5^\circ C/min$  avec un débit de  $0,4L/h$ .

Figure 33. Thermodiffraction X de  $[K(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)].H_2O$  réalisé sous air avec un débit de  $5L/h$ .

Figure 34. Environnements de l'uranium et SBU dans les hydroxy-oxalates et squarates d'uranyle.

Figure 35. Coordination 8 du neptunium (a) et enchaînement des polyèdres  $NpO_8$  connectés par les ions oxalates pour former des cycles carrés (a1) dans  $Np(C_2O_4)_2.6H_2O$ . Coordination 9 de l'uranium (IV) (b) et formation d'ions isolés  $[U(C_2O_4)_4 H_2O]^+$  dans  $Ba_2[U(C_2O_4)_4], 8H_2O$  [SPI-1987] (b1) ou connectés par les cations divalents dans  $K_2CdU(C_2O_4)_4$  [FAV-1983.] et  $K_2MnU(C_2O_4)_4.9H_2O$  [MOR-2000] (b2). Coordinations 10 de l'uranium(c) conduisant à la formation de chaînes dans les composés  $K_4An(C_2O_4)_4.4H_2O$ ,  $An=U$  et  $Th$  et de doubles chaînes dans  $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7.11H_2O$ . Dans  $(NH_4^+)_2U^{++}_2(C_2O_4)_5.0,7H_2O$ , les cinq ions oxalate forment une bipyramide à base triangulaire (d) qui conduit à un enchaînement tridimensionnel (d1).

Figure 36. Monocristaux de (a)  $U(C_2O_4)_2.2H_2O$  (b)  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$  (c)  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ce(C_2O_4)_2(H_2O)]$  (d)  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  (e)  $(NH_4)_{1-x}[Pr_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)].(3+x)H_2O$

Figure 37. Images M.E.B. de la poudre de  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$  (a) cristaux de  $U(C_2O_4)_2.2H_2O$  (b).

Figure 38. Matrice de transformation entre les axes de la maille annoncée par Jenkins (a, b, c) et celle utilisée pour la détermination de la structure (a', b', c') de  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$ .

Fig. 39. Variation du facteur de reliabilité en fonction du taux d'occupation de  $U^{++}$  pour les composés  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)].(3+x)H_2O$ .

Figure 40. Projection de la structure de  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  selon l'axe c montrant l'occupation par la diméthylamine dans quatre positions différentes.

Figure 41. Environnement des ions  $U^{++}$  et enchaînements bi-dimensionnels formés dans (a)  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$ , (b)  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  et (c)  $U(C_2O_4)_2.2H_2O$ .

Figure 42. Géométrie des polyèdres de coordination de l'ion métallique (figures de gauche) et distance intercouche (figures de droite) dans les phases "quadratiques".

Figure 43. Environnement des atomes d'oxygène des molécules d'eau Ow(3) (a) et Ow(4) (b) dans l'oxalate  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$ .

Figure 44. A.T.D. A.T.G. de  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$  sous air à  $5^\circ C/min$  avec un débit de  $0,4L/h$ .

Figure 45. Spectrogramme de masse de  $H_2O$  et  $CO_2$  lors de la décomposition de  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$  sous air à  $5^\circ C/min$  avec un débit de  $0,4L/h$

Figure 46. Thermodiffractogramme de  $U(C_2O_4)_2.6H_2O$  avec un débit de  $5L/h$ .

Figure 47. Délaminage des particules d'oxalate d'uranium (IV) lors des premières étapes de la déshydratation.

Figure 48. Spectres IR (a) des différents oxalates d'U(IV), (b) de la réhydratation sous air, à 27,5°C et 54 % d'humidité, de  $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$  en  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Figure 49. Décomposition thermique de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  sous argon. (a) A.T.G./D.S.C. de enregistrés à 2°C/min sous flux d'argon de 3 NL/h, (b) analyse par  $\mu$ -CPG des gaz issus.

Figure 50. D.R.X. de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  (A) et de ses intermédiaires de décomposition sous argon à 100°C (B), 140°C (C), 260°C (D), 380°C (F).

Figure 51. Image M.E.B. d'un cristal de  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ .

Figure 52. Environnement (a) et polyèdre de l'uranium dans  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ .

Figure 53. (a) Unité dimère dans  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$  et (b) projection de la structure de  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$  selon l'axe a.

Figure 54. Oxalates de zirconium présentant des cycles carrés.

Figure 55. Environnement de l'atome de zirconium (a), unité dimère  $[Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4]^{2-}$  et projection de la structure de  $(H_7O_3)_2[Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  suivant [100].

Figure 56. Prisme à base triangulaire bi-capé dans Zr1 Zr2, Zr3 et Zr4.

Figure 57. Environnement du zirconium (a), chaînes  $[Zr(C_2O_4)_3]^{2-}$  dans le plan  $(\bar{1}01)$  (b) et arrangement des chaînes (c) dans  $K(H_7O_3)[Zr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$ , Zr3. Dans Zr2, les ions  $H_3O^+$  occupent les mêmes positions que les ions  $K^+$  dans Zr3.

Figure 58. Représentations de l'environnement du zirconium.

Figure 59. Environnement du zirconium (a), chaînes  $[Zr(C_2O_4)_3]^{2-}$  (b) et arrangement des chaînes (c) dans  $Na_2[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ , Zr4.

Figure 60. Polyèdres de coordination en forme de prisme triangulaire bi-capé pour Na dans Zr4.

Figure 61. Structure de  $Na_2[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ . (a) dimère de deux polyèdres  $NaO_8$  reliés par un pont  $H_2O - H_2O$ . (b) couche de polyèdres  $NaO_8$  parallèle au plan (100). (c) Succession des couches de Zr - Na dans la direction [100].

Figure 62. Tête goniométrique de diffractomètre sur monocristal.

Figure 63. Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage  $\theta/\theta$ .

Figure 64. Profils des courbes gaussienne, lorentzienne et pseudo-voigt.

Figure 65. Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Figure 66. Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Figure 67. Emissions détectées par le microscope électronique à balayage munit d'E.D.S.

---

## Liste des tableaux

Tableau 1. Les différents degrés d'oxydation des éléments f, en gras: les plus courants, entre parenthèses : les états instables [CHO-1994].

Tableau 2. Rayons ioniques (en Å) des ions lanthanides (III) et actinides (III) et (IV) pour les différents nombres de coordination [SHA-1976], [CHO-1994].

Tableau 3. Moyenne des liaisons U – O suivant la coordination de l'uranium.

Tableau 4. Caractéristiques des acides oxalique et squarique.

Tableau 5: Structure des différents oxalates d'uranyle.

Tableau 6. Décomposition thermique du squarate  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 7. Les différents oxalates d'uranyle contenant une unité structurale constituée de deux bipyramides reliées par un ion oxalate et distances U – U intra unité.

Tableau 8. Valeur des sommes de valence de liaison pour les différents composés de l'ion uranyle étudiés.

Tableau 9. Synthèse des phases "quadratiques" obtenues par la méthode des gels.

Tableau 10. Synthèse de  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

Tableau 11. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Zr1).

Tableau 12. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Zr2).

Tableau 13. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $\text{K}(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Zr3).

Tableau 14. Longueurs de liaisons K – O dans les différents oxalates de zirconium et de potassium.

Tableau 15. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Zr4).

Tableau 16. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 17. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2$ ) de  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 18. Principales distances inter atomiques (Å), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 19. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des trois hydroxy-oxalates d'uranyle.

Tableau 20. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\alpha$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tableau 21. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tableau 22. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\gamma$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 23. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans  $\alpha$  et  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tableau 24. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans  $\gamma$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tableau 25. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tableau 26. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tableau 27. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tableau 28. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 29. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 30. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 31. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 32. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 33. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 34. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 35. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 36. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 37. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des phases  $(\text{NH}_4^+)_{1-x}[\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 38. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) des phases  $(\text{NH}_4^+)_{1-x}[\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 39. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans les phases  $(\text{NH}_4^+)_{1-x}[\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 40. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ .

Tableau 41. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ .

Tableau 42. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ .

Tableau 43. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des Phases quadratiques  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  avec  $\text{Ln}=\text{Ce}$  et  $\text{Nd}$ .

Tableau 44. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  avec  $\text{Ln}=\text{Ce}$  et  $\text{Nd}$ .

Tableau 45. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), dans  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  avec  $\text{Ln}=\text{Ce}$  et  $\text{Nd}$ .

Tableau 46. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $\text{U}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{OH})_2$ .

Tableau 47. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{U}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{OH})_2$ .

Tableau 48. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{U}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{OH})_2$ .

Tableau 49. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 50. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

---

Tableau 51. Principales distances inter atomiques (Å) dans  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 52. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 53. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2$ ) de  $(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zr2) et  $\text{K}(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zr3).

Tableau 54. Principales distances inter atomiques (Å) dans  $(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zr2) et  $\text{K}(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zr3).

Tableau 55. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 56. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2$ ) de  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 57. Principales distances inter atomiques (Å) dans  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 58. Résultats du « Pattern matching » de  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 59. Résultats du « Pattern matching » de  $\gamma\text{-}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 60. Résultats du « Pattern matching » de  $[\text{K}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 61. Résultats du « Pattern matching » de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 62. Résultats du « Pattern matching » de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 63. Résultats du « Pattern matching » de  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

---

## Introduction Générale

Au sein d'un mix énergétique indispensable, à côté d'autres formes d'énergies, énergie hydraulique, énergies renouvelables ..., le nucléaire continuera à jouer un rôle essentiel pour la fourniture d'électricité mais aussi, sans doute, pour la production d'hydrocarbures de synthèse, de chaleur pour l'industrie ou encore d'hydrogène, qui pourrait être le vecteur énergétique de demain. Pour cela le développement d'un nucléaire durable est indispensable, celui-ci devant par ailleurs préserver les ressources en combustible et diminuer le volume et la radiotoxicité potentielle des déchets ultimes. Les réacteurs à neutrons rapides (RNR), envisagés dans le cadre du forum génération IV, devraient permettre de répondre à ce double objectif en utilisant tout l'uranium et non uniquement l'uranium 235 (0,7% de l'uranium naturel), et en recyclant, non seulement le plutonium, mais aussi les actinides mineurs (AM). Ces actinides mineurs (américium, neptunium, curium), soit dilués dans le combustible (mode homogène), soit concentrés dans des assemblages spécifiques constituant des cibles (mode hétérogène), contribueront secondairement au bilan énergétique en subissant des fissions mais surtout seront transmutés en radionucléides majoritairement à vie courte, voire en noyaux stables. L'optimisation du cycle du combustible, et notamment la maîtrise de combustibles intégrant l'ensemble des actinides, est donc essentielle pour les réacteurs du futur et est l'une des composantes importantes du nucléaire durable.

Dans les réacteurs actuels (REP, pour réacteur à eau sous pression), le combustible neuf est constitué d'oxyde d'uranium  $UO_2$  (UOX) enrichi à environ 4% en uranium 235. En sortie de réacteur, après 4 ans, pour un taux de combustion de 45 GWj/t, le combustible usé est constitué d'uranium 238 (93%), d'uranium 235 (1%), de plutonium (1%), de produits de fission (PF, 5%), auxquels il faut ajouter les actinides mineurs (0,1%). Dans le cycle ouvert (Etats-Unis, Suède...), le combustible usé est considéré comme un déchet. Dans le cycle fermé (France, Allemagne, Japon...), le combustible usé est traité chimiquement pour récupérer les actinides majeurs fissiles et fertiles, uranium et plutonium (Figure 1).

En réalité une très faible partie de l'uranium séparé après retraitement est recyclée, la majorité de l'uranium recyclable est en fait actuellement entreposée temporairement sous forme d' $U_3O_8$  (comme matière stratégique). Le plutonium est recyclé sous forme d'oxyde en mélange à l'oxyde d'uranium *via* la métallurgie des poudres pour constituer le combustible MOX (Mixed Oxide of U and Pu). Les produits de fission et les actinides mineurs sont vitrifiés. L'intérêt de recycler le plutonium dans le combustible MOX est double: économiser de l'uranium enrichi et éviter que le plutonium, constitué essentiellement d'isotopes fissiles, ne fasse partie des déchets ultimes ou ne soit stocké après séparation (EDF fait retraiter actuellement la quantité de

combustible utilisé permettant la fourniture de plutonium nécessaire à la fabrication du MOX pour alimenter les 20 réacteurs 900 MWe MOX).

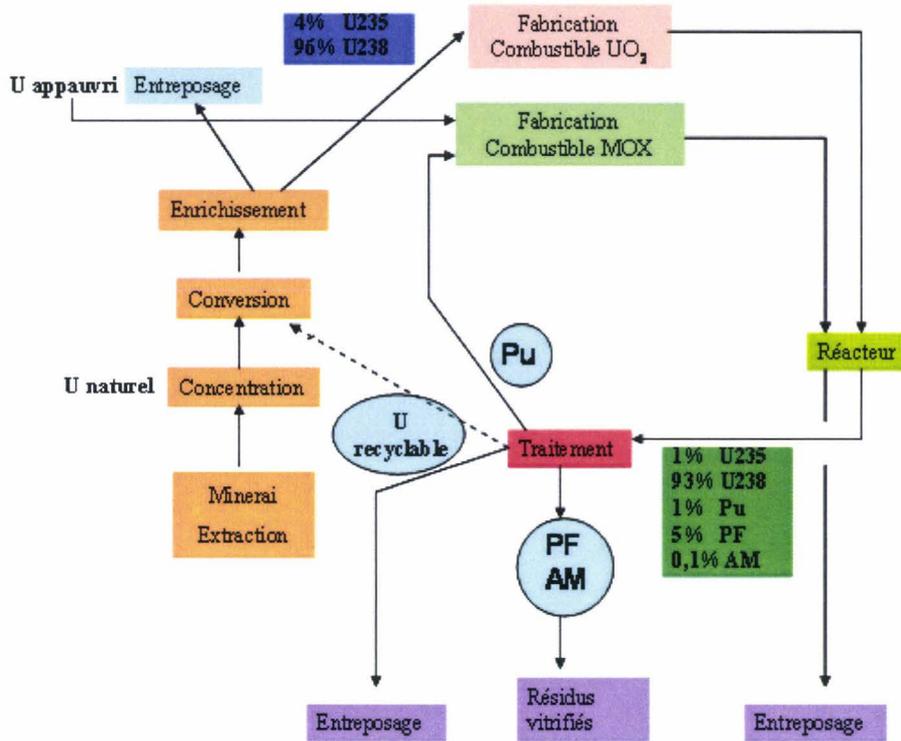


Figure 1. Le cycle du combustible actuel.

L'importance du MOX devrait s'accroître avec les réacteurs de 3<sup>ème</sup> génération (EPR) puisque l'utilisation de plusieurs types de combustibles (UOX, hybride 50% MOX, voire 100% MOX) est envisagée.

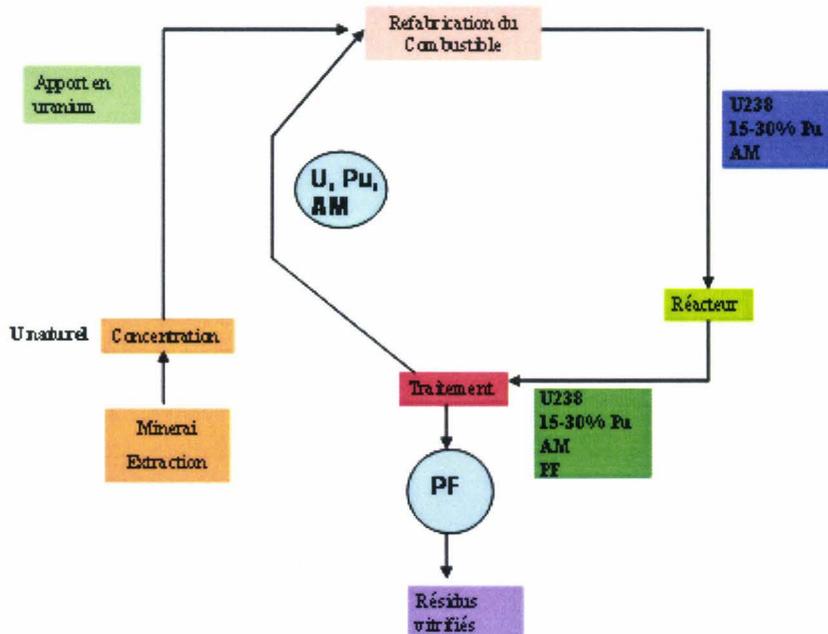


Figure 2. Cycle fermé du combustible dans la perspective des réacteurs Génération IV.

---

Le retraitement du combustible usé (dont la fraction initiale était essentiellement de fournir le plutonium nécessaire à l'alimentation des réacteurs à neutrons rapides, notamment Superphénix) devient évidemment incontournable dans la perspective des RNR Génération IV. Ce retraitement pourrait alors consister en l'extraction des seuls produits de fission et interviendrait également dans un cycle fermé représenté sur la figure 2.

S'il semble établi qu'un nucléaire durable doit passer par un recyclage récurrent et poussé des actinides, la figure 2 n'est qu'un schéma de principe. En effet, différents scénarii de recyclage doivent être envisagés selon la nature des éléments transplutoniens à considérer, entraînant des niveaux de séparation allant de la séparation individuelle de chaque actinide (séparation poussée), qui permettrait de constituer des cibles de transmutation, jusqu'à une gestion simultanée de l'ensemble des actinides. Par exemple, dans une étape intermédiaire où le parc de réacteurs serait constitué de REP et de RNR-Na, il pourrait s'avérer intéressant d'envisager un multirecyclage Pu+Np en mode homogène et un monorecyclage de Am+Cm dans des cibles.

S'il existe de nombreux scénarii de séparation-transmutation, le procédé global de recyclage n'est pas non plus unique. Si on se limite aux procédés "chimiques", deux voies sont actuellement étudiées; elles concernent, d'une part, les procédés hydrométallurgiques, ou voie aqueuse, et, d'autre part, les procédés pyrométallurgiques, ou voie sèche. Les procédés hydrométallurgiques apparaissent aujourd'hui comme les plus matures. En effet, ils s'appuient sur le procédé PUREX (Plutonium-Uranium Refining by Extraction), qui présente un certain nombre d'avantages, notamment celui de bénéficier de l'expérience acquise grâce à son exploitation mise en œuvre dans les usines de La Hague qui permet d'atteindre des performances de séparation très élevées et celui de présenter des possibilités d'évolutions et d'adaptation importantes.

Ces procédés, qui seront brièvement décrits dans le premier chapitre de cette thèse, conduisent à la présence des actinides en solution(s) qu'il est nécessaire de convertir par précipitation en une phase solide précurseur du matériau (actuellement oxyde) pour la refabrication du combustible ou des cibles de transmutation. Plusieurs modes de conversion (un seul actinide) ou de co-conversion (deux ou plusieurs actinides simultanément) d'actinide(s) en oxyde peuvent être envisagés. Parmi ceux-ci, la voie oxalate, qui consiste en une (co-) précipitation de l'actinide (des actinides) sous forme d'oxalate(s) suivie d'une étape de calcination conduisant à une phase oxyde, semble très prometteuse. Elle s'appuie, une nouvelle fois, sur l'expérience industrielle acquise à l'usine de La Hague sur la conversion, par voie oxalique, du plutonium en oxyde à l'issue du procédé PUREX.

Plusieurs recherches ont été entreprises par le CEA et AREVA NC sur cette voie de (co-) conversion oxalique dans le but d'améliorer les procédés mais aussi dans la perspective de les appliquer à la préparation de nouveaux combustibles pour les réacteurs nucléaires du futur. Dans cette perspective, dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Cristallographie et Physicochimie de Lille (UMR CNRS 8012), le CEA et AREVA NC, une thèse a été entreprise par Bénédicte ARAB-CHAPELET [CHA-2005a] dans le but d'identifier les oxalates d'uranium (IV) et de lanthanides (simulants des actinides (III)) susceptibles de se former lors de la co-précipitation. Cette étude a révélé l'existence d'oxalates mixtes, véritables solutions solides, contenant simultanément l'uranium (IV) et le lanthanide (III) occupant un même site cristallographique dans des proportions variables. Les déterminations structurales par diffraction X sur monocristal ont montré l'existence de trois séries structurales différentes, appelées triclinique, hexagonale et quadratique, et ont conduit à l'établissement d'une base de données structurales. L'utilisation de celle-ci a permis d'identifier, dans l'installation ATALANTE du CEA, les oxalates mixtes, contenant un actinide (IV) et un actinide (III), voire plusieurs, qui, par décomposition thermique, conduisent à des solutions solides oxydes de structure fluorine [CHA-2007b]. Cette thèse s'est poursuivie par celle de Nicolas VIGIER [VIG-2007a] consacrée à l'étude des transitions de phase lors de l'étape de traitement thermique associé à la co-conversion oxalique des actinides en oxyde, en se limitant essentiellement au cas de l'oxalate de plutonium seul et de l'oxalate mixte U(IV)-Pu(III). La thèse de Sylvain COSTENOBLE, actuellement en cours, a pour objectif principal la modélisation de la co-précipitation des oxalates mixtes U-Pu. Les potentialités d'utilisation de ces oxalates mixtes comme précurseurs de carbures, combustibles envisagés dans le cadre des réacteurs Génération IV, sont abordés à travers la thèse de Alan HANDSCHUH qui vient de démarrer.

Le but de la thèse présentée dans ce mémoire, en amont des procédés de conversion développés par le CEA et AREVA NC, se situe dans la continuité des études précédentes visant à établir une base de données structurales des composés susceptibles de se former au cours de la précipitation oxalique d'uranium (VI), d'uranium (IV) et de lanthanides (simulants des actinides (III)) présents en solution seuls ou en mélange. Pour élargir la base de données à des structures originales potentiellement d'intérêt, nous avons diversifié les méthodes de synthèse, en utilisant différents gels, mais aussi en réalisant de nombreux essais en conditions hydrothermales. D'un point de vue purement complexation, l'intérêt de l'ion oxalate est de présenter plusieurs modes de coordination qui conduisent à des structures très variées. Un autre aspect de ce travail de thèse est l'exploration d'autres diacides possédant également plusieurs modes de coordination et notamment l'acide squarique, sans *a priori* sur les avantages ou inconvénients de ces acides par

---

rapport à l'acide oxalique, en particulier vis-à-vis du coût, des propriétés de solubilité ou encore de la stabilité des composés formés. Par ailleurs, l'acide squarique ou ses dérivés conduisent également, sous certaines conditions, à la formation lente d'ions oxalate, ce qui peut favoriser la croissance de monocristaux d'oxalate peu solubles.

Dans un premier chapitre, après avoir brièvement décrit le principe des procédés hydrométallurgiques, le procédé PUREX et les procédés des cycles avancés des combustibles du futur, quelques éléments de base de la chimie des lanthanides et actinides sont rappelés. Les différents modes de complexation des ions oxalate et squarate sont comparés. Enfin, les modes de synthèse utilisés sont rapidement exposés.

De nouveaux oxalates et squarates d'uranyle caractérisés par l'existence d'entités inorganiques constituées par les polyèdres oxygénés de l'ion uranyle reliés entre eux par ponts hydroxyde ont été obtenus par synthèses hydrothermales et sont décrits dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est consacré, pour l'essentiel, à un ensemble de composés de l'uranium (IV). L'existence d'analogies structurales entre certains composés d'uranium (IV) et de zirconium (IV) a apporté de nouvelles perspectives de recherche en élargissant les études structurales aux oxalates de zirconium.

---

**CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE  
ET GENERALITES**

---

## Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités.

Aux différents stades du traitement du combustible usé et dans le cadre des orientations actuelles des recherches sur les combustibles pour les réacteurs nucléaires du futur, les actinides se retrouvent souvent à plusieurs degrés d'oxydation et en présence d'acides carboxyliques issus de la dégradation de molécules extractantes ou ajoutés volontairement, par exemple pour la précipitation sélective de certains éléments. De nombreux composés sont donc susceptibles de se former. La diffraction X, et notamment la détermination structurale, constitue un outil important pour cette identification. Avant de présenter les résultats de ce travail de thèse, les différents scénarii de cycle du combustible, les propriétés fondamentales des lanthanides et des actinides ainsi que les modes de coordination mis en jeu par les deux molécules complexantes utilisées, l'acide oxalique et l'acide squarique, sont décrits dans ce premier chapitre.

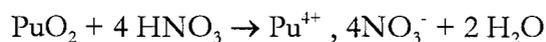
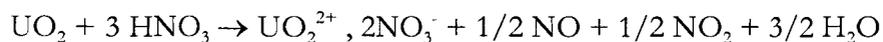
### I.1 Le traitement du combustible usé.

Une étape commune aux deux types de cycles présentés dans l'introduction, cycle actuel et cycles avancés, est le traitement du combustible usé. Dans une première partie, les différentes étapes du retraitement actuel et les procédés envisagés pour les cycles avancés sont brièvement rappelés.

#### I.1.1 Le cycle actuel: le procédé PUREX.

Les différentes étapes du retraitement du combustible irradié, permettant le recyclage du plutonium s'effectuent *via* le procédé PUREX (Plutonium Uranium Extraction) mis en œuvre dans les usines UP3 et UP2 800 de la Hague. Ces différentes étapes sont résumées dans la figure 3.

La première étape est mécanique, elle consiste en un cisaillement du crayon contenant le combustible usé en morceaux de quelques cm. Le combustible est ensuite dissous par une solution aqueuse d'acide nitrique concentrée, l'uranium et le plutonium sont mis en solution selon les réactions:



Cette dissolution ne concerne pas les éléments de gainage insolubles et d'autres éléments tels que les platinoïdes qui sont séparés par décantation ou filtration. Les gaz formés lors de la fission (Kr, Xe) ou lors de la dissolution (I<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) doivent être traités.

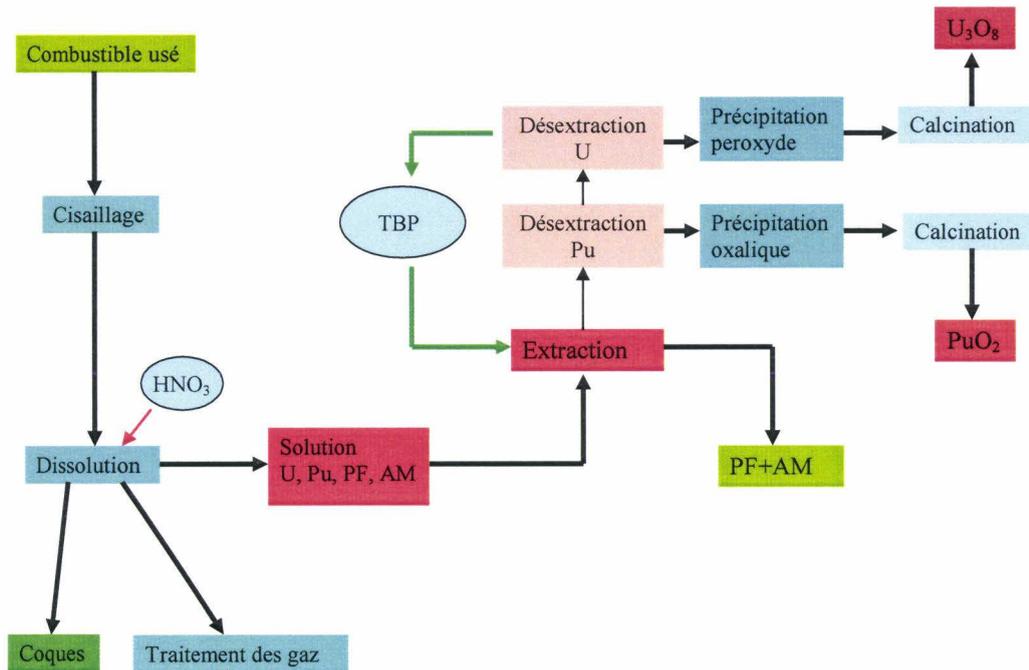


Figure 3. Le retraitement actuel du combustible irradié.

A l'issue de ces étapes, une solution nitrique contenant l'uranium, le plutonium, les produits de fission et les actinides mineurs est obtenue. La séparation de l'uranium et du plutonium utilise la sélectivité d'une molécule organique, le phosphate tributylque TBP, pour l'U(VI) et le Pu(IV).



Les PF et les AM trivalents ne sont pas extraits. L'extraction de Pu et de U est réversible. La désextraction de Pu s'effectue *via* la réduction de Pu(IV) en Pu(III), celle de U par une diminution de la concentration des ions nitrate en phase aqueuse. Le TBP est recyclé.

Le plutonium (IV) est précipité sous forme d'oxalate  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  particulièrement insoluble. La calcination sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ) de celui-ci conduit, après plusieurs étapes à  $\text{PuO}_2$  [VIG-2007a], [VIG-2007b]. Par contre l'oxalate d'uranyle est soluble et l'ion uranyle est donc précipité par voie peroxyde sous forme de  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui, après calcination sous air, conduit à l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Le procédé  $\text{COEX}^{\text{TM}}$  (pour CO-EXtraction) est une adaptation du procédé PUREX conduisant à une extraction simultanée de l'uranium et du plutonium. Ce procédé breveté en 2006 peut être considéré comme pratiquement opérationnel.

### I.1.2 Les cycles avancés.

#### I.1.2.a Procédés de séparation poussée.

Ces procédés s'inscrivent dans une gestion à long terme des actinides notamment mineurs (Np, Am, Cm principalement) et visent à séparer de façon individuelle chacun des actinides permettant l'élaboration de cibles de transmutation en mode hétérogène. La première étape est une séparation de l'uranium et du plutonium *via* le procédé PUREX (Figure 4). L'extraction du neptunium se fait par le procédé PUREX-Np, simple adaptation du procédé PUREX, qui consiste en une oxydation de  $\text{NpO}_2^+$  en  $\text{NpO}_2^{2+}$ , réalisée par une augmentation de la concentration d'acide nitrique, ce dernier cation présente une affinité élevée pour le TBP.

Les séparations de Am et Cm, qui présentent peu d'affinité pour le TBP, ont nécessité la mise au point de procédés nouveaux. Ils sont d'abord séparés conjointement, avec les lanthanides, des autres produits de fission dans le procédé DIAMEX (DIAMide Extraction) utilisant des molécules extractantes du type diamide. La deuxième étape consiste en la séparation des actinides (Am et Cm) des lanthanides en utilisant des molécules substituées de bis-pyridine-triazine (Procédé SANEX pour Selective ActiNides EXtraction). Enfin, la séparation entre Am et Cm (par exemple par le procédé SESAME) utilise la différence d'affinité de ces éléments avec des extractants tels que les diamides.

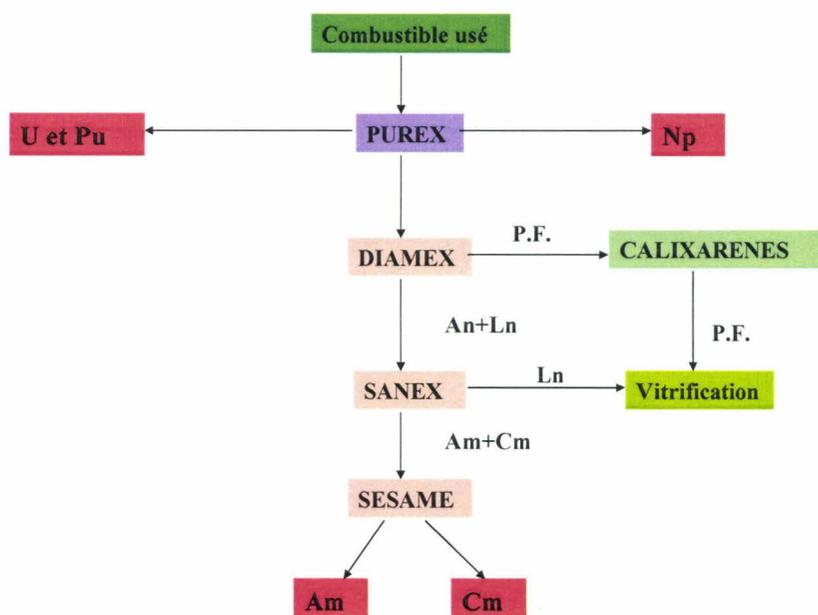


Figure 4. Schéma de la séparation poussée des actinides.

Des procédés annexes permettent également de récupérer le technétium présent en solution sous forme d'ions  $\text{TcO}_4^-$  extractible par le TBP, ou encore le césium, présent sous forme de  $\text{Cs}^+$ , par extraction avec des arènes couronnes.

### I.1.2.b Gestion groupée de l'ensemble des actinides: procédé GANEX.

Le procédé GANEX (Group ActiNide EXtraction), conçu pour une extraction groupée des actinides par extraction liquide-liquide, comporte une première étape de séparation de l'uranium mettant en œuvre des extractants monoamides, suivie d'une séparation groupée à l'aide de molécules extractantes du résidu d'uranium, du plutonium et des actinides mineurs.

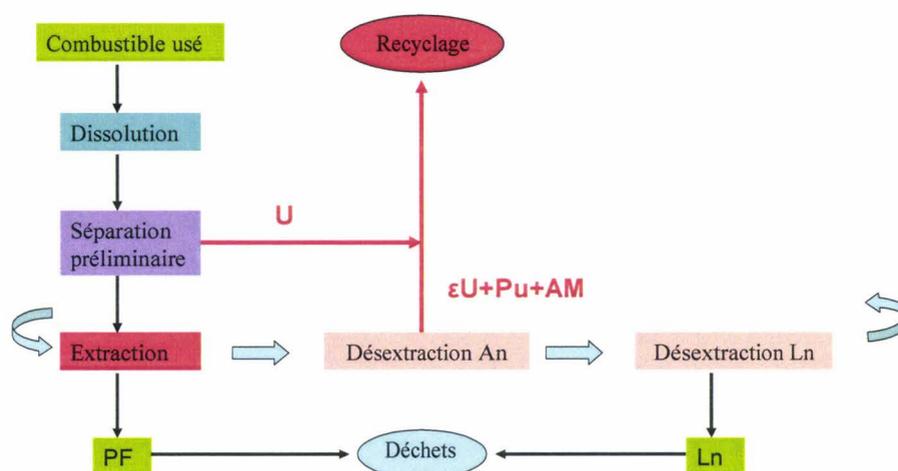


Figure 5. Schéma de la gestion groupée des actinides (procédé GANEX).

### I.1.3 La précipitation oxalique.

La co-conversion des actinides intervient entre le procédé de traitement et la fabrication du combustible (Figure 6). Deux procédés de co-conversion par voie hydrométallurgique sont en cours de développement, le procédé sol-gel et la co-précipitation oxalique. Quel que soit le procédé de séparation/extraction utilisé, à l'issue de celui-ci, des solutions nitriques contenant un ou plusieurs actinides sont obtenues, il convient de les transformer en oxyde.

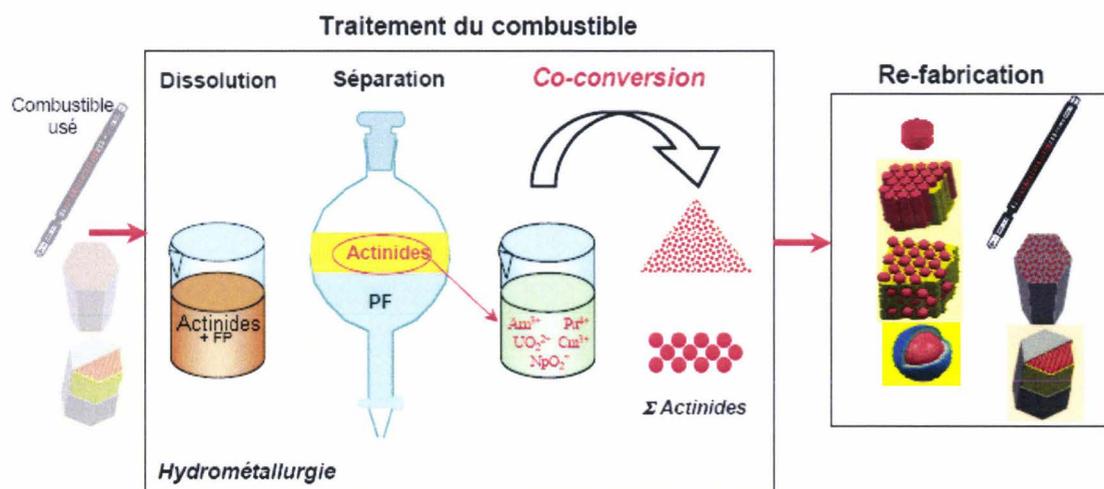


Figure 6. La co-conversion, étape entre la séparation et la re-fabrication du combustible [GRA-2006]

Parmi les différents agents précipitant, l'acide oxalique, qui bénéficie du retour d'expérience de la conversion industrielle du nitrate de plutonium en solution en  $\text{PuO}_2$ , constitue le choix privilégié. Ces éléments actinides peuvent être présents à différents degrés d'oxydation, les plus stables en solution nitrique sont le degré +VI pour l'uranium, sous forme d'ions uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ , le degré +V pour le neptunium, sous forme d'ions neptunyle  $\text{NpO}_2^+$ , le degré +IV pour le plutonium et le degré +III pour l'américium et le curium. Cependant des degrés différents peuvent être obtenus, par exemple le degré +IV pour l'uranium en ajoutant des agents anti-nitieux tel que l'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_5$ .

Pour obtenir un solide oxyde le plus homogène possible en fin de calcination, c'est-à-dire une solution solide de structure fluorine, l'idéal serait de précipiter une phase oxalate qui soit elle-même une solution solide. La précipitation d'oxalates à partir d'actinides en solution au même degré d'oxydation est plus favorable à l'obtention d'une solution solide. Cela peut s'envisager si on se limite au cas de deux actinides et notamment au couple U – Pu. Deux cas sont possibles, précipiter un oxalate U(VI) – Pu(VI) ou un oxalate U(IV) – Pu(IV). Dans le premier cas, le manque de stabilité de Pu(VI) et la solubilité importante des oxalates correspondants sont des obstacles importants. Dans le second cas, des complexants forts doivent être ajoutés pour maintenir le degré d'oxydation +IV des deux éléments (qui ont tendance à se transformer en U(VI) et Pu(III)) [MES-2000], de plus les ions alcalins alors présents en solution sont susceptibles d'entrer dans la composition de l'oxalate et de rendre ceux-ci inutilisables pour la calcination en oxyde.

Cependant, si la précipitation des actinides à deux degrés d'oxydation différents est envisagée, deux cas peuvent également être considérés. L'utilisation des actinides à leurs degrés

d'oxydation stables en milieu nitrique, U(VI) et Pu(IV) est peu favorable du fait des différences de solubilité importantes des deux oxalates et notamment de solubilité élevée de l'oxalate d'uranium (VI). Le cas le plus simple est de considérer les deux actinides à leurs degrés d'oxydation inférieurs Pu(III) et U(IV) [GRA-2004]. Les travaux de thèse de Bénédicte CHAPELET-ARAB [CHA-2005a] ont montré que, de façon assez inattendue, de véritables solutions solides oxalate pouvait être précipitées. Les premières études réalisées sur des couples U(IV) – Ln (III) ont permis d'identifier trois structures oxalate. La première, dérivée de  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  de symétrie hexagonale, est obtenue par substitution couplée  $\text{U}^{4+} + \square \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{NH}_4^+$  ( $\square$  représente un site vide) [CHA-2005b]. La seconde se déduit de  $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) par substitution  $\text{Ln}^{3+} + \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{U}^{4+} + \square$  et est de symétrie triclinique [CHA-2005c]. Enfin la dernière, de symétrie quadratique dérive de  $\text{Na}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [CHA-2006], cette série sera décrite plus en détails dans le chapitre III de ce mémoire. Les séries hexagonale et quadratique ont été identifiées pour différents couples An(IV)/An(III) et correspondent respectivement aux solutions solides de formulations  $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2+x}\text{An}^{\text{IV}}_{2-x}\text{An}^{\text{III}}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (série hexagonale) et  $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{An}^{\text{III}}_{1-x}\text{An}^{\text{IV}}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (série quadratique) [CHA-2007a, CHA-2007b]. Ces oxalates mixtes, précurseurs d'oxyde (U,Pu) $\text{O}_2$  dans le cadre de la co-conversion U – Pu peuvent également être envisagés pour la co-conversion groupée des actinides U – Pu – Np – Am – Cm.

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

Les lanthanides et les actinides sont deux séries de quinze éléments (en fait quatorze auxquels sont ajoutés le lanthane et l'actinium, respectivement), chacune occupant une place particulière au sein de la classification périodique de Mendeleïev. Ils ont été classés en famille grâce notamment aux travaux de Seaborg qui a résumé les caractéristiques essentielles de ces éléments dans un excellent article de 1993 [SEA1993].

### I.2.1 Configuration électronique et degrés d'oxydation.

Les lanthanides et actinides sont souvent appelés «éléments f», ils présentent, en effet, la particularité de combler les sous-couches 4f et 5f avant les sous-couches 5d et 6d, respectivement.

Les éléments lanthanides, appelés parfois (à tort) terres rares, du lanthane ( $Z=57$ ) au lutétium ( $Z=71$ ), possèdent deux électrons 6s, un électron 5d et un nombre croissant

d'électrons 4f (de 0 à 14). Ces électrons 4f sont situés dans une couche interne, si bien qu'ils ne participent pratiquement pas aux liaisons chimiques. Ces éléments présentent donc des propriétés physico-chimiques très proches. Les structures électroniques ainsi que le rayon ionique de l'yttrium ( $Kr4d^15s^3$ ) et du scandium ( $Ar3d^14s^3$ ) leurs confèrent des propriétés parfois proches des lanthanides.

Le degré d'oxydation +III prédomine pour toute la série des lanthanides. En effet, les électrons 4f étant des électrons de coeur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons 6s et 5d.

Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II et +IV (Tableau 1). Ce comportement s'explique par l'apport des orbitales f inoccupées, demi remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré.

La série des actinides, de l'actinium ( $Z=89$ ) au Lawrencium ( $Z=103$ ), correspond au remplissage de la sous-couche 5f. Tous les éléments de cette série sont radioactifs, et tous les éléments situés après l'uranium, éléments appelés 'transuraniens', sont d'origine artificielle.

La situation est plus complexe pour les actinides que pour les lanthanides en raison de la proximité des niveaux électroniques 7s, 6d et 5f qui entraîne de fréquentes inversions et un plus grand nombre de degrés d'oxydation accessibles. (Tableau 1). Pour certains éléments le degré d'oxydation peut varier de II à VII, II à VI ou III à VII.

Le degré d'oxydation III, qui résulte de la perte des deux électrons externes 7s et d'un électron 6d, domine à partir de l'américium (excepté pour le nobélium No).

Les actinides possèdent des caractéristiques chimiques souvent semblables à celles des lanthanides, lorsqu'ils sont au même degré d'oxydation. C'est pour cette raison que les lanthanides sont souvent utilisés comme simulants non radioactifs des actinides. Cependant les propriétés chimiques des deux séries ne sont vraiment semblables qu'au-delà de Am et Eu, qui n'existent qu'au degré +III.

Eléments 4f	La		<b>3</b>					
	Ce		<b>3</b>	4				
	Pr	(2)	<b>3</b>	4				
	Nd	(2)	<b>3</b>	(4)				
	Pm		<b>3</b>					
	Sm	2	<b>3</b>					
	Eu	2	<b>3</b>					
	Gd		<b>3</b>					
	Tb		<b>3</b>	4				
	Dy	(2)	<b>3</b>	(4)				
	Ho	(2)	<b>3</b>					
	Er		<b>3</b>					
	Tm	(2)	<b>3</b>					
	Yb	2	<b>3</b>					
Lu		<b>3</b>						

Eléments 5f	Ac		<b>3</b>					
	Th		(3)	<b>4</b>				
	Pa		(3)	4	<b>5</b>			
	U		3	4	5	<b>6</b>		
	Np		3	4	<b>5</b>	6	7	
	Pu		3	4	5	6	7	
	Am	(2)	<b>3</b>	4	5	6		
	Cm		<b>3</b>	4				

Tableau 1. Les différents degrés d'oxydation des éléments f, en gras: les plus courants, entre parenthèses : les états instables [CHO-1994].

D'autres éléments possèdent des similitudes avec les actinides au degré d'oxydation IV ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Hf}^{4+}$ ). Le zirconium est un produit de fission et d'activation présent en grande quantité dans le combustible usé. Il est, en outre, utilisé dans de nombreux réacteurs nucléaires pour sa résistance à la corrosion, par exemple en tant qu'élément d'alliage (Zircaloy) pour les gaines de combustibles. Au degré d'oxydation IV, il est souvent considéré comme analogue aux actinides IV, spécialement Pu(IV). L'étude des composés de Pu(IV) se heurte à deux difficultés, d'une part sa haute radio toxicité et, d'autre part, son comportement redox assez complexe; Pu (IV) est, en effet, facilement oxydé ou réduit aux degrés VI et III. La chimie du zirconium (électrons de valence:  $4d^25s^2$ ) est dominée par le degré d'oxydation IV en solution. Selon la littérature, la première constante d'hydrolyse de Zr(IV) est équivalente à celle de Pu(IV) [KOV-1961]. C'est pourquoi nous avons réalisé quelques études, au laboratoire, sur les oxalates de zirconium qui permettent de s'affranchir des contraintes liées aux actinides pour envisager, dans certains cas, la simulation, à l'état solide, du comportement des actinides (IV) par le zirconium (IV).

---

## I.2.2 Les ions $\text{Ln}^{3+}$ , $\text{An}^{4+}$ et $\text{An}^{6+}$ : nombre de coordination et rayon ionique.

Dans le contexte de cette étude, seul le degré d'oxydation III des lanthanides et les degrés IV et VI des actinides et plus particulièrement de l'uranium sont considérés. Les rayons ioniques pour les différents nombres de coordination sont regroupés dans le tableau 2.

### *I.2.2.a Les degrés d'oxydation +III et +IV.*

L'interaction métal-ligand, possédant un caractère non directionnel, se traduit par des nombres de coordination et des géométries associées très variables. La stéréochimie des complexes est donc dictée essentiellement par les répulsions stériques et électrostatiques des ligands [CHO-1984]. De ce fait, ces ions s'accommodent d'un grand nombre de ligands de façon à satisfaire leur demande électronique [SHA-1976]. La variété de ligands, monodentate, multidentate, conditionne une coordination particulière autour de l'ion.

A l'état solide, des nombres de coordination de 3 à 14 sont observés, les plus fréquents se situant entre 7 et 12 [BUN-2000]. On peut donc s'attendre à des polyèdres de coordination variés.

Les deux séries 4f et 5f présentent une diminution du rayon ionique, pour un même degré d'oxydation et une même coordination, lorsque le numéro atomique  $Z$  des éléments augmente. Cette contraction monotone, [QUA-2002],[PIT-1979] du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales  $f$  profondes. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales 5s, 5p et 6s, 6p vers le coeur. Au fur et à mesure que la charge du noyau augmente, celui-ci attire plus fortement les électrons, entraînant une contraction globale du nuage électronique.

Ln(III)	CN=6	CN=7	CN=8	CN=9	CN=10	CN=12	An	An(III)		An(IV)	
								CN=6	CN=8	CN=6	CN=8
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,270	1,360	Ac	1,120	1,26		
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,250	1,340	Th			0,94	1,05
Pr	0,990		1,126	1,179			Pa	1,05	1,20	0,9	1,01
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270	U	1,028	1,160	0,89	1,00
Pm	0,970		1,093	1,144			Np	1,011	1,141	0,87	0,98
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240	Pu	0,995	1,123	0,86	0,96
Eu	0,947	1,010	1,066	1,120			Am	0,980	1,106	0,85	0,95
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107			Cm	0,970	1,094	0,841	0,942
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095			Bk	0,955	1,077	0,83	0,93
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083			Cf	0,945	1,066	0,821	0,92
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120		Es	0,934	1,053		
Er	0,890	0,945	1,004	1,062			Fm	0,922	1,040		
Tm	0,880		0,994	1,052			Md	0,912	1,028		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042			No	0,902	1,017		
Lu	0,861		0,977	1,032			Lr	0,896	1,010		

Tableau 2. Rayons ioniques (en Å) des ions lanthanides (III) et actinides (III) et (IV) pour les différents nombres de coordination [SHA-1976], [CHO-1994].

### 1.2.2.b Le degré d'oxydation +VI.

Dans les oxydes, l'uranium peut également être présent aux nombres d'oxydation +V et +VI le plus souvent en environnement octaédrique. C'est le cas, pour le degré +V, par exemple, des uranates  $MUO_3$  ( $M = Na, K, Rb$ ) de structure perovskite [VAN-2004] avec des distances U – O voisines de 2,15 Å. L'ion 6+ en environnement octaédrique est rencontré par exemple dans la forme  $\delta-UO_3$  de structure type  $ReO_3$  avec des distances U – O de 2,08 Å [WEL-1988] ou des uranates  $\alpha-Li_6UO_6$  [HAU-1973] ou  $\alpha-Ca_3UO_6$  [RIE-1966] avec des distances U – O de 2,07 Å. Cependant dans la plupart des composés l'uranium (VI) est présent sous forme d'ion uranyle  $UO_2^{2+}$ . Dans cet ion les liaisons U – O ont un fort caractère covalent et sont considérées comme des doubles liaisons dans un modèle classique. L'ion uranyle est pratiquement linéaire, contrairement aux dioxocations tels que  $MoO_2^{2+}$  et  $WO_2^{2+}$  où l'angle O – A – O ( $A = Mo, W$ ) est compris entre 102 et 114°. Ces différences sont expliquées par des calculs de mécanique

quantique qui indiquent que la configuration de l'uranium dans les ions uranyle est soit  $5f^{2,6}d^{0,8}$  [WAL-1976], ou  $5f^{2,4}d^{1,2}$  [PYY-1989], ou une configuration proche de celle de l'ion  $U^{2+}$  à l'état fondamental ( $5f^3d^1$ ), la structure linéaire de l'ion uranyle est ainsi favorisée et met en jeu une hybridation  $fd$  des orbitales électroniques de l'uranium. Par contre, pour les ions  $MoO_2^{2+}$  et  $WO_2^{2+}$  l'état fondamental de l'ion  $A^{2+}$  est  $(n-1)d^1$  et le premier état excité  $(n-1)d^1ns^1$ , ce qui conduit à une structure angulaire des dioxocations résultant d'une hybridation  $ds$  des orbitales électroniques [SUG-1975].

Les distances U – O de l'ion uranyle sont comprises entre 1,7 et 1,9 Å. La valence de l'atome d'uranium ne peut évidemment être satisfaite par ces deux liaisons et l'atome d'uranium va s'entourer, dans un plan équatorial, de 4, 5 ou 6 atomes d'oxygène (ou d'autres atomes de ligands inorganiques ou organiques) pour constituer des polyèdres de coordination qui seront respectivement des bipyramides à base rectangulaire, à base pentagonale ou à base hexagonale (Figure 7).



Figure 7. Environnement bipyramidal à base rectangulaire, pentagonale et hexagonale de l'atome d'uranium au degré +VI.

Utilisant les résultats de 368 structures de composés inorganiques contenant l'ion uranyle, Burns [BUR-2005] a calculé les longueurs de liaisons moyennes suivant l'environnement de l'uranium (Tableau 3).

Environnement	<U – O axiale> (Å)	<U – O équatoriale> (Å)
6	1,816	2,264
7	1,793	2,368
8	1,783	2,460

Tableau 3. Moyenne des liaisons U – O suivant la coordination de l'uranium.

Les valences de liaison pour chaque environnement sont calculées en utilisant les valeurs des paramètres déterminées par Burns [BUR-1997]. Dans le cas des oxydes, les atomes équatoriaux n'ont pas leur valence satisfaite (Figure 8) et vont se partager entre polyèdres d'uranium ou avec d'autres oxoanions pour former des arrangements le plus souvent bi-dimensionnels, les ions uranyle étant perpendiculaires au plan moyen. Par contre, la valence des

oxygènes équatoriaux est "presque" satisfaite et la connection dans la troisième direction est peu favorisée, ce qui conduit à des structures également bi-dimensionnelles.

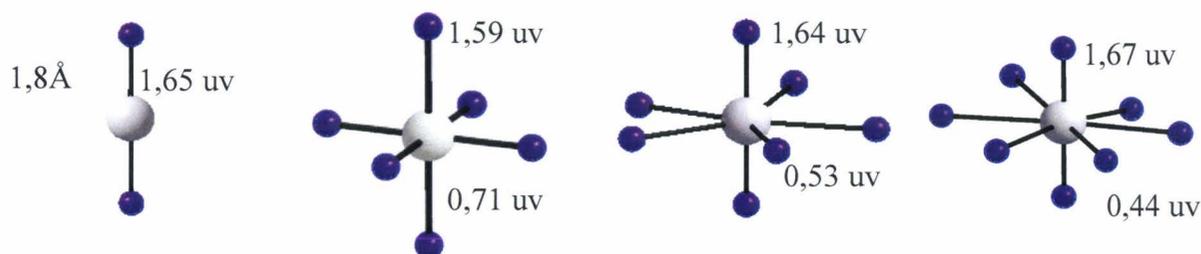


Figure 8. Valence des différentes liaisons uranium – oxygène.

Bien que beaucoup moins étudiés, les ions actinyle avec l'actinide au degré d'oxydation cinq ou six, existent également pour Pu, Np et Am sous forme d'ions  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{AmO}_2^{2+}$ . Ils sont toujours hydrolysés en solution aqueuse.

### I.3 L'acide oxalique et l'acide squarique, complexants versatiles.

Les caractéristiques de l'acide oxalique et de l'acide squarique sont rassemblées dans le tableau 4.

L'acide oxalique ou acide éthanedioïque fait partie des diacides carboxyliques. La structure de l'acide oxalique dihydraté a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal par Semmingsen *et al.* en 1977 [SEM-1977]. Il s'agit d'un des acides organiques les plus forts, dont les complexes ont été largement étudiés.

Les oxalates de lanthanide et d'actinide présentent une grande variété structurale liée, d'une part, au rôle de l'anion oxalate qui peut se comporter comme monodentate, bis-monodentate, bidentate, bis-bidentate, mono-bidentate ou  $\mu$ -bidentate (Figure 9) et, d'autre part, à la possibilité pour le lanthanide ou l'actinide au degré 4 d'adopter une coordination de 8, 9 ou 10. La même diversité est également obtenue avec l'uranium au degré 6 qui, comme nous l'avons rappelé ci-dessus, peut adopter des coordinations 6, 7 ou 8.

D'autre part, l'acide oxalique, outre son rôle d'agent précipitant, peut provenir de la décomposition de différents autres composés organiques, notamment les acides humiques et de ce fait jouer un rôle important dans la modélisation de la migration des radionucléides dans l'environnement [FER-2000].

L'acide squarique ou diketocyclobutanedione est appelé aussi par défaut l'acide « quadratique » à cause de ces quatre atomes de carbone formant un carré. Sa structure a été déterminée par diffraction X sur monocristal et il a été montré, qu'en réalité, ce composé est

asymétrique [SEM-1977]. L'anion squarate, comme ceux de la série  $C_nO_n^{2-}$ , présente une délocalisation des charges négatives sur le cycle C4 et les quatre atomes d'oxygène [WES-1963]. Ce même phénomène de délocalisation est observé dans le cas de l'acide oxalique [PRI-1954].

Comme l'acide oxalique, l'acide squarique présente une grande versatilité puisque qu'il possède quatre atomes d'oxygène susceptibles d'être des sites coordinants. Il peut donc adopter de nombreux modes de coordination (Tableau 4).

L'acide ascorbique, l'acide oxamique ou encore la 2-amino-3-hydroxypyridine (Figure 9) ont également été utilisés comme précurseurs d'oxalate. Par exemple, l'oxalate de cadmium  $Cd(C_2O_4) \cdot 3H_2O$  a été obtenu par réaction de l'acide ascorbique avec  $Cd(NO_3)_2$ ,  $CdSO_4$  ou  $CdCl_2$  [ORI-2002]. De même, la synthèse de l'oxalate de gadolinium de formule  $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  a été réalisée à partir d'un mélange d'acide ascorbique et d'une solution de nitrate de gadolinium [UNA-1997]. La réaction a été conduite à température ambiante. Une analyse par spectroscopie IR a révélé l'existence d'un intermédiaire métal-ascorbate qui se décompose ensuite lentement pour donner l'oxalate. Le composé  $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9.5H_2O$ , forme similaire de celle mise en évidence par Ollendorf [OLL-1969], a pu être préparé à partir d'un gel contenant de l'acide oxamique. L'hydrolyse de cet acide conduit à l'acide oxalique [MIC-1988]. Le même composé est obtenu en partant de 2-amino-3-hydroxypyridine. Il s'agit d'un précurseur exotique dont la réaction de transformation en acide oxalique est complexe. En présence d'acide nitrique, cette molécule est instable, elle subit une nitration et une oxydation. Un des produits issus de cette décomposition est l'acide oxalique [PAL-2001].

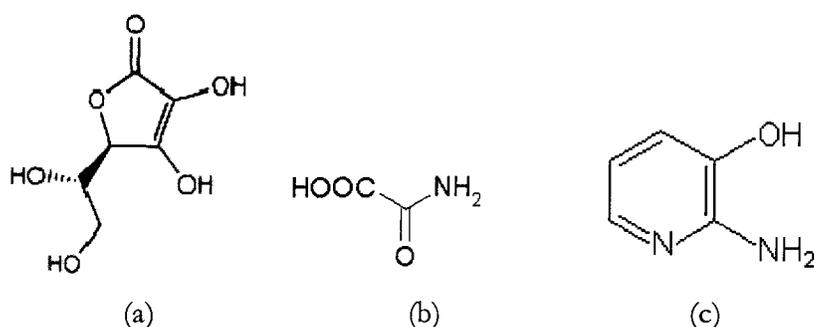


Figure 9. Représentation de l'acide ascorbique (a), l'acide oxamique (b) et la 2-amino-3-hydroxypyridine (c).

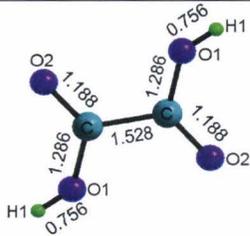
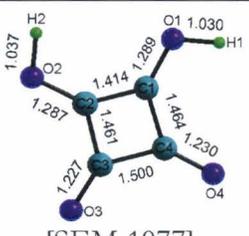
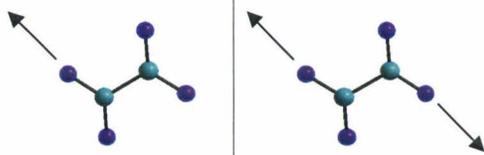
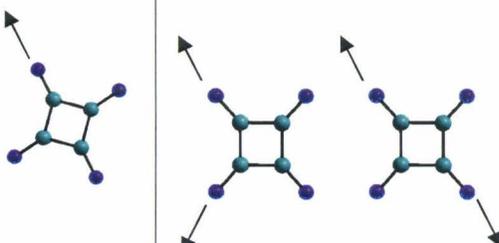
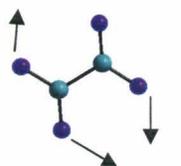
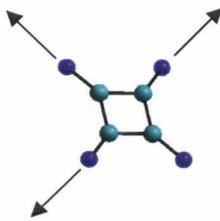
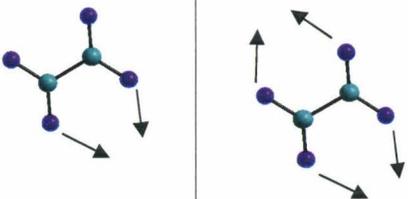
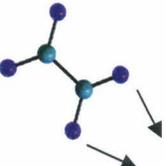
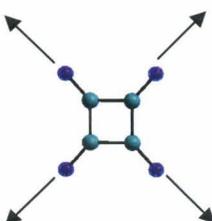
	Acide oxalique		Acide squarique	
Formule	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$		$H_2C_4O_4$	
Molécule	 [PRI-1954]		 [SEM-1977]	
Solubilité (eau/100mL) 25°C	105g [GUM-2002]		2,5g [TED-1968]	
pK <sub>1</sub> (25°C)	1.23		0.6	
pK <sub>2</sub> (25°C)	4.19		3.48	
Modes de coordination	Monodentate	Bis-monodentate	Monodentate	Bis-monodentate μ-1,2      μ-1,3
				
	Mono-bidentate		Tris-monodentate	
				
	Bidentate	Bis bidentate	Bidentate	
				
μ-bidentate		Tetrakis monodentate		
				

Tableau 4. Caractéristiques des acides oxalique et squarique.

L'acide squarique peut, par décomposition, être source d'ions oxalate. C'est ainsi que des monocristaux de l'oxalato-squarate  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ont été obtenus à partir d'un gel d'acide squarique. Cette phase, isostructurale du composé de lanthane obtenu par décomposition de la molécule  $\text{H}_2\text{L}_1$  (Figure 10) [HEI-2001], ne sera pas décrite dans ce mémoire. Le taux de décomposition peut être variable puisque le composé  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a également été synthétisé en conditions hydrothermales [BEN-2005]. Nous avons préparé la phase isostructurale  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'oxalate de bismuth et de potassium  $\text{K}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a, quant à lui, été préparé à partir de  $\text{H}_2\text{L}_2$  [HEI-2001].

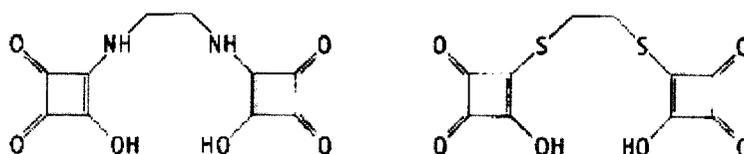


Figure 10. Les composés  $\text{H}_2\text{L}_1$  et  $\text{H}_2\text{L}_2$ , précurseurs d'ions oxalate.

## I.4 Méthodes de synthèse.

Les méthodes de synthèse ont été définies de façon à favoriser la croissance de monocristaux. L'intérêt de ces méthodes est de pouvoir contourner le problème de la solubilité de ces composés, afin de favoriser la croissance cristalline. Certains composés comme les oxalates sont très peu solubles alors que c'est le cas contraire pour les squarates.

La méthode de synthèse a une influence sur la forme du produit : poudre ou monocristal. Suivant la méthode, on dispose d'un éventail de variables expérimentales plus ou moins large (température, pression, concentration, pH...).

Trois méthodes ont été retenues pour la synthèse de poudre et de monocristaux: (i) la précipitation directe en **solution**, qui favorise la synthèse de composés sous forme de poudre. (des monocristaux sont plus difficilement obtenus dans le cas des oxalates peu solubles); (ii) la **méthode des gels**, qui permet de ralentir la diffusion des ions, a été mise au point pour faciliter l'apparition de monocristaux [HEN-1988]; (iii) l'utilisation de la **méthode hydrothermale** permet de faire varier plus de paramètres que les méthodes précédentes, la maîtrise de ces différents paramètres et des phénomènes mis en jeu est cependant délicate.

### I.4.1 Synthèse en solution.

Généralement, l'acide oxalique est ajouté, à l'aide d'une burette, à la solution de lanthanide et/ou d'actinide, accompagné ou non de cations monovalents. La poudre est récupérée par filtration, lavée à l'eau distillée et le séchage s'effectue à température ambiante. D'autres variantes sont utilisées au laboratoire ATALANTE de Marcoule, telle que la double injection.

### I.4.2 Synthèse par voie hydrothermale.

La synthèse hydrothermale est une technologie utilisée pour la cristallisation de composés ordinairement peu solubles dans des conditions normales de température et de pression. C'est une technique qui implique des réactions en milieu aqueux à température et pression élevées ( $T > 25^{\circ}\text{C}$  et  $P > 100 \text{ kPa}$ ) afin de favoriser la dissolution, puis la cristallisation. Les synthèses sont généralement effectuées sous pression autogène, ce qui correspond à la pression de vapeur au-dessus de la solution. La pression de vapeur dépend de la composition, de la température et du taux de remplissage mais également des réactions chimiques mises en jeu.

Les autoclaves utilisés sont en acier inoxydable, de type Parr (Figure 11). Ils contiennent une chemise en Téflon d'une contenance de 23 mL dans laquelle sont introduits les différents réactifs, solides et liquides. Les autoclaves sont placés dans une étuve réglée à la température désirée. Après le traitement hydrothermal, les autoclaves sont sortis et laissés à refroidir à température ambiante. Le produit est récupéré par filtration et lavé à l'eau distillée.



Figure 11: Représentation schématique et photographie d'une bombe de type Parr de contenance 23mL.

#### I.4.3 Méthode des gels.

L'utilisation de cette méthode a essentiellement débutée dans les années 70 avec les gels de métasilicate de sodium [HEN-1970].

La méthode la plus simple dite « méthode classique » consiste à élaborer, dans un tube à essai, un gel contenant de l'acide oxalique. Une solution contenant les lanthanides (ou actinides), et éventuellement d'autres cations, est déposée délicatement sur ce gel. La solution migre dans le gel et les cristaux se forment à l'interface entre le gel et la solution (Figure 12). Cette méthode offre de nombreuses possibilités, elle permet notamment de faire varier la composition du gel et celle de la solution qui lui est ajoutée.

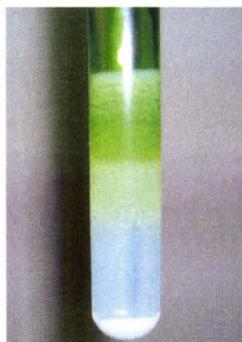
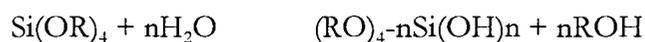


Figure 12 : Diffusion d'une solution contenant de l'uranium (IV) dans un gel d'acide oxalique.

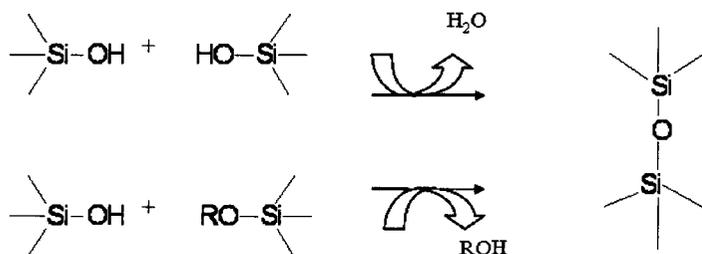
La méthode des gels a montré son efficacité pour obtenir des cristaux d'oxalates mixtes d'uranium(IV) et de lanthanides(III) appartenant à trois séries appelées hexagonale [CHAP-2005c], triclinique [CHAP-2005d] et quadratique [CHAP-2006]. Le gel utilisé était à base de métasilicate de sodium ou échangé avec d'autres cations monovalents ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ). Les paramètres orientant le type de composés obtenus n'ont pu être définis. Un autre gel a été utilisé dans l'espoir d'augmenter le nombre de phases de chaque série et de pouvoir préciser les facteurs favorisant l'obtention de composés d'une série donnée. Le précurseur que nous avons choisi est le tétra-éthyl-ortho-silicate (T.E.O.S.), il présente l'avantage de ne pas contenir de cation monovalent, à l'inverse du métasilicate de sodium.

Comme pour le métasilicate, la réaction avec l'eau conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons silicium-oxygène. Les deux étapes sont les suivantes :

Hydrolyse :



Condensation:



Le gel utilisé lors de cette étude a la composition suivante: 1 mL eau distillée, 1 mL d'acide oxalique 1M, 1 mL d'acide nitrique 3M, 2,5 mL TEOS, 1,5 mL d'éthanol. Le pH de la solution avant gélification est de 0,6. La gélification est obtenue après 24h dans un bain-marie à  $60^\circ\text{C}$ . A plus hautes températures, les tensions n'ont pas le temps de s'évacuer et le gel présente des fissures.

---

**CHAPITRE II : PONTS HYDROXYDE  
DANS LES OXALATES ET LES  
SQUARATES**

---

## Chapitre II : Ponts hydroxyde dans les oxalates et les squarates.

### II.1 Bibliographie.

#### II.1.1 Les oxalates d'uranyle.

Dans tous les oxalates contenant l'uranium au degré d'oxydation +VI, ce dernier est présent sous la forme d'ion uranyle  $(O = U = O)^{2+}$ . La distance entre l'uranium et un atome d'oxygène est comprise entre 1,70 et 1,80Å, l'angle O-U-O est proche de 180°.

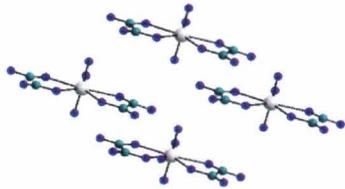
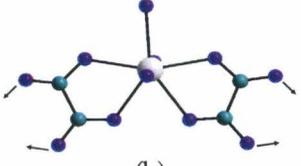
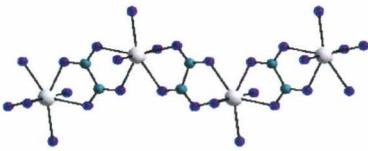
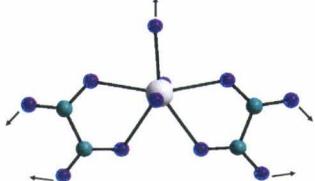
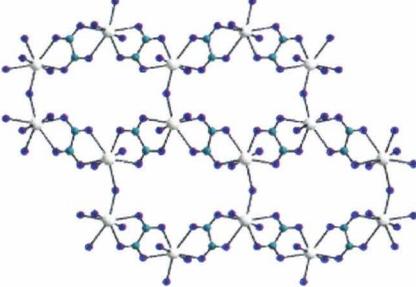
Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I, dans les oxydes, l'environnement de l'uranium est complété, dans le plan équatorial, par quatre, cinq ou six atomes d'oxygène pour former un environnement bipyramidal à base rectangulaire, pentagonale ou hexagonale. Dans le cas des oxalates, l'atome d'uranium adopte les deux derniers environnements, les atomes d'oxygène équatoriaux provenant, soit d'ions oxalate, soit de molécules d'eau ou d'ions hydroxyde.

La combinaison des ions uranyle avec les groupements oxalate conduit à diverses structures regroupées dans le tableau 5.

Un seul oxalate d'uranyle ne contenant pas d'ion monovalent a été répertorié, il s'agit de  $(UO_2)(C_2O_4).3H_2O$  [JAY-1972]. Par contre, de nombreux travaux concernent les systèmes  $UO_2^{2+} / C_2O_4^{2-} / M^+$ . Des composés différents ont été obtenus en faisant varier le rapport  $UO_2^{2+} / C_2O_4^{2-}$  et en utilisant divers cations monovalents:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  et  $N_2H_5^+$ .

Cinq environnements différents ont été répertoriés. Suivant le mode de coordination des ions oxalate, il en résulte des structures de dimensionnalité variable: des ions isolés (0D), des chaînes (1D), doubles chaînes (1D) ou des couches (2D) constituées de cycles à six ou dix chaînons. La présence des ions  $UO_2^{2+}$  avec des valences des atomes d'oxygène des ions uranyle pratiquement compensées par la liaison  $U = O$ , exclut quasiment la connexion dans une troisième direction et la formation de composés tridimensionnels (3D). Cette formation nécessiterait la présence d'interactions cation – cation, c'est-à-dire un double rôle de certains atomes d'oxygène qui seraient à la fois uranyle vis à vis d'un uranium et équatorial vis-à-vis d'un autre.

Nous allons décrire rapidement ces différents environnements et les structures obtenues (Tableau 5) en distinguant le cas de l'environnement bipyramidal à base pentagonale de celui de l'environnement bipyramidal à base hexagonale de l'atome d'uranium.

Environnement U	Arrangement structural	Dimensionnalité	Composés	Réf
 <p>(a)</p>	 <p>(a1)</p>	OD	$\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[BAE-2002] [POO-1987] [CHA-2005]
 <p>(b)</p>	 <p>(b1)</p>	1D	$[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[JAY-1972]
 <p>(c)</p>		2D	$M[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Avec $M = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$	[ART-2003] [THU-2007] [GIE-2006]

	(c1)			
<p>(d)</p>	<p>(d1)</p>	OD	$M_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ avec $M=K^+, N_2H_6^+$	[LEG-1976] [GOV-1986]
<p>(e)</p>	<p>(e1)</p>	1D	$(NH_4)_2[(UO_2)(C_2O_4)_2]$	[ALC-1973b]
<p>(f)</p>	<p>(f1)</p>	1D	$(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$	[ALC-1973a]
<p>(g)</p>	<p>(g1)</p>	2D	$K_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ $(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ $(NH_4)(N_2H_5)[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	[JAY-1975] [CHA-2005] [CHA-2005]

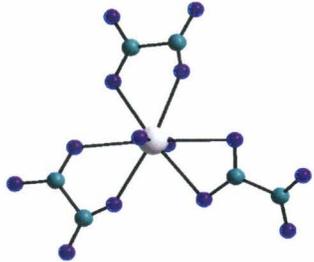
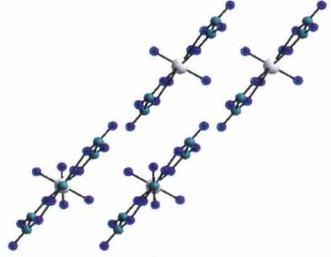
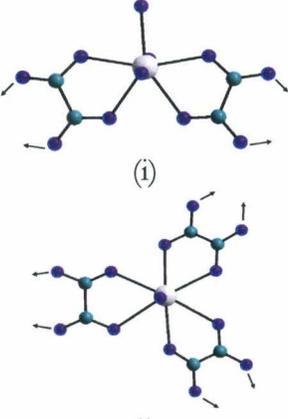
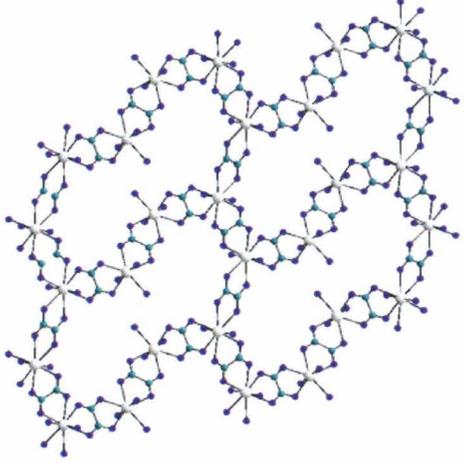
 <p>(h)</p>	 <p>(h1)</p>	0D	$(\text{NH}_4)_4[(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	[ALC-1973c]
 <p>(i)</p> <p>(j)</p>	 <p>(i1)</p>	2D	$\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	[BAE-2003]

Tableau 5: Structure des différents oxalates d'uranyle.

### II.1.1 a Bipyramide à base pentagonale $(\text{UO}_2)\text{O}_5$ ,

Plusieurs cas se présentent:

#### 1) L'ion uranyle est entouré par **deux oxalates et une molécule d'eau**.

##### a) Ions isolés (structure 0D)

Les deux ions oxalate sont bidentates (Tableau.5-a), c'est le cas des composés  $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [BAE-2002],  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$  [POO-1987] et  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [CHA-2005a]. Les anions  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  sont isolés (Tableau. 5-a1), les ions  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{Na}^+$  assurent l'électroneutralité. La cohésion entre les ions est assurée, dans le cas de  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  par des liaisons hydrogène.

##### b) Chaînes (structure 1D)

Les ions oxalate sont bis-bidentates, c'est le cas de  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [JAY-1972], ils relient deux ions uranyle consécutifs. L'enchaînement des ligands oxalate et des ions uranyle aboutit à la formation de chaînes parallèles entre elles (Tableau.5-b1). La structure est monodimensionnelle (1D). Il s'agit du seul oxalate d'uranyle, exempt de cation monovalent, connu jusqu'à présent.

#### 2) L'ion uranyle est entouré par **deux oxalates et un ion hydroxyde**.

Les structures de trois composés  $\text{M}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{M}=\text{NH}_4^+$  [ART-2003],  $\text{Na}^+$  [THU-2007] et  $\text{K}^+$  [GIE-2006a] ont été déterminées, ces composés sont isostructuraux (Tableaux. 5-c et 5-c1). Les ions oxalate sont bis-bidentates et l'enchaînement uranium-oxalate engendre des chaînes infinies identiques à celles décrites ci-dessus pour  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La seule différence est le remplacement de la molécule d'eau par un ion hydroxyde. La présence de celui-ci permet de relier les chaînes entre elles, par ponts hydroxyde pour former une couche (structure 2D). La structure peut aussi être décrite par des cycles à six atomes d'uranium du type  $(\text{U} - \text{Ox} - \text{U} - \text{Ox} - \text{U} - \text{OH})_2$ . Les cations et molécules d'eau sont situés dans les cavités libérées par les cycles.

#### 3) L'ion uranyle est entouré de **trois oxalates dont un est monodentate**.

Suivant le rôle de ces oxalates vis-à-vis de la coordination des atomes d'uranium, différentes structures sont obtenues.

a) Ions isolés (structure 0D)

Les composés  $M_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot nH_2O$  avec  $M=K^+$  [LEG-1976] ou  $N_2H_6^+$  [GOV-1986] possèdent le même squelette constitué d'anions dinucléaires  $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]^{6-}$ , au sein duquel les deux atomes d'uranium sont reliés par un oxalate bis-monodentate. La coordination de l'uranium est complétée par deux oxalates bidentates (Tableaux. 5-d et 5-d1).

b) Chaînes (structure 1D)

Dans  $(NH_4)_2[(UO_2)(C_2O_4)_2]$  [ALC-1973b], (Tableaux 5-e et 5-e1), un ion uranyle est entouré par un oxalate bidentate et deux oxalates bi-monodentates, c'est-à-dire que l'un est bidentate vis-à-vis de l'uranium considéré et monodentate vis-à-vis d'un uranium voisin, pour l'autre c'est l'inverse. Il en résulte des chaînes infinies  $[(UO_2)(C_2O_4)_2]_n^{2n-}$ . Les ions  $NH_4^+$  assurent l'électroneutralité de la structure.

c) Double chaînes (structure 1D)

Dans  $(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$  [ALC-1973a], (Tableaux 5-f environnement de  $UO_2^{2+}$  et 5-f1 structure), les trois ions oxalate jouent des rôles différents mais tous chélatants, bis-bidentate, bis-monodentate et bi-monodentate. L'enchaînement des atomes d'uranium et des oxalates entraîne alors le développement de doubles chaînes. Les ions ammonium entre ces chaînes assurent la neutralité électrique.

*II.1.1.b Bipyramide à base hexagonale  $(UO_2)O_6$ .*

La configuration bipyramide à base hexagonale est plus rare. Dans  $K_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$  [JAY-1975] et  $(NH_4)_{2-x}(N_2H_5)_x[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  avec  $x=0$  ou  $1$  [CHA-2005a], l'ion uranyle est entouré par trois oxalates bis-bidentate pour former un enchaînement bidimensionnel constitué de cycles à six côtés (Tableaux 5-g et g1). Chaque couche possède donc des cavités dans lesquelles sont situés les ions  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $N_2H_5^+$  et les molécules d'eau.

Dans le composé anhydre  $(NH_4)_4[(UO_2)(C_2O_4)_3]$  [ALC-1973c], la base de la bipyramide hexagonale est composée de deux oxalates bidentates et d'un oxalate en position  $\mu$  bidentate, (Tableau 5-h) conduisant à des ions isolés (Tableau 5-h1). Cette structure est composée d'un assemblage de cations ammonium et d'anions de formule  $[UO_2(C_2O_4)_3]^+$ .

### *II.1.1.c Bipyramides à base pentagonale et hexagonale.*

Les deux environnements, bipyramide à base pentagonale (Tableau 5-i) et hexagonale (Tableau.5-j) sont simultanément présents dans  $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [BAE-2003]. Un atome d'uranium présente la même configuration que celle rencontrée dans  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [JAY-1972], c'est-à-dire qu'il est entouré de deux oxalates bis-bidentates et d'une molécule d'eau. La coordination du deuxième atome d'uranium est constituée de six atomes d'oxygène provenant de six oxalates bis bidentates, environnement rencontré dans  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [JAY-1975]. L'enchaînement des atomes d'uranium et des oxalates conduit à une structure présentant des couches formées de cycles à dix côtés (Tableau.5-i1).

Enfin signalons que des études analytiques, thermogravimétriques et spectroscopiques ont permis de mettre en évidence l'hydroxy-oxalate  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [CUR-2002]. La structure de ce composé n'a pas été déterminée.

### II.1.2 Le squarate d'uranyle.

Le seul squarate d'uranium connu est le squarate d'uranyle monohydraté  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  [WIL-1982].

#### *I.1.2.a Structure du squarate d'uranyle $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$ .*

Les différentes expériences, réalisées dans le but de trouver de nouveaux squarates d'uranyle ont permis de montrer que cette phase est stable dans de nombreuses conditions.

Les monocristaux étudiés par Wilson ont été obtenus par diffusion d'une solution d'ions squarate vers une solution de  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ , une période de quatre vingt jours est nécessaire à la croissance de monocristaux de taille convenable. L'utilisation de la méthode hydrothermale nous a permis de réduire la période de croissance des monocristaux à quatre jours. Le mélange constitué de 0,4 mmol d'acide squarique (2mL d'une solution à 0,2M), 0,2 mmol de  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4mL d'une solution à 0.05M) et 4 mL d'eau distillée est porté à 120°C. Le pH varie légèrement de 1,50 avant réaction à 1,27 après réaction. Le chauffage du mélange à 80, 140 et 150°C conduit aux mêmes types de cristaux.

La structure sera décrite rapidement puisque l'essentiel des résultats sont conformes à ceux de Wilson, cependant la qualité des monocristaux préparés et des mesures d'intensité a

permis la localisation des atomes d'hydrogène des molécules d'eau. Le groupe d'espace est identique (Pbcn) et les paramètres de maille déterminés sur monocristal :  $a=5,6914(1)\text{\AA}$ ,  $b=11,3023(3)\text{\AA}$  et  $c=10,5557(2)\text{\AA}$  sont en bon accord avec les paramètres de Wilson :  $a=5,676(1)\text{\AA}$ ,  $b=11,289(2)\text{\AA}$  et  $c=10,536(2)\text{\AA}$ . L'ensemble des paramètres d'affinement est donné en ANNEXE I, tableau 16. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotrope équivalents sont rapportés en ANNEXE I, tableau 17 et les principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) tableau 18.

L'ion uranyle est entouré par 4 ions squarate tetrakismonodentate et une molécule d'eau. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont situés à une distance de  $0,73(5)\text{\AA}$  de l'oxygène et l'angle H-O-H est proche de  $98,9^\circ$ . L'environnement de l'uranium est donc une bipyramide à base pentagonale. La cohésion de cet édifice est renforcée par des liaisons hydrogène du type O(1)—H—O(4) avec une distance O(1) – O(4) =  $2.701(3)\text{\AA}$ .

Chaque ion squarate relie donc quatre ions uranyle différents pour construire un enchaînement uranium- squarate tridimensionnel.

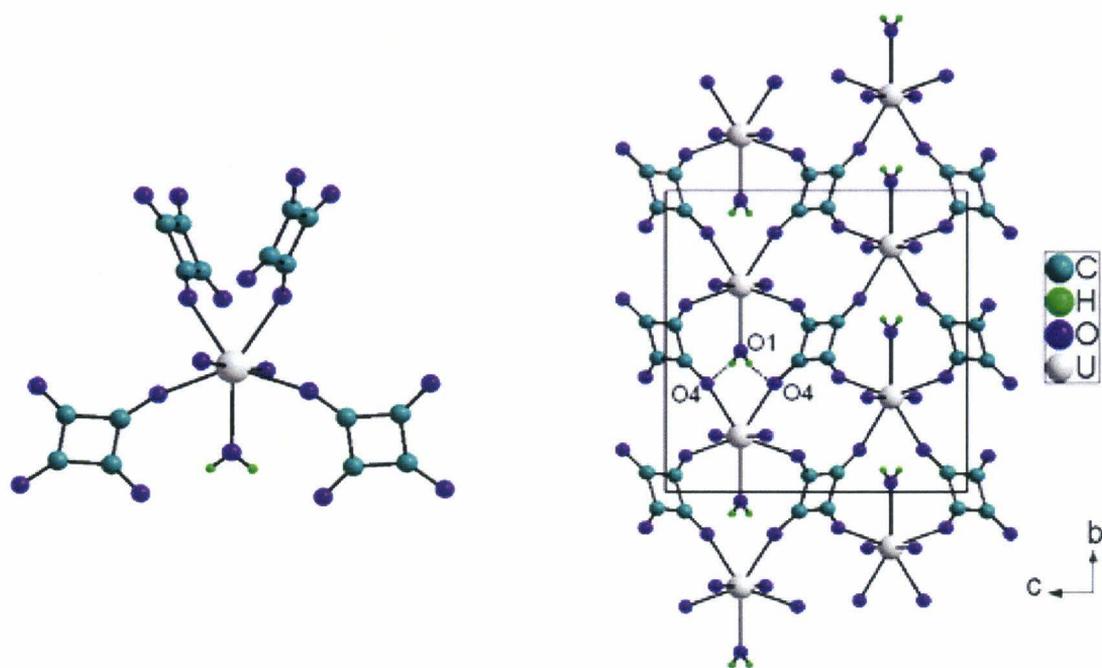


Figure 13. Environnement de l'ion uranyle et projection de la structure du squarate d'uranyle  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  selon l'axe a.

### I.1.2.b Synthèse de la poudre de $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$ .

La synthèse de la poudre du squarate d'uranyle  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  a été réalisée à  $60^\circ\text{C}$  sous agitation pendant une heure. Dans un bécher, 2 mmol de nitrate d'uranyle sont préalablement dissous dans 20 mL d'eau. Puis 2mmol d'acide squarique, provenant d'une solution 0.2M, sont ajoutés goutte à goutte. La poudre obtenue est filtrée, lavée à l'eau distillée et séchée à température ambiante.

L'affinement des paramètres de maille à l'aide de l'option « pattern matching » du programme Fullprof [ROD-2000] donne des valeurs en accord avec celles obtenues à partir du monocristal :  $a=5.6849(1)$ ,  $b=11.2941(2)$ , et  $c=10.5424(2)\text{Å}$  (Tableau 58 en ANNEXE II).

### II.1.2.c Décomposition thermique.

L'analyse couplée A.T.G./A.T.D. est réalisée sous air avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , de la température ambiante à  $600^\circ\text{C}$  (Figure 14).

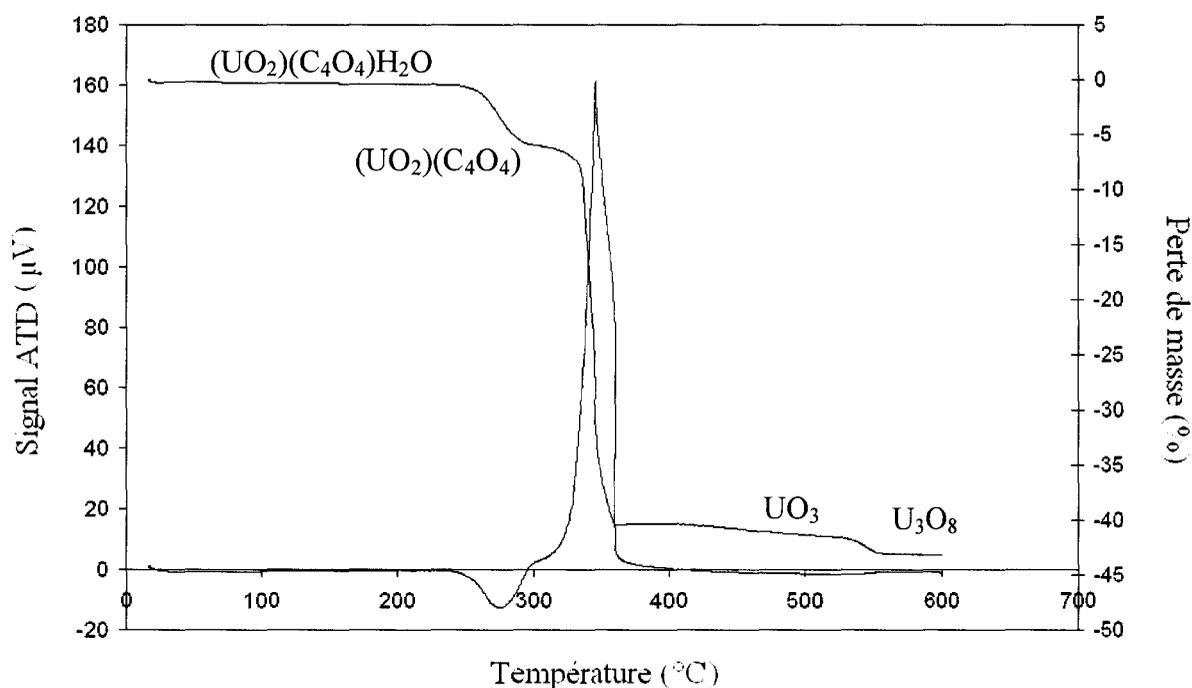


Figure 14. A.T.D. A.T.G. de  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  enregistrée à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air avec un débit de  $0,4\text{L}/\text{h}$ .

La phase  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  est stable jusque  $260^\circ\text{C}$  environ. La perte de masse entre  $260^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  (Tableau 6) correspond au départ de la molécule d'eau ( $21,5\text{g}/\text{mol}$ ). La perte de

masse entre 320 et 370°C correspond à la décomposition des ions squarate pour donner  $\text{UO}_3$ . L'oxyde final à 600°C est  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

	Perte exp (%)	Perte théo (%)
$(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4) + \text{H}_2\text{O}$	4,7	4,5
$(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4) + 5/2\text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_3 + 4\text{CO}_2$	22,5	25,1
$\text{UO}_3 \rightarrow 1/3\text{U}_3\text{O}_8 + 1/6\text{O}_2$	1,9	1,9

Tableau 6. Décomposition thermique du squarate  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

La thermodiffraction X réalisée sous balayage d'air avec un débit de 5L/h (Figure 15) confirme les résultats précédents avec cependant des décalages en température dus aux différences de programmation.

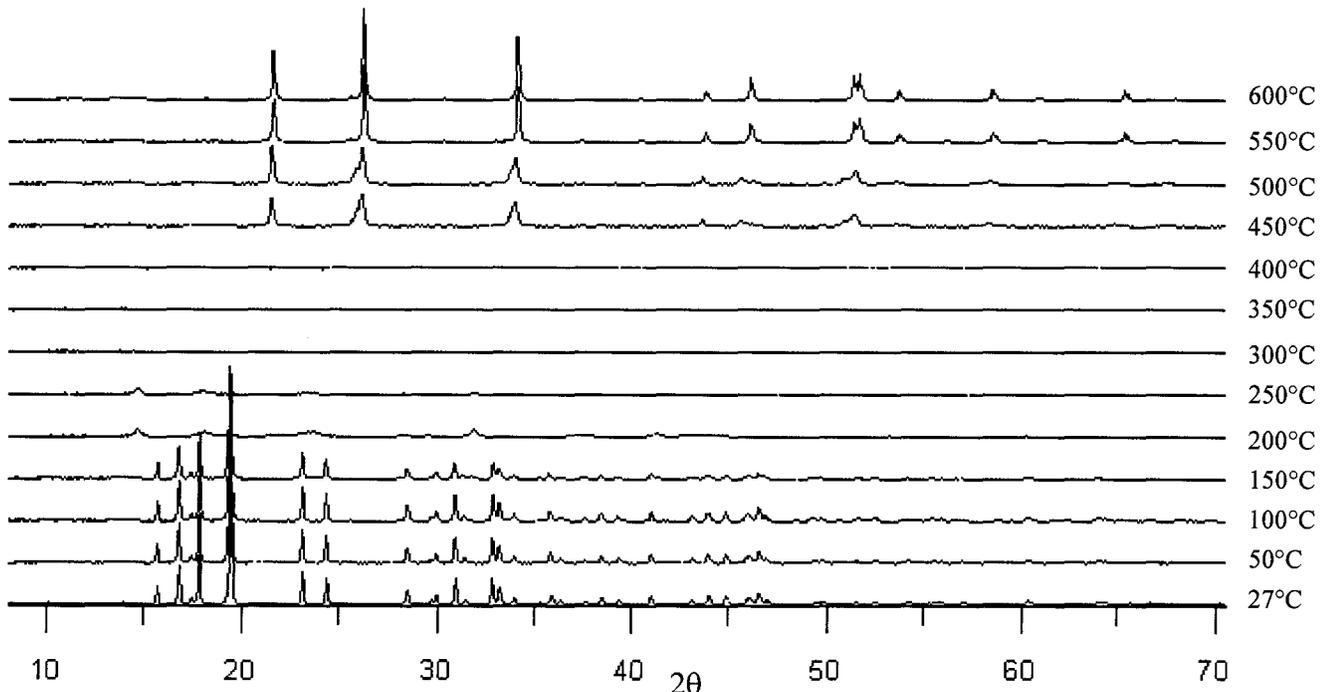


Figure 15. Thermodiffraction de  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  sous air avec un débit de 5L/h.

$(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  est stable jusqu'à 150°C. Entre 200°C et 250°C, la perte de la molécule d'eau participant à la coordination de l'uranium provoque une amorphisation, les quelques pics très faibles observés ne permettent pas d'identifier la phase formée. Entre 300°C et 400°C, la phase est amorphe, cela coïncide avec le départ des carbonates observé sur l'A.T.D.-A.T.G..  $\alpha\text{-UO}_3$  est présent entre 450°C et 500°C et enfin  $\text{U}_3\text{O}_8$  est formé à partir de 550°C. Le squarate  $(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  est très soluble puisque l'on peut en dissoudre environ 27 g par litre de  $\text{HNO}_3$  1M.

## II-2 Les hydroxy-oxalates $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , formes $\alpha$ et $\beta$ , et $\gamma$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### II.2.1 Synthèse des monocristaux.

Trois familles de monocristaux correspondant au même rapport  $\text{UO}_2/\text{C}_2\text{O}_4/\text{OH}$  égal à 2/1/2 ont été isolés lors de synthèses réalisées en conditions hydrothermales. Deux correspondent à la même formule  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et sont notés  $\alpha$  et  $\beta$ . Le troisième se différencie par l'existence d'une molécule d'eau supplémentaire et a pour formule  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nous l'appellerons par la suite forme  $\gamma$  [DUV-2005].

Les réactions de synthèse ont été réalisées dans des autoclaves Parr. Les monocristaux  $\alpha$  et  $\beta$  ont été obtenus à partir d'un mélange de 1 mmol de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 2 mmol d'acide oxalique et 6mL d'eau. Porté à 190°C pendant deux semaines, ce mélange conduit à des monocristaux de la forme  $\alpha$  accompagnés de poudre de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Porté à 150°C pendant une semaine des monocristaux de la forme  $\beta$  sont obtenus; ils sont accompagnés de monocristaux de  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et de poudre de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

L'utilisation de nitrate d'uranyle  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  au lieu d'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  conduit, quel que soit la température de synthèse, à la formation de l'oxalate  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . L'ajout de nitrate de potassium au milieu réactionnel permet la formation d'une nouvelle phase  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Des monocristaux de bonne qualité ont été obtenus en chauffant à 120°C pendant quatre jours, dans une bombe hydrothermale, un mélange constitué de 1 mmol  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2 mmol acide oxalique, 1mmol  $\text{KNO}_3$  et 6 mL eau. Dans les mêmes conditions, en utilisant  $\text{NaNO}_3$  à la place de  $\text{KNO}_3$ , l'oxalate  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est obtenu. Bien que son rôle ne soit pas établi, il semble que la croissance de monocristaux de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  nécessite la présence d'ion potassium.

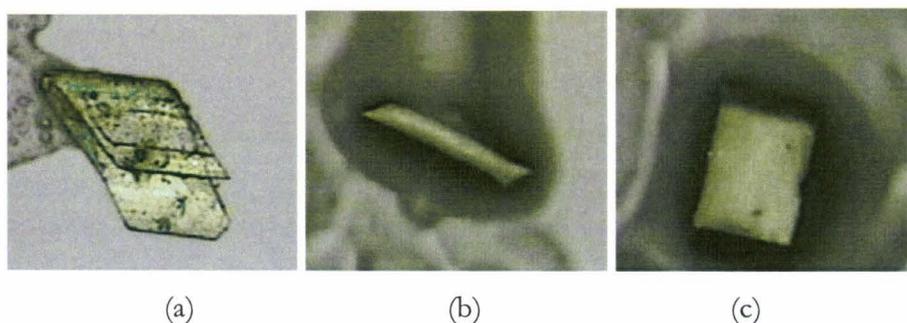


Figure 16. (a)  $\alpha$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (b)  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   
(c)  $\gamma$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La taille des cristaux est, pour les trois composés, proche de 40 microns (Figure 16).

### II.2.2 Détermination des structures des trois hydroxy-oxalates d'uranyle.

Les structures des trois composés ont été déterminées par diffraction X sur monocristal à partir des intensités mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Smart équipé d'un détecteur CCD 1K.

Le composé  $\alpha$  cristallise dans une maille triclinique, la structure a été résolue dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P\bar{1}$ . Les structures de  $\beta$  et  $\gamma$  sont de symétrie monoclinique, elles ont été résolues dans les groupes d'espace  $C2/c$  et  $P2_1/c$  respectivement.

Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont regroupés dans le tableau 19 en ANNEXE I.

### II.2.3 Description des structures des trois hydroxy-oxalates d'uranyle.

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotrope équivalents sont rapportés en ANNEXE I, tableau 20 (composé  $\alpha$ ), tableau 21 (composé  $\beta$ ) et tableau 22 (composé  $\gamma$ ).

Les principales distances inter atomiques sont données ANNEXE I, tableau 23, pour  $\alpha$  et  $\beta$  et tableau 24 pour  $\gamma$ .

Les trois structures sont construites à l'aide de bipyramides à base pentagonale  $UO_7$  partageant des atomes d'oxygène des groupements hydroxyde pour former des entités polymériques inorganiques appelées SBU (Secondary Building Units). Ces dernières, connectées par les ions oxalates, conduisent à des réseaux hybrides inorganiques-organiques à une ou deux dimensions.

Dans chaque structure, l'atome d'uranium est lié à deux atomes d'oxygène à courtes distances pour former l'ion  $UO_2^{2+}$  pratiquement linéaire avec des distances U – O comprises entre 1,758(6) et 1,775(6) Å, longueurs légèrement supérieures à la valeur moyenne de 1,74(4)Å calculée par Burns *et al.* [BUR-1997] à partir de 93 composés contenant l'entité  $UO_7$ .

Chaque ion uranyle est lié, dans le plan équatorial, à cinq atomes d'oxygène, deux appartiennent à un ion oxalate bidentate, deux sont des atomes d'oxygène d'ions hydroxyde et le dernier d'une molécule d'eau pour donner un environnement bipyramide à base pentagonale (Figures 17a et 17b).

Cependant, les positions relatives des atomes d'oxygène des groupements hydroxyde et de la molécule d'eau sont différentes dans les trois structures. Alors que dans le composé  $\beta$  les deux atomes d'oxygène hydroxyde sont situés en position *trans* par rapport à l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (Figure 17b), ils sont en position *cis* dans  $\alpha$  et  $\gamma$  avec une distance moyenne U – Oeq légèrement inférieure: 2,420(4) Å dans  $\beta$ , 2,401(3) dans  $\alpha$  et 2,401(3) et 2,403(3) Å pour U(1) et U(2) respectivement dans  $\gamma$ .

Dans  $\alpha$  les distances U – O(H<sub>2</sub>O) sont comparables aux distances U – O(OH), alors que dans  $\beta$  et  $\gamma$  elles sont supérieures et proches des liaisons U – O(oxalate).

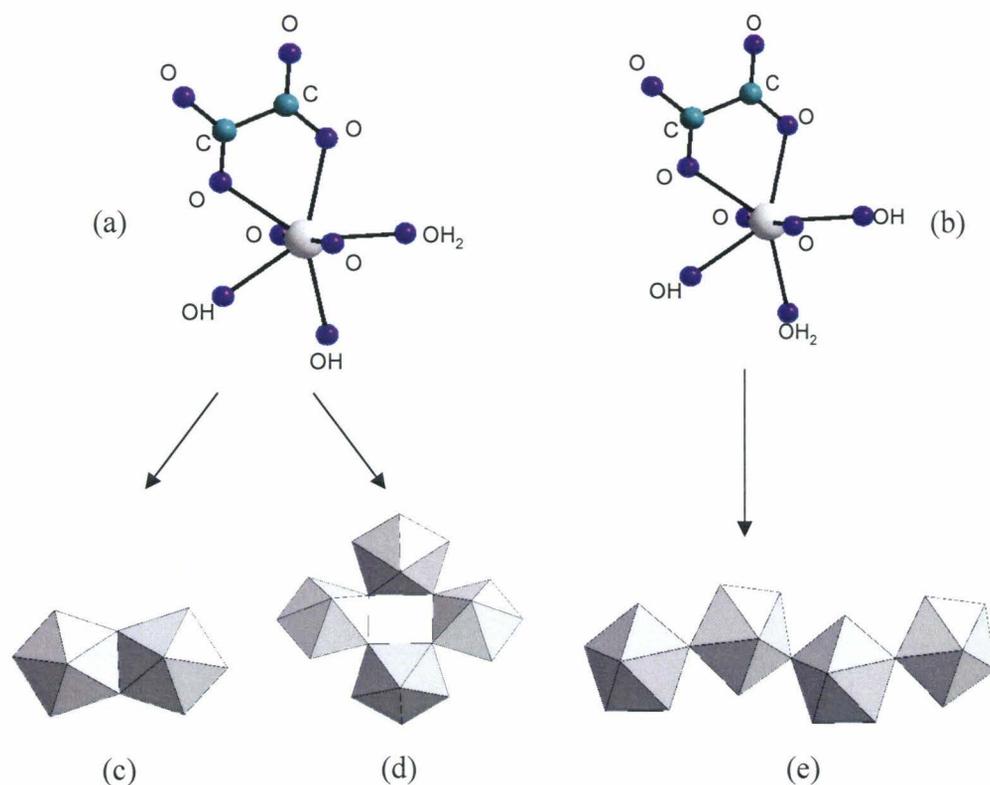


Figure 17. Environnement des ions  $(\text{UO}_2)^{2+}$  dans (a)  $\alpha$  et  $\gamma$  et (b)  $\beta$  et SBU (Secondary Building Unit) formées par mise en commun des atomes d'oxygène des groupements hydroxydes dans (c)  $\alpha$ , (d)  $\gamma$  et (e)  $\beta$ .

Dans  $\alpha$  deux bipyramides  $\text{UO}_7$  sont reliées entre elles par une arête OH – OH pour former une unité dimère  $[\text{U}_2\text{O}_{10}]$  (Figure 17c), qui constitue le SBU. La distance U – U au sein de cette SBU est de 3,906(1)Å. Elle est en accord avec les valeurs observées dans les unités similaires constituées de deux bipyramides à base pentagonale reliées par des ponts OH-OH présentes dans  $[\text{UO}_2(\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$  [ÅBE-1969] (distance U – U = 3,944(5) Å) et  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_4$  [ROS-1977] (distance U – U = 3,887(12) Å). Dans la forme  $\alpha$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , les SBU sont reliées entre elles par les groupements oxalate qui sont bis-bidentates pour former des chaînes

infinies, parallèles entre elles (Figure 18a). La cohésion entre les chaînes neutres est réalisée grâce à des liaisons hydrogène mettant en jeu les atomes d'hydrogène à la fois des ions hydroxyde et des molécules d'eau. Même si les atomes d'hydrogène n'ont pu être localisés, les liaisons hydrogène apparaissent clairement. Elles sont du type O(5)—H-----O(2) avec une distance O(2) – O(5) = 2.921(11)Å et de types O(6)—H-----O(5) et O(6)—H-----O(3) avec des distances O(6) – O(5) = 2.715(13) Å et O(6) – O(3) = 2.812(11) Å et un angle O(5) –O(6) – O(3) = 114.2(4)° (Figure 18a et 18b).

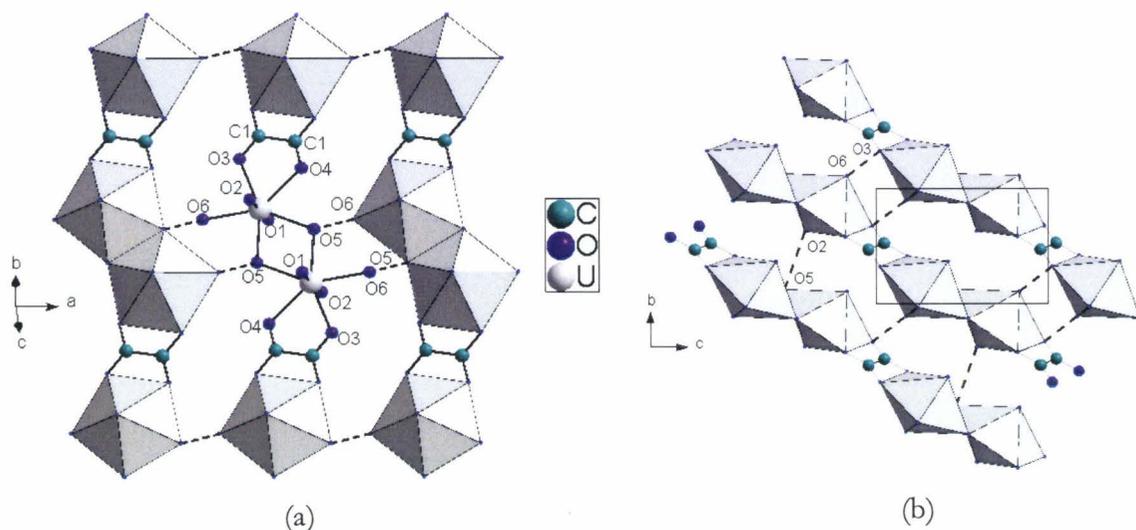


Figure 18. Projection de la structure de  $\alpha$  (a) sur le plan (011) et (b) sur le plan (1 0 0) montrant les liaisons hydrogène.

Dans la forme  $\beta$ , la position *trans* des atomes d'oxygène hydroxyde entraîne une polymérisation par mise en commun des sommets OH pour former des chaînes  $(\text{UO}_6)_x$  parallèles à la direction [010], ces chaînes inorganiques constituent les SBU (Figure 17e).

Ces chaînes sont reliées entre elles par les ions oxalate pour former des feuillets parallèles au plan  $(\bar{1} 0 1)$  (Figure 19a). Ces feuillets sont constitués de cycles à huit chaînons du type  $(\text{U} - \text{U} - \text{U} - \text{Oxalate})_2$ .

La cohésion entre les feuillets neutres est réalisée par un réseau de liaisons hydrogène du type O(5)—H-----O(3) avec une distance O(3) – O(5) = 2,888(14)Å et du type O(6)—H-----O(2) avec une distance O(2) – O(6) = 2,813(20)Å (Figure 19b). Ce schéma de liaisons hydrogène est complété par une liaison interne à la chaîne inorganique SBU, entre O(6) et O(4) du type O(6)—H-----O(4) avec une distance O(4) – O(6) = 2.775(15)Å. L'angle O(2) –O(6) – O(4) vaut 113,71(50)°.

Dans la structure de  $\gamma$ , chaque bipyramide  $UO_7$  partage ses deux sommets OH avec deux autres bipyramides pour constituer une SBU tétramérique  $[U_4O_{24}]$  (Figure 18d). Ces tétramères ont connectés par les ions oxalates pour former des couches parallèles au plan  $(-201)$  (Figure 20a).

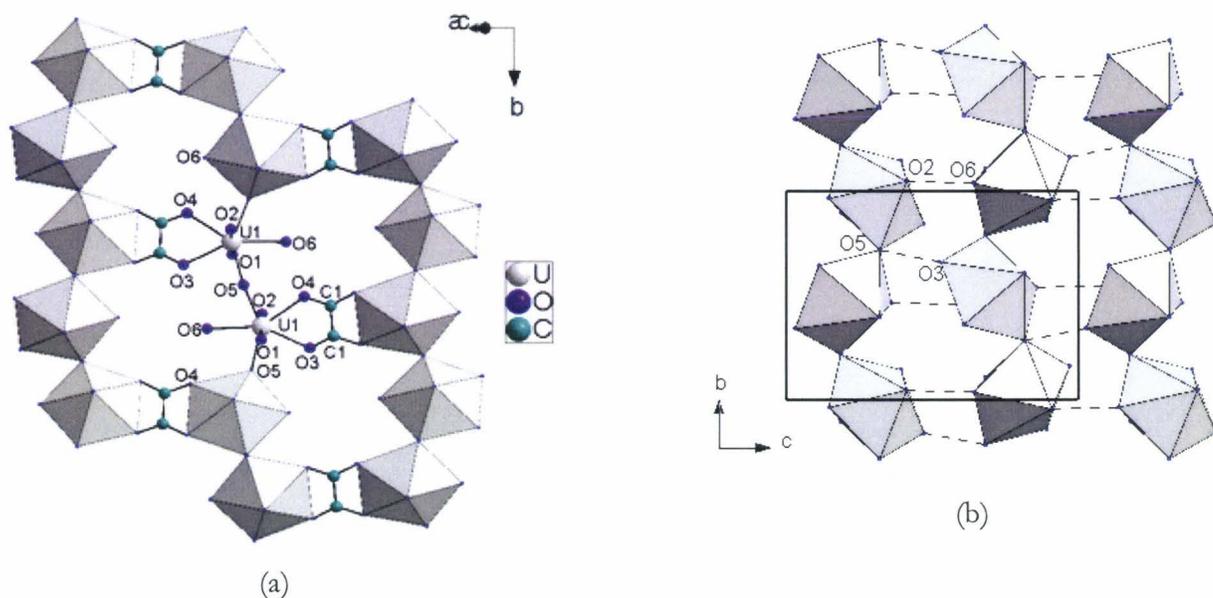


Figure 19. Projection de la structure de  $\beta$ - $[(UO_2)_2(C_2O_4)(OH)_2(H_2O)_2]$  (a) dans le plan  $(\bar{1}01)$  montrant la formation de feuillets constitués de cycles  $(U - U - U - Oxalate)_2$  et (b) dans le plan  $(100)$  montrant les liaisons hydrogène reliant les SBU.

On distingue deux types de cycles au sein de cette structure, des cycles  $[U-OH]_4$  internes aux SBU et des cycles  $[U-OH-U-Ox]_4$ , tous deux centrés sur les centres d'inversion. Dans l'espace créé par ces grands cycles se situent les molécules d'eau non liées aux atomes d'uranium. Ces molécules d'eau sont connectées au réseau bidimensionnel par des liaisons hydrogène de type  $O(7)-H \cdots O(26)$  et  $O(7)-H \cdots O(14)$  avec des distances  $O(7) - O(26) = 2.670(9)\text{\AA}$  et  $O(7) - O(14) = 2.798(9)\text{\AA}$ . L'angle  $O(26) - O(7) - O(14)$  vaut  $131,8(3)^\circ$ .

La cohésion entre les feuillets neutres  $[(UO_2)_2(C_2O_4)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$  est une nouvelle fois assurée par des liaisons hydrogène inter-couches  $O(5)-H \cdots O(12)$  et  $O(5')-H \cdots O(22)$  avec des distances  $O(5) - O(12) = 2.810(8)\text{\AA}$  et  $O(5') - O(22) = 2.791(8)\text{\AA}$  (Figure 20b).

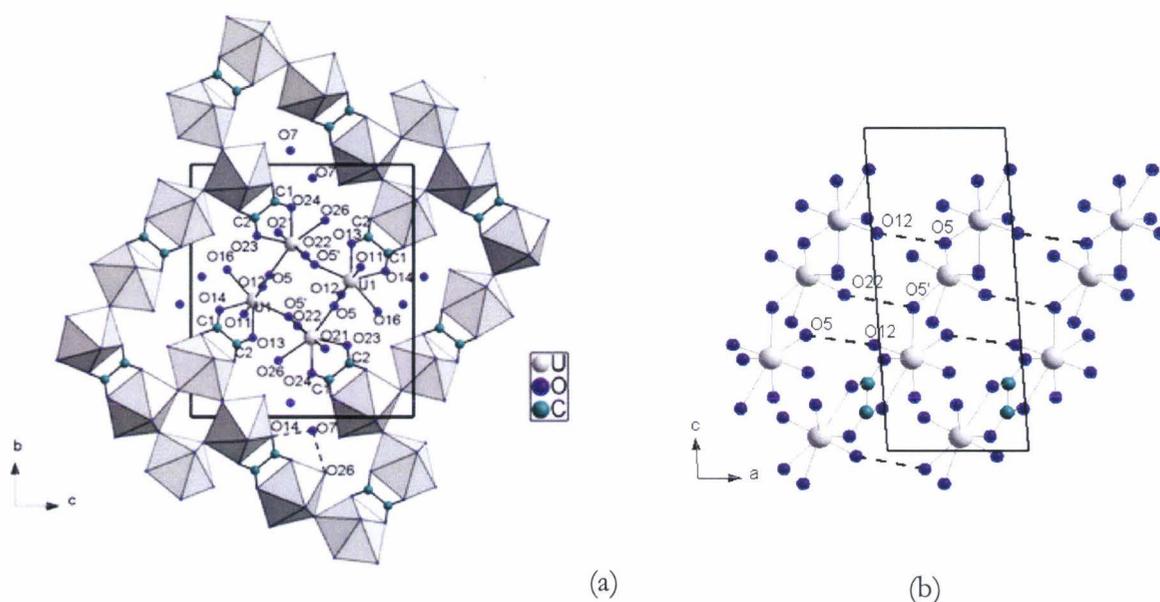


Figure 20. Projection de la structure de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (a) selon l'axe  $a$  montrant l'enchaînement des SBU tétramériques avec les ions oxalates et (b) dans le plan  $(010)$  montrant les connexions entre les couches par des liaisons hydrogène mettant en jeu les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyde.

Ces trois structures peuvent également être décrites à partir d'une même entité structurale constituée de deux polyèdres  $\text{UO}_7$  reliés par un pont oxalate (Figure 21). Dans les trois composés ces unités sont reliées par les atomes d'oxygène des groupements hydroxyde. Dans les formes  $\beta$  et  $\gamma$ , ces blocs sont reliés les uns aux autres par des sommets, alors que dans la forme  $\alpha$ , ils le sont par des arêtes.

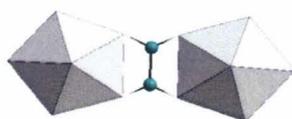


Figure 21. Entité structurale commune aux trois formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , formée de deux bipyramides à base pentagonale  $\text{UO}_7$  reliées par un pont oxalate.

Cette entité structurale est présente dans d'autres oxalates d'uranyle avec une distance intradimère  $\text{U} - \text{U}$  comparable (Tableau 7).

Dans  $[(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [JAY-1972], ces entités sont reliées par des ions oxalate pour donner des chaînes infinies. Ces chaînes se retrouvent dans  $\text{NH}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[ART-2003]. Par contre ces entités sont, dans les trois composés qui viennent d'être décrits, reliées entre elles par des ponts OH pour former des structures bi-dimensionnelles.

Composé	Distance U – U (Å)	Référence
$\alpha$ -[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	6,3304(17)	Cette étude
$\beta$ -[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	6,4248(14)	Cette étude
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	6,4066(9)	Cette étude
[(UO <sub>2</sub> )(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).3H <sub>2</sub> O	6,293(9)-6,313(8)	[JAY-1972]
NH <sub>4</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)].2H <sub>2</sub> O	6,076(72)-6,107(59)	[ART-2003]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	6,365(23)	[ALC-1973c]
K <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].4H <sub>2</sub> O	6,190(5)-6,552(5)	[JAY-1975]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	6,473(2) 6,483(9)	[CHA-2005a]
(NH <sub>4</sub> )(N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	6,515(17)-6,442(2) pour U(1) 6,510(17)-6,452(2) pour U(2)	[CHA-2005a]

Tableau 7. Les différents oxalates d'uranyle contenant une unité structurale constituée de deux bipyramides reliées par un ion oxalate et distances U – U intra unité.

Les résultats concernant le composé  $\alpha$  [DUV-2005] ont été confirmés par une publication ultérieure de Giesting *et al.* [GIE-2006b].

#### II.2.4 Synthèse de la poudre de $\gamma$ -[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O.

Seule la phase  $\gamma$  a pu être préparée pure sous forme de poudre, par la méthode hydrothermale, en utilisant les réactifs dans les proportions stoechiométriques. Cependant l'instabilité de cette phase ayant empêché une étude complète, seul un diagramme de diffraction X a pu être réalisé sur une très courte durée en utilisant un diffractomètre Huber. En effet, la poudre se transforme, au bout de quelques heures en UO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. Les paramètres de maille affinés sont regroupés dans le tableau 59, ANNEXE II.

### II.3 L'hydroxy-squarate d'uranyle : $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

#### II.3.1 Synthèse.

Dans le but de synthétiser des squarates mixtes  $\text{U}^{6+} / \text{Ln}^{3+}$ , un mélange de 0.3 mmol de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 0.5 mmol d'acide squarique, 0.7 mmol de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et 10mL d'eau distillée a été porté à  $120^\circ\text{C}$  pendant quatre jours dans une bombe de type Parr. Après filtrage, lavage et séchage, le solide obtenu est constitué de cristaux oranges d'hydroxy-oxalate  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , de quelques cristaux de  $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et de poudre de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Le pH évolue de 1,69 avant chauffage à 4,19 à la fin du temps de réaction.

La même expérience réalisée sans nitrate de gadolinium ne permet pas d'obtenir l'hydroxy-squarate. En effet, dans ces conditions la poudre en fin d'expérience est constituée de squarate d'uranyle  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et d' $\text{U}_3\text{O}_8$ . Durant cette expérience, le pH reste pratiquement constant, il diminue de 3,54 avant chauffage à 3,33 après.

Il faut remarquer que le squarate isolé correspond à la même composition que les oxalates  $\alpha$  et  $\beta$  présentés dans le paragraphe II-3.

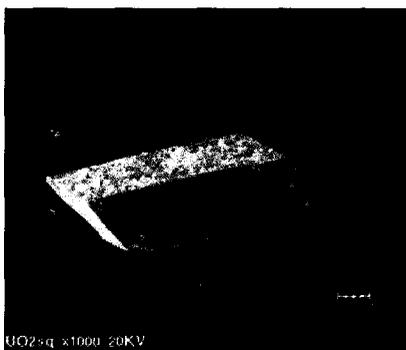


Figure 22. Image M.E.B. d'un cristal de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

#### II.3.2 Détermination de la structure.

La structure de ce composé a été déterminée à partir de mesures réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker X8.

Il cristallise dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{C}2/\text{c}$ . Les paramètres de maille sont très proches de ceux de la phase  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Nous reviendrons sur ce point lors de la description structurale.

Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont regroupés dans le tableau 25, ANNEXE I.

### II.3.3 Description de la structure.

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotrope équivalents sont reportés en ANNEXE I, tableau 26 et les principales distances inter atomiques, tableau 27.

Une nouvelle fois l'atome d'uranium possède un environnement bipyramidal à base pentagonale. L'environnement équatorial de  $\text{UO}_2^{2+}$  est constitué de deux atomes d'oxygène appartenant à des groupements squarate, deux à des ions hydroxyde et un à une molécule d'eau (Figure 23a). Cependant la position relative des différents atomes d'oxygène équatoriaux est différente que dans le cas des oxalates décrits précédemment; en effet, les atomes d'oxygène des ions squarate sont en position *trans* par rapport à un ion hydroxyde. La position relative des deux ions hydroxyde permet, par mise en commun de ceux-ci, la formation de chaînes infinies se développant dans la direction [010] (Figure 23b).

Ces chaînes sont identiques à celle rencontrées dans la forme  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , ce qui explique la valeur proche du paramètre de maille selon l'axe des chaînes (axe b) pour les deux composés. La valeur déterminée dans le cas du squarate est légèrement supérieure et traduit l'augmentation de l'angle U – OH – U de  $136,1(4)^\circ$ , dans le cas de l'oxalate, à  $140,2(2)^\circ$  pour le squarate (en conséquence la distance U – U entre deux polyèdres  $\text{UO}_7$  consécutifs augmente également de  $4,315(1)$  à  $4,3697(3)\text{\AA}$ )

Les chaînes sont reliées entre elles par les groupements squarate pour former des couches parallèles au plan  $(\bar{1}01)$  (Figure 25). Les ions squarate sont tetrakismonodentate puisqu'ils relient quatre atomes d'uranium.

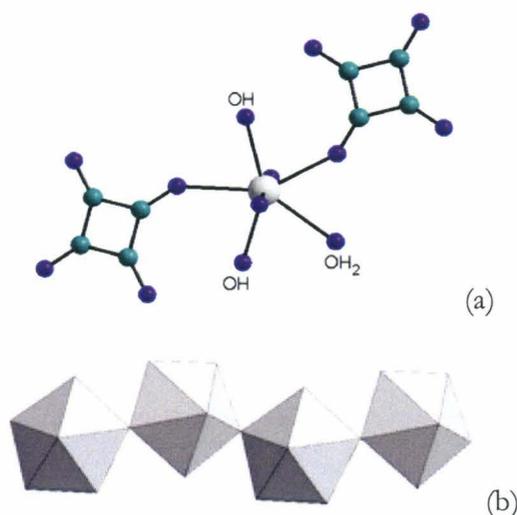


Figure 23. (a) Environnement de  $\text{UO}_2^{2+}$  dans  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (b) SBU constituée d'une chaîne de bipyramides à base pentagonale.

L'empilement des couches est semblable à celui observé dans  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Figure 24) ce qui explique la proximité des paramètres de maille.

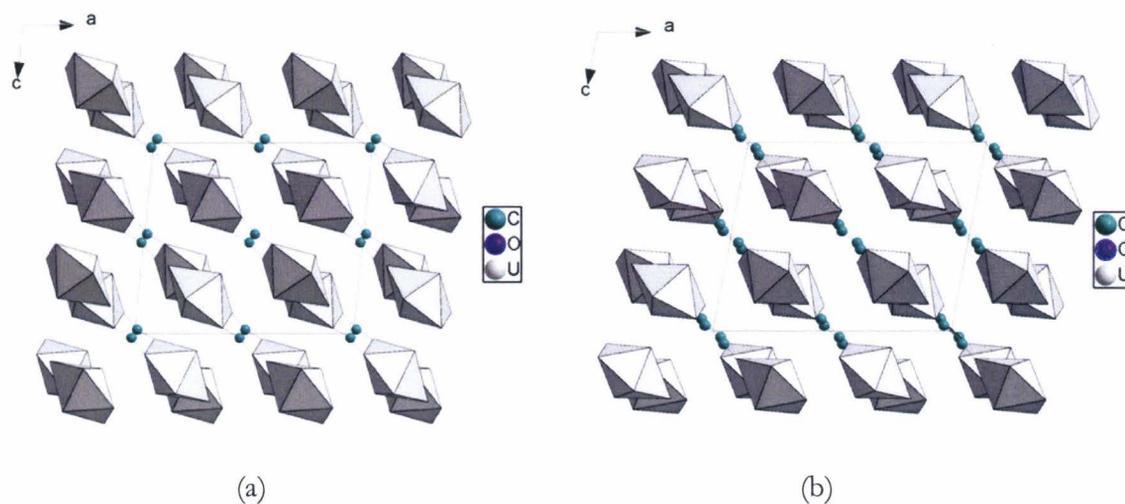


Figure 24. Comparaison de l'empilement des couches uranium-oxalate et uranium-squarate dans (a)  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  et (b)  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

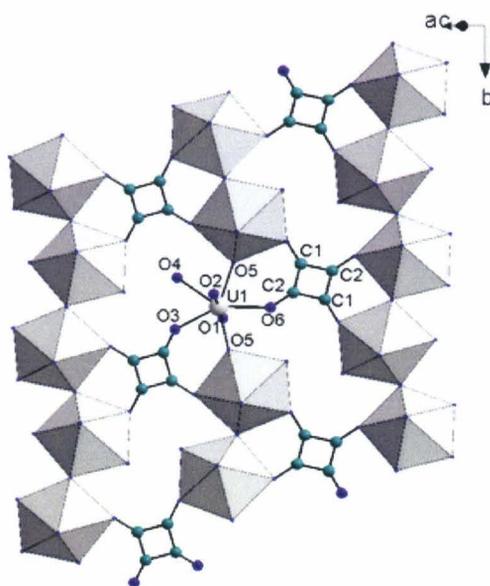


Figure 25. Projection d'une couche de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  dans le plan  $(\bar{1}01)$ .

La distance entre les couches uranium-squarate (4,48 Å) est proche de la distance entre les couches uranium-oxalate dans  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (4,27 Å).

Les couches sont reliées par des liaisons hydrogène (Figure 26) mettant en jeu l'ion hydroxyde du type  $\text{O}(5)\text{—H}\cdots\text{O}(2)$  avec une distance  $\text{O}(5) - \text{O}(2) = 2,811(4)\text{Å}$  et la

molécule d'eau  $O(4)H_2$  du type  $O(4)-H\cdots O(3)$  et  $O(4)-H\cdots O(4')$  ( $O(4')$  appartient à la couche suivante), avec des distances  $O(4) - O(3) = 3,080(6)\text{\AA}$  et  $O(4) - O(4') = 2,916(7)\text{\AA}$ . L'angle  $O(3) - O(4) - O(4')$  vaut  $106,49(16)^\circ$ .

Cette structure peut aussi être décrite à l'aide d'une unité constituée de quatre bipyramides reliées par un ion squarate. Les différentes unités sont reliées les unes aux autres par les ponts hydroxyde.

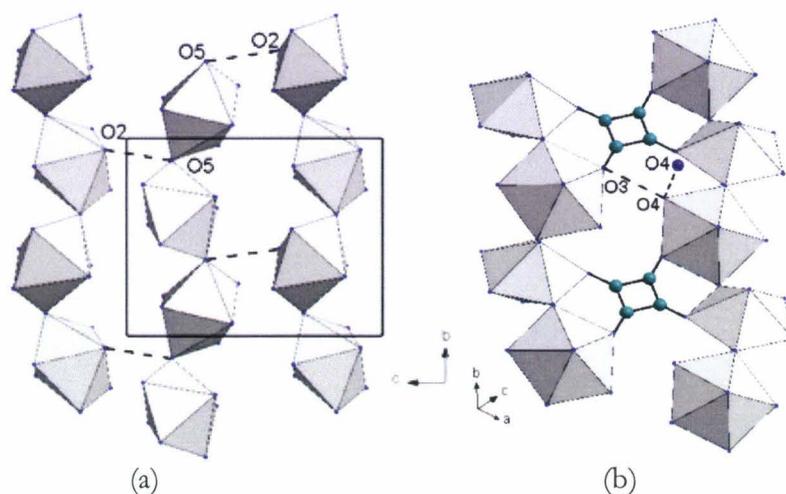


Figure 26. Liaisons hydrogène faisant intervenir les ions  $OH^-$  (a) et les molécules d'eau  $H_2O$  (b) dans  $[(UO_2)_2(C_4O_4)(OH)_2(H_2O)_2]$

De nombreux essais ont été réalisés afin d'obtenir la phase pulvérulente, à pression normale et en conditions hydrothermales, à différentes températures. Quelles que soient les conditions, le squarate  $UO_2C_4O_4 \cdot H_2O$  est systématiquement obtenu.

#### II.4 L'hydroxy-oxalato-squarate : $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)] \cdot H_2O$ .

La relative similitude entre les formes  $\beta$  de l'hydroxy-oxalate et l'hydroxy-squarate précédent, tout au moins la même formule chimique et l'existence de chaînes uranyle-hydroxyde identiques nous ont incité à envisager la synthèse de composés contenant simultanément les groupements oxalate et squarate. Parmi les différents essais réalisés un hydroxy-oxalato-squarate d'uranyle et de potassium  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)] \cdot H_2O$  a été isolé.

##### II.4.1 Synthèse de monocristaux.

La croissance cristalline est réalisée en utilisant une bombe hydrothermale à  $180^\circ C$  pendant huit jours. Le mélange introduit dans le réacteur en téflon est composé de 0.1 mmol de

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2mL d'une solution à 0.05M), 0.1 mmol de  $\text{KNO}_3$  (0.0184g) et 0.2 mmol d'acide squarique (1 mL d'une solution à 0.2M). Des monocristaux orange de petite taille sont obtenus après filtration. Le pH augmente de 1,81 avant chauffage à 2,73 en fin d'expérience.



Figure 27. Image M.E.B. d'un monocristal de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### II.4.2 Détermination de la structure.

La structure de ce composé a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre Bruker X8. Il cristallise dans une maille monoclinique, dans le groupe d'espace est  $\text{P}2_1/\text{n}$ . Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont regroupés dans le tableau 28, ANNEXE I.

#### II.4.3 Description de la structure.

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotrope équivalent sont rapportés en ANNEXE I, tableau 29 et les principales distances inter atomiques, tableau 30.

L'ion uranyle, pratiquement linéaire,  $\text{O}1 - \text{U} - \text{O}2 = 178,5(4)^\circ$ , est entouré par deux atomes d'oxygène provenant d'un ion oxalate bidentate, deux atomes d'oxygène provenant de deux ions squarate tetrakismonodentate et d'un ion hydroxyde.

Cet ion hydroxyde est pontant entre deux atomes d'uranium pour donner une entité dimère  $\text{U}_2\text{O}_{13}$  (SBU) constituée de deux pyramides  $\text{UO}_7$  reliées par un sommet. Ces entités sont reliées par des oxalates bis-bidentates pour former des chaînes infinies se développant parallèlement à l'axe c, ces chaînes sont pratiquement linéaires puisque l'angle entre trois atomes d'uranium consécutifs est de  $176,71(1)^\circ$ .

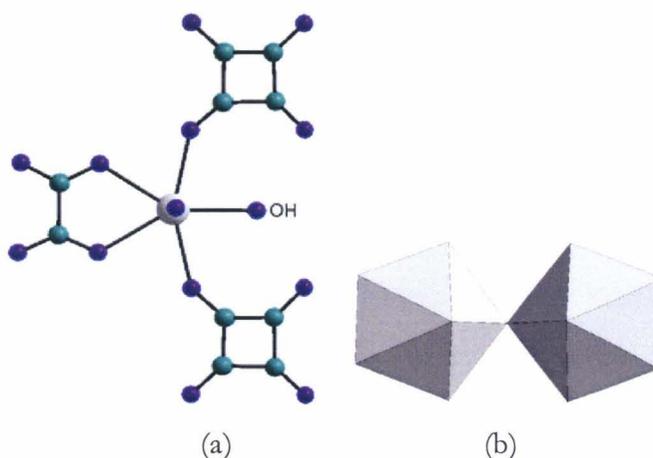


Figure 28. Environnement de l'ion uranyle (a) et SBU (b) dans  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)](H_2O)$ .

Ces chaînes sont ensuite reliées par les groupements squarate pour former des couches parallèles au plan (100) (Figure 29a). Ces dernières s'empilent dans la direction [100] et sont décalées les unes par rapport aux autres comme le montre la figure 29b. Ces couches anioniques sont constituées de cycles  $[U-Ox-U-Sq]_2$ , les atomes de potassium et molécules d'eau sont situés à l'intérieur de ces cycles. Alors que l'atome de potassium est situé dans la couche, l'atome d'oxygène de la molécule d'eau est déplacé vers l'espace intercouche pour permettre la formation de liaisons hydrogène. La cohésion de la structure est assurée à la fois par les ions  $K^+$  et les liaisons hydrogène. En effet, l'atome de potassium est en coordination 8, le polyèdre de coordination du potassium est formé de quatre atomes d'oxygène d'ions squarate et oxalate appartenant à la même couche, d'un atome d'oxygène de molécule d'eau et de trois atomes d'oxygène d'ions uranyle de deux couches adjacentes (Fig. 30a). D'autre part, une molécule d'eau participe à trois liaisons hydrogène du type  $O(5)-H\cdots O(14)$ ,  $O(14)-H\cdots O(11)$  et  $O(14)-H\cdots O(9)$  avec des distances  $O(5) - O(14) = 2,671(12) \text{ \AA}$ ,  $O(14) - O(11) = 2,778(12) \text{ \AA}$  et  $O(14) - O(9) = 2,956(14) \text{ \AA}$  et un angle  $O(11) - O(14) - O(9)$  de  $117,9(4)^\circ$  (Fig. 30b).

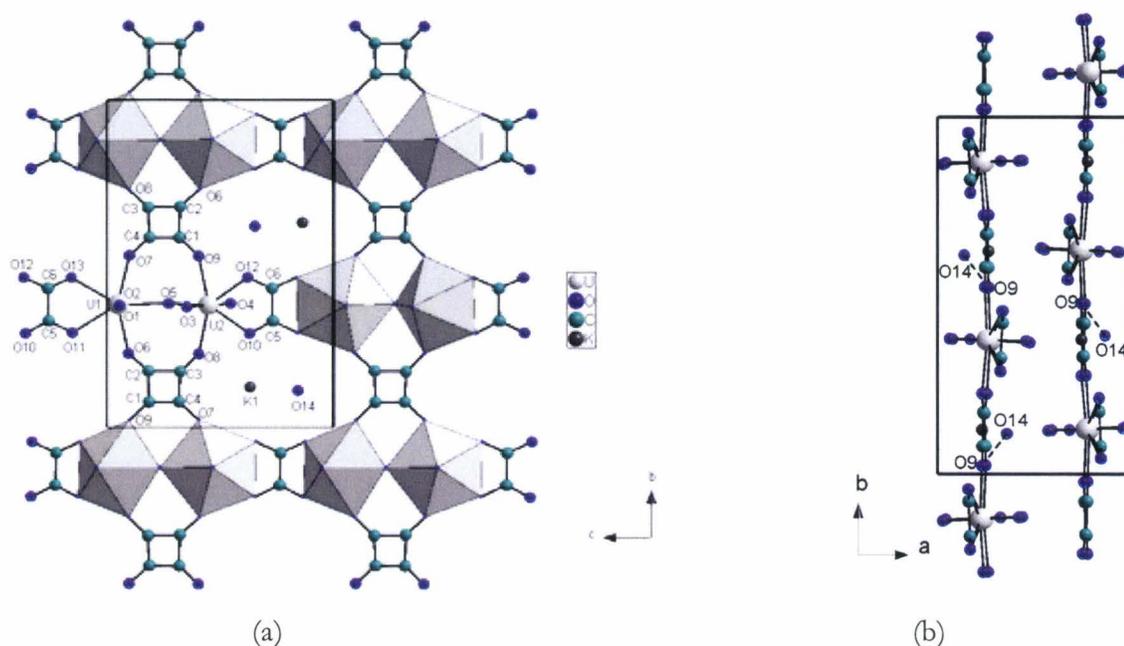


Figure 29. Projection de la structure de  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)](H_2O)$  (a) dans le plan (100) montrant la couche formée par les SBU connectées par les ions squarate et oxalate et (b) selon la direction [001] mettant en évidence la succession des couches.

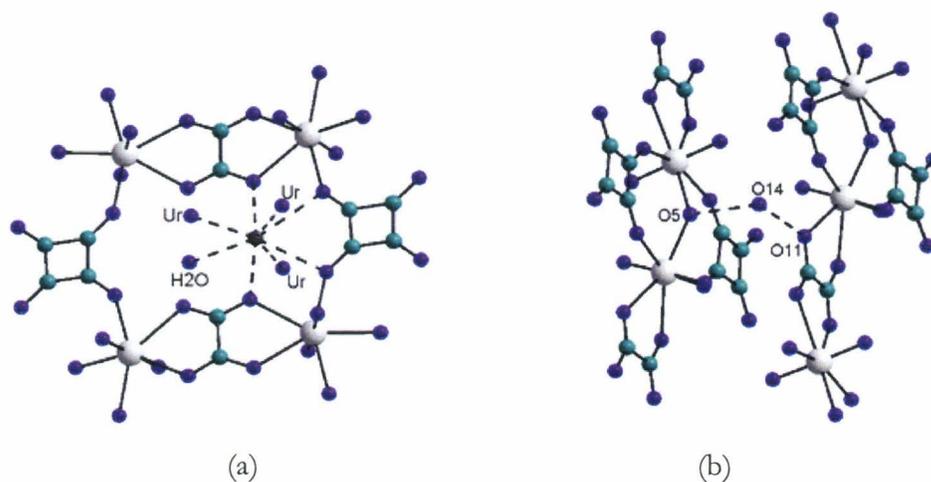


Figure 30. (a) Environnement des atomes de potassium et (b) Liaisons hydrogène dans  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)](H_2O)$ .

#### II.4.4 Synthèse de la poudre.

Ce composé a pu être préparé pur sous forme de poudre dans les conditions suivantes: à 4mmol de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (solution 0.05M) sont ajoutés 4 mmol d'oxalate de potassium. Après homogénéisation, 4mmol d'acide squarique (solution 0.2M) sont ajoutés, puis la solution est acidifiée avec 2mmol de  $HNO_3$  (pH après ajout = 0.56). La précipitation à partir de la solution

maintenue à 60°C commence après trente minutes environ. Après un maintien de deux heures à 60°C la poudre orange est filtrée, lavée à l'eau distillée et séchée à température ambiante. Une poudre micronique est obtenue comme le montre la photo M.E.B. (Figure 31).

Des essais de synthèse de composés analogues en remplaçant l'oxalate de potassium par de l'oxalate de sodium ou de l'oxalate d'ammonium ont échoués, dans ces cas l'oxalate  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est systématiquement obtenu.

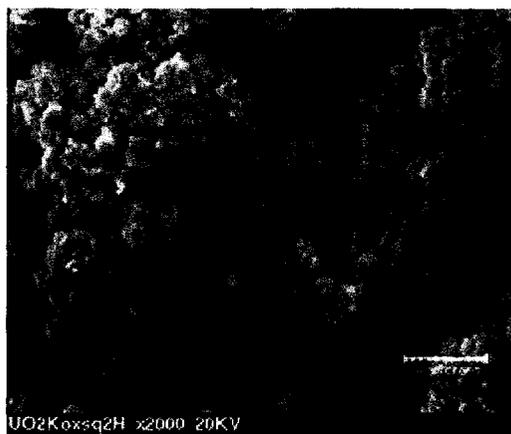


Figure 31. Image M.E.B. de la poudre de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})$ .

L'affinement des paramètres de maille réalisé en utilisant l'option « pattern matching » du programme Fullprof [ROD-2000] conduit aux valeurs  $a=8,8371(2)\text{Å}$ ,  $b=15,6576(4)\text{Å}$ ,  $c=10,5536(2)\text{Å}$  et  $\beta=105,571(2)^\circ$  (Tableau 60 en ANNEXE II).

#### II.4.5 Décomposition thermique.

La décomposition thermique de la poudre de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été suivie par analyse thermogravimétrique réalisée, à l'air, de la température ambiante à 700°C, en utilisant une vitesse de chauffage de 5°C/min (Figure 32) et par thermodiffraction X réalisée sous air reconstitué avec un débit de 5L/h, un diagramme de diffraction X étant enregistré tous les 50°C (Figure 33).

Le composé est stable jusque environ 150°C, température à laquelle commence la perte de la molécule d'eau (perte expérimentale 2,2%, perte théorique 2,3%). La forme anhydre correspond aux diagrammes de diffraction X enregistrés à 200 et 250°C.

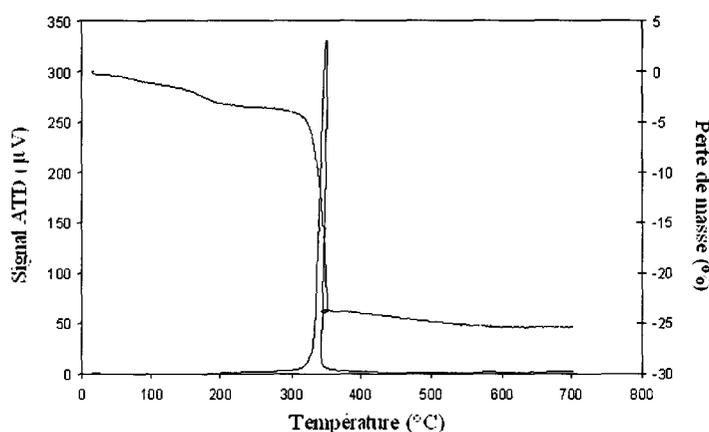


Figure 32. A.T.D.-A.T.G. de  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)].H_2O$  sous air à  $5^\circ C/min$  avec un débit de  $0,4L/h$ .

La décomposition de l'espèce anhydre s'effectue en une seule étape vers  $350^\circ C$  avec un départ des molécules d'eau correspondant à la condensation des groupements hydroxyde simultanément avec la décomposition des ions oxalate et squarate (perte expérimentale  $21,6\%$ , perte théorique  $17,8\%$ ). Cette décomposition se traduit par une amorphisation du matériau qui recristallise vers  $550^\circ C$  pour former l'oxyde  $K_2U_4O_{13}$ , la formation de celui-ci est confirmée par l'analyse du résidu de l'A.T.G. par diffraction des rayons X.

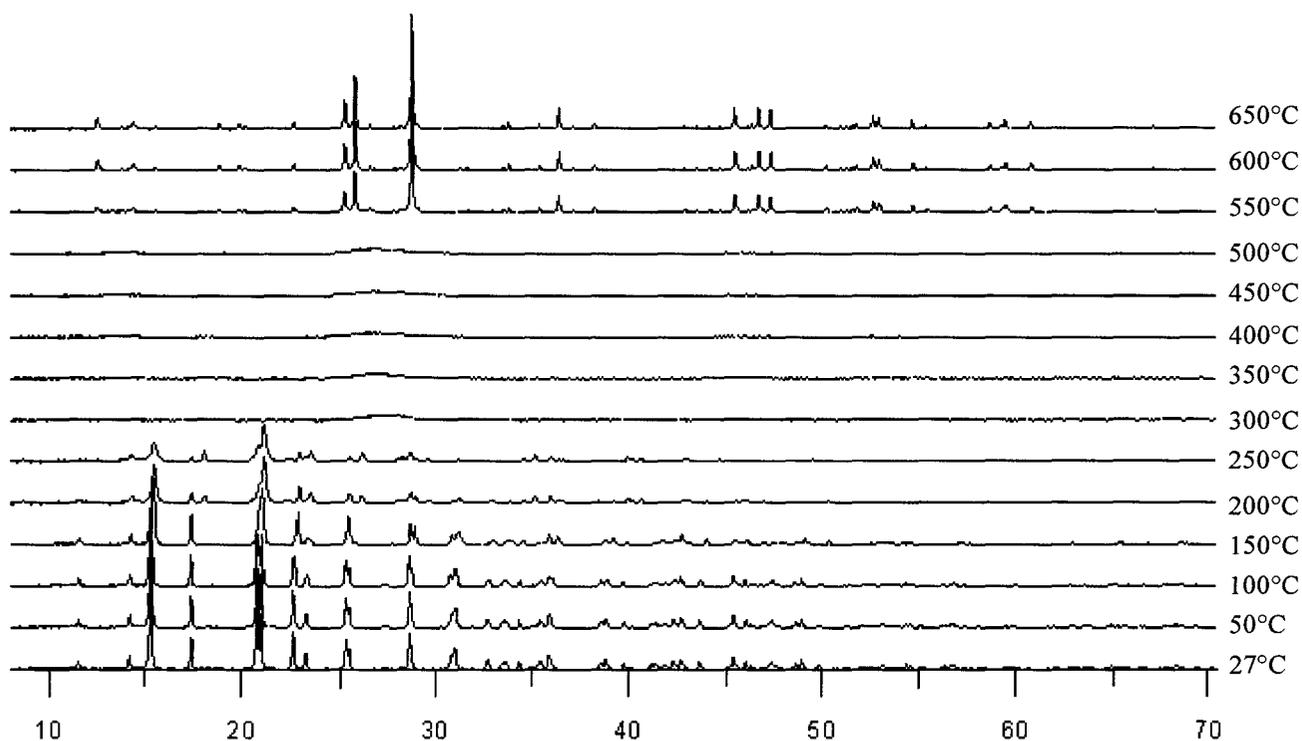
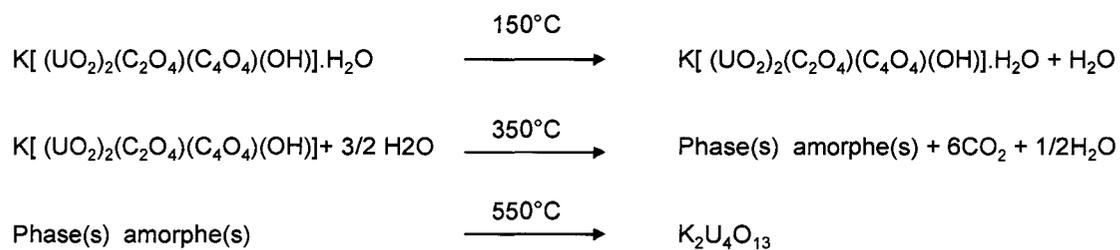


Figure 33. Thermodiffraction X de  $[K(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)].H_2O$  réalisé sous air avec un débit de  $5L/h$ .

Le schéma suivant de décomposition peut donc être proposé:



## II.5 Environnements de l'uranium et unités structurales dans les hydroxy-oxalates et squarates d'uranyle.

Tous les composés mis en évidence contiennent des groupements hydroxydes. Le positionnement de ce dernier est important puisqu'il conditionne la présence de ponts et donc la formation d'entités inorganiques (SBU) différentes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 34.

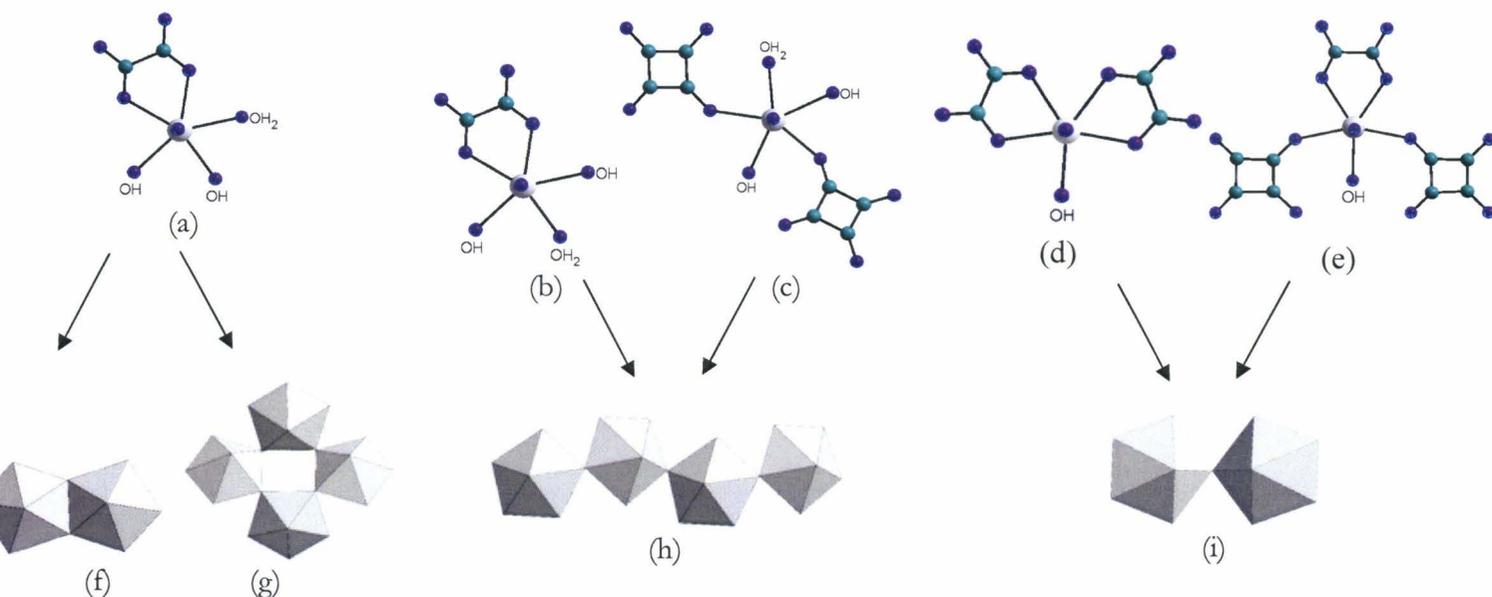


Figure 34. Environnements de l'uranium et SBU dans les hydroxy-oxalates et squarates d'uranyle.

On dénombre trois possibilités lorsque l'environnement de l'ion uranyle est constitué de deux groupements hydroxydes, une molécule d'eau et deux oxygènes provenant soit d'un groupement oxalate soit de deux groupements squarate. L'environnement de l'uranium est identique dans  $\alpha$ -( $\text{UO}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_2\text{O}_4$ )( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> et  $\gamma$  -[( $\text{UO}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_2\text{O}_4$ )( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>]. $\text{H}_2\text{O}$  (Figure 34a). Cependant les SBU sont différentes. En effet, les deux ions hydroxydes sont en position *cis* et peuvent, soit créer un pont OH – OH entre deux polyèdres  $\text{UO}_7$  pour constituer un dimère dans  $\alpha$  (Figure 34f), soit être mis en commun avec deux polyèdres  $\text{UO}_7$  différents pour former un tétramère dans  $\gamma$  (Figure 34g). Lorsque les groupements hydroxyde sont en position *trans* (Figure 34b et 34c), ils pontent deux polyèdres situés de part et d'autre d'un atome donné pour former des chaînes infinies constituées de bipyramides reliées par des sommets (Figure 34h). C'est le cas de  $\beta$ -( $\text{UO}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_2\text{O}_4$ )( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> et [( $\text{UO}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_4\text{O}_4$ )( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>].

Dans le cas où l'environnement de l'ion uranyle comporte un seul groupement hydroxyde, celui-ci est mis en commun entre deux polyèdres  $\text{UO}_7$  pour former un dimère  $\text{U}_2\text{O}_{13}$  (Figure 34i). C'est le cas des oxalates  $\text{M}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  avec  $\text{M} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  ([ART-2003],

[THU-2007], [GIE-2006]) où la coordination équatoriale de l'ion uranyle est complétée par quatre atomes d'oxygène appartenant à deux groupements oxalate (Figure 34d), et de l'oxalato-squarate  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)].H_2O$  où la coordination est complétée par deux atomes d'oxygène d'un groupement oxalate et deux atomes d'oxygène de deux groupements squarate (Figure 34e). Les distances U – U au sein de cette SBU sont comparables puisqu'elle sont de 4,3631(11) Å, 4,2791(4)Å et 4,353(2) pour  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  et  $K^+$  respectivement dans les composés  $M[(UO_2)_2(C_2O_4)_2(OH)(H_2O)_2]$  ([ART-2003], [THU-2007], [GIE-2006]) et de 4,2711(7)Å dans  $K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)].H_2O$ .

Les calculs des sommes de valences de liaison (Tableau 8) pour ces différents composés sont en accord avec l'environnement bipyramide à base pentagonale de l'uranium au degré d'oxydation 6.

Composé	Somme des valences de liaison pour U
$\alpha-(UO_2)_2(C_2O_4)(H_2O)_2(OH)_2$	5,96
$\beta-(UO_2)_2(C_2O_4)(H_2O)_2(OH)_2$	5,91
$[(UO_2)_2(C_2O_4)(H_2O)_2(OH)_2].H_2O$	5,95 pour U1 et U2
$[(UO_2)_2(C_4O_4)(OH)_2(H_2O)_2]$	5,94
$K[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)].H_2O$	6,04 et 5,95 pour U1 et U2

Tableau 8. Valeur des sommes de valence de liaison pour les différents composés de l'ion uranyle étudiés.

Une caractéristique commune à l'ensemble des composés oxalate étudiés est la présence d'une unité constituée de deux bipyramides à base pentagonale  $UO_7$  connectées par un ion oxalate bis-bidentate, cette entité est retrouvée dans l'oxalato-squarate avec une distance U – U 6,273(1) Å de comparable aux valeurs précédemment répertoriées (Tableau 7). Les entités sont cette fois reliées entre elles par des ponts hydroxyde et des ions squarate.

---

**CHAPITRE III : COMPOSES CONTENANT  
UN ATOME METALLIQUE AU DEGRE  
D'OXYDATION IV**

---

## Chapitre III : Composés contenant un atome métallique au degré d'oxydation IV.

### III.1 Bibliographie.

Les structures des oxalates d'actinides (IV) ont été peu étudiées. Cela est sans doute lié au fait que l'uranium, à l'oxydation, notamment en milieu nitrique, passe au degré VI et, pour les autres, à la difficulté de les manipuler sans équipements spéciaux.

Les différents environnements et structures de la bibliographie sont répertoriés dans la figure 35. Les cations monovalents et molécules d'eau non liées au squelette de la structure sont, pour des raisons de clarté, volontairement omis. Nous allons décrire rapidement les différentes structures en les classant selon le nombre de coordination de l'actinide.

#### ***Nombre de coordination = 8.***

Le seul oxalate présentant un actinide (IV) avec une coordinence de huit est l'oxalate de neptunium  $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dont la structure a été établie sur monocristal [GRI-1997]. L'environnement du neptunium est constitué de huit atomes d'oxygène provenant de quatre oxalates qui constituent un cube légèrement déformé (Fig. 35-a). Les polyèdres  $\text{UO}_8$  sont reliés par les ions oxalate qui sont bis-bidentates pour donner des feuillets électriquement neutre formés de cycles carrés  $(\text{U} - \text{Ox})_4$  (Fig. 35-a1). Les auteurs localisent les molécules d'eau dans les feuillets et dans l'espace interfeuille. Les structures des oxalates  $\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{An} = \text{U}, \text{Th}$  et  $\text{Pu}$  n'ont pas été déterminées, il est cependant fort probable qu'elles soient isotypes [JEN-1965].

Il est étonnant qu'aucun autre oxalate d'uranium (IV) n'ait été décrit avec cet environnement stable rencontré, par exemple, dans des oxydes, notamment dans le dioxyde  $\text{UO}_2$  de structure fluorine avec un environnement cubique parfait de l'uranium et des distances  $\text{U} - \text{O}$  de 2.368 Å.

#### ***Nombre de coordination = 9.***

L'environnement de l'actinide peut accepter un atome d'oxygène supplémentaire pour conduire à une coordination neuf. Dans les structures rencontrées,  $\text{Ba}_2\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [SPI-1987],  $\text{K}_2\text{CdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [FAV-1983.] et  $\text{K}_2\text{MnU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [MOR-2000], cet oxygène appartient à une molécule d'eau. Cependant l'orientation relative des ions oxalate est différente du cas précédent. En effet, si l'on considère les milieux des entités oxalate, dans le cas de la coordination 8, les quatre milieux forment un plan carré autour de l'uranium, dans la coordination 9, ils forment un tétraèdre. Ce tétraèdre est cependant très déformé puisque les angles sont

compris entre 85,7 et 137,6°. Les 9 atomes d'oxygène forment un prisme trigonal tri-capé plutôt qu'un antiprisme à base carrée mono-capé.

Dans Ba<sub>2</sub>[U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], 8H<sub>2</sub>O [SPI-1987], les ions oxalates sont bidentates et le composé est constitué de groupements anioniques [U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> isolés (Fig.35-b1). Les cations Ba<sup>2+</sup> et les molécules d'eau occupent les espaces entre ces groupements anioniques et assurent la cohésion du cristal.

Dans K<sub>2</sub>CdU(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O [FAV-1983.] et K<sub>2</sub>MnU(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O [MOR-2000], les entités [U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O] sont connectées par les ions divalents pour former un arrangement 3D (Fig.35-b2).

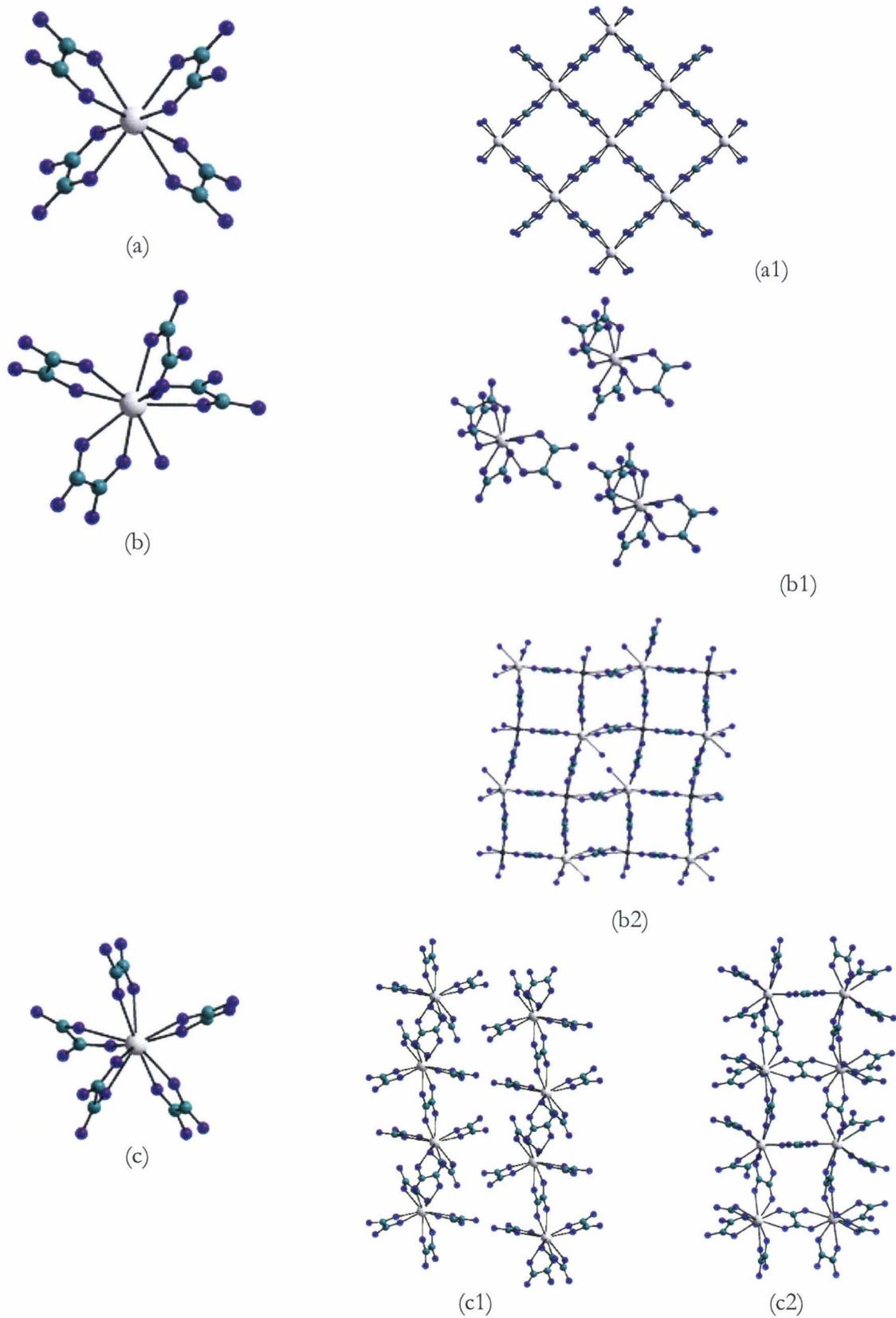
**Nombre de coordination = 10.**

Enfin, la coordination de l'actinide peut être égale à dix, les dix atomes d'oxygène provenant de cinq oxalates bidentates. Deux géométries sont rencontrées selon que les cinq ions oxalates forment une pyramide à base carrée (Fig.35-c) ou une bipyramide à base triangulaire (Fig.35-d).

Dans le premier cas, la connection des unités [An(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] par mise en commun de deux ions oxalates bis-bidentates opposés conduit à la formation d'enchaînements monodimensionnels (Fig.35-c1) dans les composés K<sub>4</sub>An(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O dont les structures ont été déterminées dans une maille triclinique pour An=U et Th [FAV-1983], [AKH-1975] et dans une maille orthorhombique pour An=U [FAV-1983]. Les trois oxalates restant sont bidentates. Seul l'arrangement des chaînes diffère entre ces deux formes triclinique et orthorhombique (Fig.35-c1).

Dans K<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>U<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>7</sub>.11H<sub>2</sub>O [IMA-2005a et b], deux chaînes parallèles sont reliées par mise en commun d'un oxalate bis-bidentate supplémentaire pour former une double chaîne (Fig.35-c2).

Dans la seconde configuration, rencontrée dans (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>U<sup>4+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>.0,7H<sub>2</sub>O [CHA-2005a], les cinq oxalates sont tous bis-bidentates. Les entités [U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] mettent en commun les trois oxalates équatoriaux pour constituer des couches du type "nid d'abeille" résultant de la juxtaposition de cycles à six chaînons (U – Ox)<sub>6</sub> (Fig.35-d1). Les deux oxalates perpendiculaires à ces couches les relient entre elles. Le composé H<sub>2</sub>Np<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>.9H<sub>2</sub>O [CHA-1998] possède la même structure, par contre il semble que la résolution structurale ait été effectuée dans un mauvais groupe d'espace, en effet les oxalates présentent des déformations anormales.



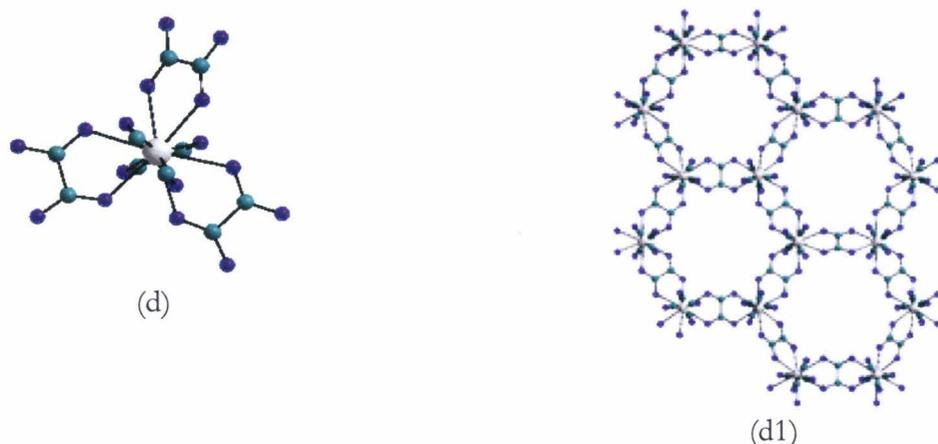


Figure 35. Coordination 8 du neptunium (a) et enchaînement des polyèdres  $NpO_8$  connectés par les ions oxalates pour former des cycles carrés (a1) dans  $Np(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Coordination 9 de l'uranium (IV) (b) et formation d'ions isolés  $[U(C_2O_4)_4 H_2O]^+$  dans  $Ba_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$  [SPI-1987] (b1) ou connectés par les cations divalents dans  $K_2CdU(C_2O_4)_4$  [FAV-1983.] et  $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$  [MOR-2000] (b2). Coordinations 10 de l'uranium(c) conduisant à la formation de chaînes dans les composés  $K_4An(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$ ,  $An=U$  et  $Th$  et de doubles chaînes dans  $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$ . Dans  $(NH_4^+)_2U^{4+}_2(C_2O_4)_5 \cdot 0,7H_2O$ , les cinq ions oxalate forment une bipyramide à base triangulaire (d) qui conduit à un enchaînement tridimensionnel (d1).

### III.2 Les phases quadratiques.

Différents oxalates d'uranium (IV), de lanthanides (III) et mixtes uranium(IV)-lanthanide(III), de symétrie tétragonale ou pseudo-tétragonale, présentant des similitudes structurales, ont été obtenues en variant les méthodes de croissance de monocristaux. Ces phases sont rassemblées dans ce paragraphe.

#### III.2.1 Synthèse.

##### III.2.1.a Synthèse de monocristaux des oxalates d'uranium IV hexa- et di-hydratés par méthode hydrothermale.

La solubilité de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  a été étudiée dans l'eau et dans différents acides [GRI-1963]. Ce composé est très insoluble; seulement 50mg peuvent être dissous dans un litre d'eau à 25°C. La précipitation trop rapide exclue la préparation directe de monocristaux suffisamment gros pour effectuer une résolution structurale. En effet, le mélange d'une solution contenant  $U(IV)$  avec une solution d'acide oxalique, à température ambiante, conduit

immédiatement à la précipitation de poudre de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Nous avons donc envisagé la préparation de monocristaux en conditions hydrothermales.

Un mélange de 0.5 mmol d'acide oxalique, 5 mL de solution d' $U(IV)$  (0.065M) et 1 mL d'hydrazine (0.2M) est introduit dans une bombe hydrothermale. L'ensemble porté à  $120^\circ C$  pendant trois jours conduit à un mélange de deux types de monocristaux correspondant à la phase hexahydratée et à la phase dihydratée. Les monocristaux de la phase dihydratée sont de qualité satisfaisante pour une étude par diffraction des rayons X sur monocristal. Les cristaux de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  sont trop petits et seul un diagramme de diffraction sur poudre enregistré rapidement, en utilisant ces cristaux broyés, nous a permis d'identifier le composé. Le même mélange initial porté à plus basse température ( $80^\circ C$ ), pour éviter la formation de la phase dihydratée conduit à la précipitation de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  sous forme de poudre. Nous avons alors envisagé l'utilisation de  $U_3O_8$  comme précurseur des ions  $U^{4+}$ . Le chauffage à  $80^\circ C$  pendant 3 jours, dans une bombe hydrothermale, d'un mélange constitué de 0.1 mmol d' $U_3O_8$ , 0.5 mmol d'acide oxalique, 1 mL de solution d'hydrazine (0.2M) et 5 mL d'eau distillée conduit, après refroidissement à température ambiante et lavage à l'eau distillée, à une poudre de  $U_3O_8$  résiduel accompagnée de petits monocristaux verts de forme carrée dont l'étude par diffraction X révèle qu'il s'agit de monocristaux de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

### *III.2.1.b Synthèse de monocristaux par la méthode des gels.*

L'utilisation d'un gel TEOS conduit systématiquement à des phases appartenant à la série appelée quadratique de formulation  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot (3+x)H_2O$ . De plus des composés représentant les limites de cette série, c'est-à-dire l'oxalate d'uranium (IV) et l'oxalate de lanthanide ont été obtenus en utilisant des amines comme solvate, pour le premier, et comme cation compensateur de charge, pour le second.

La solution d'uranium est fournie par le CEA, les solutions de lanthanides et d'ammonium sont obtenues par dissolution des nitrates correspondants. Les monocristaux se forment à la surface du gel après quelques jours

Les différentes proportions utilisées pour obtenir les différents cristaux quadratiques sont regroupées dans le tableau 9.

Composé Solution (mL)	$(\text{NH}_4)_{1-x}[\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$	$[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$	$[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$
U(IV) 0.065M	4	4	
$\text{Ln}^{3+}$ 0.25M	1		1
$\text{NH}_4^+$ 0.05M	4		
Diméthylamine 0.2M		1	
Ethylenediamine 0.2M			1
$\text{HNO}_3$ 3M	3		

Tableau 9. Synthèse des phases "quadratiques" obtenues par la méthode des gels.

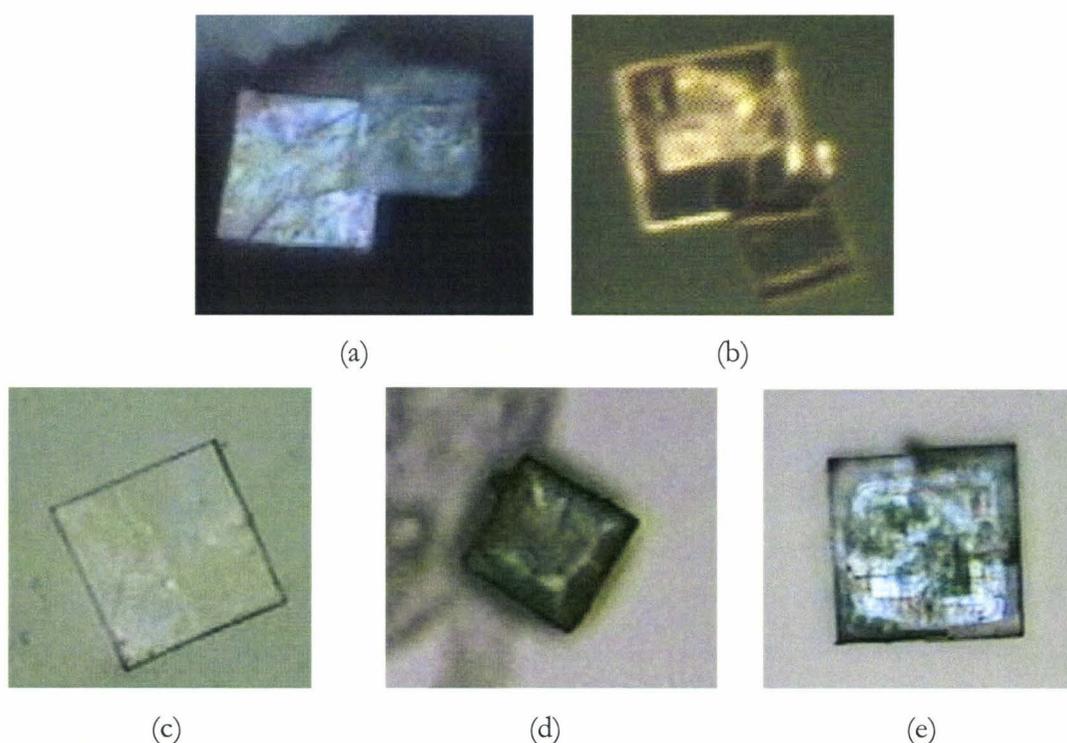


Figure 36. Monocristaux de (a)  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
(c)  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (d)  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$   
(e)  $(\text{NH}_4)_{1-x}[\text{Pr}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$

La taille des cristaux est proche de 50 microns de côté pour  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5} [\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  et  $(\text{NH}_4)_{1-x}[\text{Pr}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$ . Ils sont beaucoup plus petits, de l'ordre de 25 microns de côté, pour  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ .

Des monocristaux de la phase mixte  $(\text{NH}_4)_{1-x}[\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$  ont été obtenus pour  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}$ , alors que des monocristaux d'oxalate  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5} [\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  ont été obtenu pour  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$ .

### III.2.1.c Synthèse de poudres.

La poudre de la phase  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est obtenue par la méthode hydrothermale. Cette dernière permet d'obtenir une poudre mieux cristallisée que par précipitation en conditions normales. Un mélange de 0.5mmol acide oxalique (0.063g), 5 mL solution  $\text{U}^{4+}$  0.065M (0.325 mmol) et 1mL hydrazine 0.2M (0.2 mmol) est porté à 120°C pendant 4h. Le produit est filtré, rincé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

La poudre de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est obtenue en chauffant la phase  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 100°C pendant une heure.

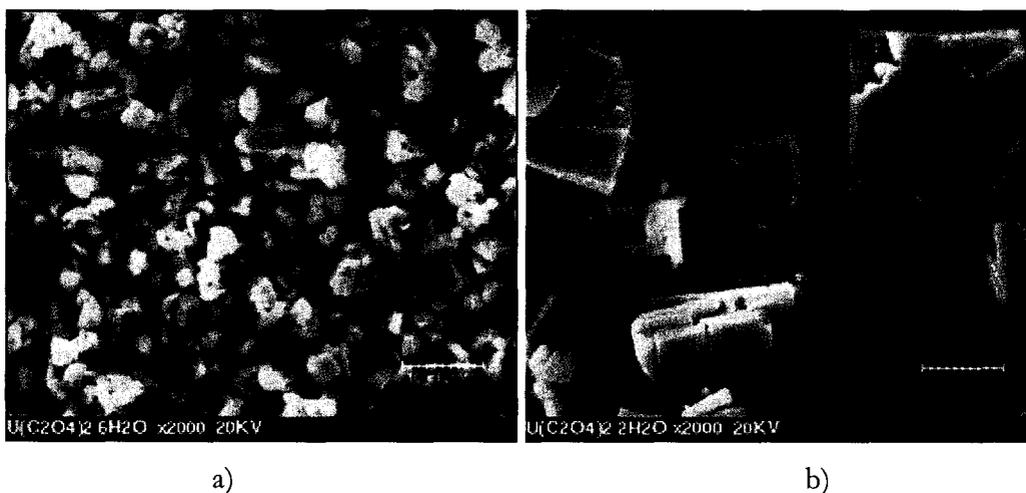


Figure 37. Images M.E.B. de la poudre de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (a) cristaux de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b).

Les essais de préparation de la poudre de  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ , ont toujours conduit à la synthèse de l'oxalate stable  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Différentes synthèses en faisant varier les concentrations en acide oxalique et/ou en amine ont permis de définir les conditions d'obtention de la poudre de  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5} [\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  pure (Tableau 10).

Nd <sup>3+</sup> (mmol)	Ethylenediamine (mmol)	Acide oxalique (mmol)	pH	Phase
0,25	0,4	0,5	3,16	X
0,25	0,4	0,4	3,48	Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O [OLL-1969]
0,25	0,4	0,3	5,98	Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O [OLL-1969]
0,25	0,6	0,5	6,06	X+ [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>0,5</sub> [Nd(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]
0,25	0,8	0,5	6,81	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>0,5</sub> [Nd(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]

Tableau 10. Synthèse de [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>[Nd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].

Les résultats des affinements des paramètres de maille sont rapportés en ANNEXE II pour U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>[Nd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].nH<sub>2</sub>O dans les tableaux 61, 62 et 63 respectivement.

### III.2.2 Détermination des structures.

Après avoir sélectionné des cristaux de "bonne qualité", nous avons déterminé les structures à l'aide des intensités de diffraction X mesurées à l'aide d'un diffractomètre BRUKER SMART équipé d'un compteur CCD 1K pour (NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>[Tb<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].(3+x)H<sub>2</sub>O et d'un compteur APEX2 pour [U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH] et d'un diffractomètre BRUKER X8 équipé d'un compteur APEX2 pour U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>[Ln(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] avec Ln= Ce, Nd et (NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>[Ln<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].(3+x)H<sub>2</sub>O avec Ln=Y, Pr et Gd.

Les données cristallographiques sont regroupées en ANNEXE I, dans le tableau 31 pour U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, tableau 34 pour U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, tableau 37 pour les phases mixtes (NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>[Ln<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].(3+x)H<sub>2</sub>O, tableau 40 pour [U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH] et tableau 43 pour [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>[Ln(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].

La structure de l'oxalate U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, a été résolue dans la symétrie monoclinique avec le groupe d'espace C2/m. Les paramètres de la maille monoclinique, affinés à partir du diagramme de poudre, valent a = 9.084(1), b = 8.979(1), c = 7.884(1) Å et β = 92.20(1)°. Ces résultats sont en accord avec ceux de Grigoriev qui a déterminé la structure de Np(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O sur monocristal [GRI-1997]. La maille monoclinique est reliée à la maille triclinique décrite par Bressat [BRE-1963a] et Jenkins [JEN-1965] avec les paramètres a=6.388(3), b=6.388(3), c=

7.881(4) Å,  $\alpha=91.64(1)$ ,  $\beta=91.64(1)$ ,  $\gamma=89.45(1)^\circ$  par la matrice de transformation présentée de la figure 38.

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 110 \\ - \\ 110 \\ 001 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Figure 38. Matrice de transformation entre les axes de la maille annoncée par Jenkins (a, b, c) et celle utilisée pour la détermination de la structure (a', b', c') de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

La résolution de la structure de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  a permis de confirmer la maille orthorhombique et les paramètres de maille annoncés dans la littérature par [BRE-1963b]. La structure a été déterminée dans le groupe d'espace Ccca.

Les oxalates mixtes de formule  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot (3+x)H_2O$  cristallisent dans une maille quadratique, le groupe d'espace est P4/n. Ces composés sont isostructuraux et complètent la série mise en évidence par Bénédicte Chapelet-Arab [CHA-2005a]. Les analyses E.D.S. ont confirmé la présence d'uranium et de lanthanide dans les quatre composés et les analyses quantitatives ont permis de déterminer les rapports U/Ln qui valent  $U/Y = 0.47/0.53$ ,  $U/Pr = 0.42/0.58$ ,  $U/Gd = 0.25/0.75$ ,  $U/Tb = 0.48/0.52$ ,  $U/Sm = 0.55/0.45$  et  $U/Nd = 0.6/0.4$ . Ces deux atomes occupent le même site cristallographique. Le taux d'occupation ne peut être affiné, en effet les résultats de l'affinement sont insensibles au taux d'occupation comme le montre la figure 39. Lors de l'affinement les rapports U/Ln sont donc fixés aux valeurs déterminées par E.D.S..

Enfin, les phases  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  et  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)]$  cristallisent toutes deux dans une symétrie tétragonale avec le groupe d'espace P4/ncc.

Dans le cas de  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  l'amine est non protonée et joue un rôle de solvate. La diméthylamine est désordonnée sur quatre positions équivalentes (Figure 40). Des amines neutres sont rencontrées dans des composés inorganiques, par exemple, dans des cristaux d'halogénures alcalins cristallisés dans des solvants amines tel que  $LiM \cdot 2NH_2CH_2CH_2NH_2$  avec  $M=Cl, Br$  [DUR-1967].

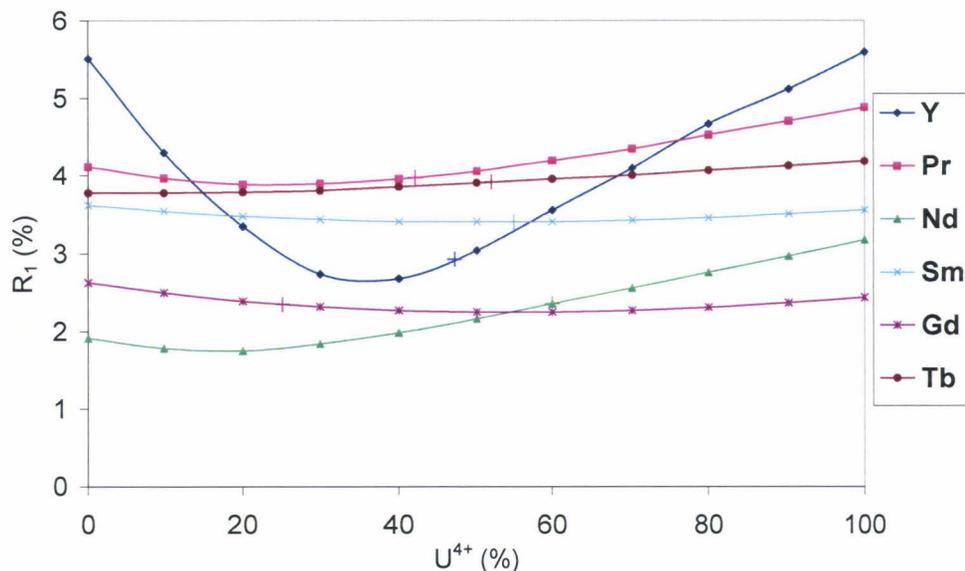


Fig. 39. Variation du facteur de fiabilité en fonction du taux d'occupation de  $U^{4+}$  pour les composés  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)].(3+x)H_2O$ .

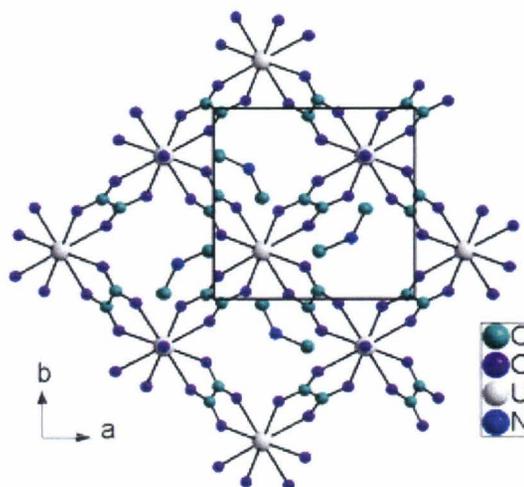


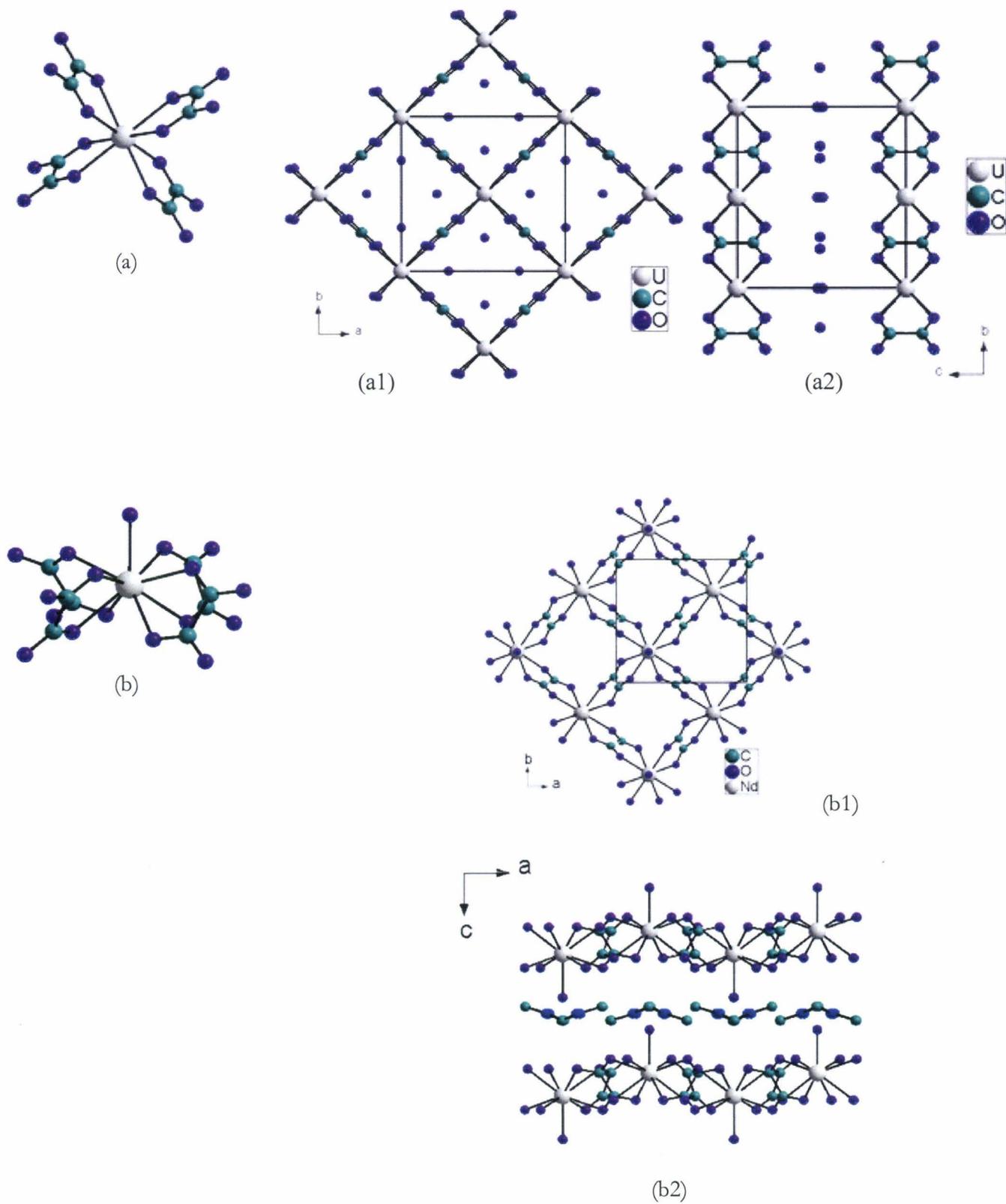
Figure 40. Projection de la structure de  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  selon l'axe  $c$  montrant l'occupation par la diméthylamine dans quatre positions différentes.

Dans le cas des phases  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0,5}[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O$ ,  $Ln = Ce, Nd$ , les molécules d'éthylènediamine et d'eau n'ont pu être localisées. Après affinement des couches  $[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)]$ , la synthèse de Fourier différence révèle un site ( $16g$ ) et deux sites ( $8f$ ) situés dans l'espace intercouche de mêmes coordonnées pour  $Ln = Nd$  et  $Ce$ , leur introduction dans l'affinement permet une baisse significative des facteurs de fiabilité. L'affinement de leur taux d'occupation (en les affectant des facteurs de diffusion atomique de N) conduit à environ 5 atomes par unité formulaire conduisant à  $n$  voisin de 3.

### III.2.3 Description des structures.

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomique isotrope équivalents ainsi que les principales distances inter atomiques sont rapportés en ANNEXE I, tableaux 32 et 33 pour  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ , tableaux 35 et 36 pour  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , tableaux 38 et 39 pour les phases mixtes  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot (3+x)H_2O$ , tableaux 41 et 42 pour  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$ , tableaux 44 et 45 pour  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)]$ .

La structure cristalline de tous ces composés est construite sur le même type d'arrangement bi-dimensionnel de cycles à quatre chaînons  $[U(C_2O_4)]_4$  formés de quatre atomes d'uranium reliés par des ions oxalates bis-bidentate (Figure 41-a1, b1 et c1). Dans  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  les ions oxalates sont perpendiculaires au plan des atomes d'uranium, ce qui conduit à des couches planes (Figure 41-a2) et à un environnement cubique déformé de l'atome d'uranium (Figure 42-a) avec des distances U – O de 2.417(19) et 2.504(16)Å. Les molécules d'eau sont localisées dans l'espace interfeuillelet (Figure 41-a2). Dans  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , les ions oxalate sont inclinés d'environ 45° par rapport au plan des atomes d'uranium permettant ainsi une rotation d'environ 45° d'une face du cube  $UO_8$  qui devient un anti-prisme (Figure 42-e). Dans ce polyèdre les deux faces carrées sont plus proches l'une de l'autre, la distance entre les deux plans devient 2.08 Å au lieu de 2.64 Å dans  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ , les atomes d'oxygène des carrés s'éloignent les uns des autres et permettent à une molécule d'eau d'intégrer la sphère de coordination de l'uranium de chaque côté conduisant à un nombre de coordination de 10 pour l'uranium et à un polyèdre de coordination qui est un antiprisme à base carrée bi-capé (Figure 41-c) par les atomes d'oxygène des molécules d'eau à 2.431Å et 2.494Å de l'uranium. Les liaisons U –  $OH_2$  sont perpendiculaires au plan moyen des feuillelets uranium-oxalate. Pour permettre l'introduction des deux molécules d'eau les couches sont décalées les unes par rapport aux autres, elles sont empilées de façon telle que les atomes d'uranium d'une couche soient à l'aplomb du centre des cycles à quatre chaînons des couches voisines (Figure 41-c1). Ce décalage permet une forte diminution de l'espace intercouche (Figure 42-e1).



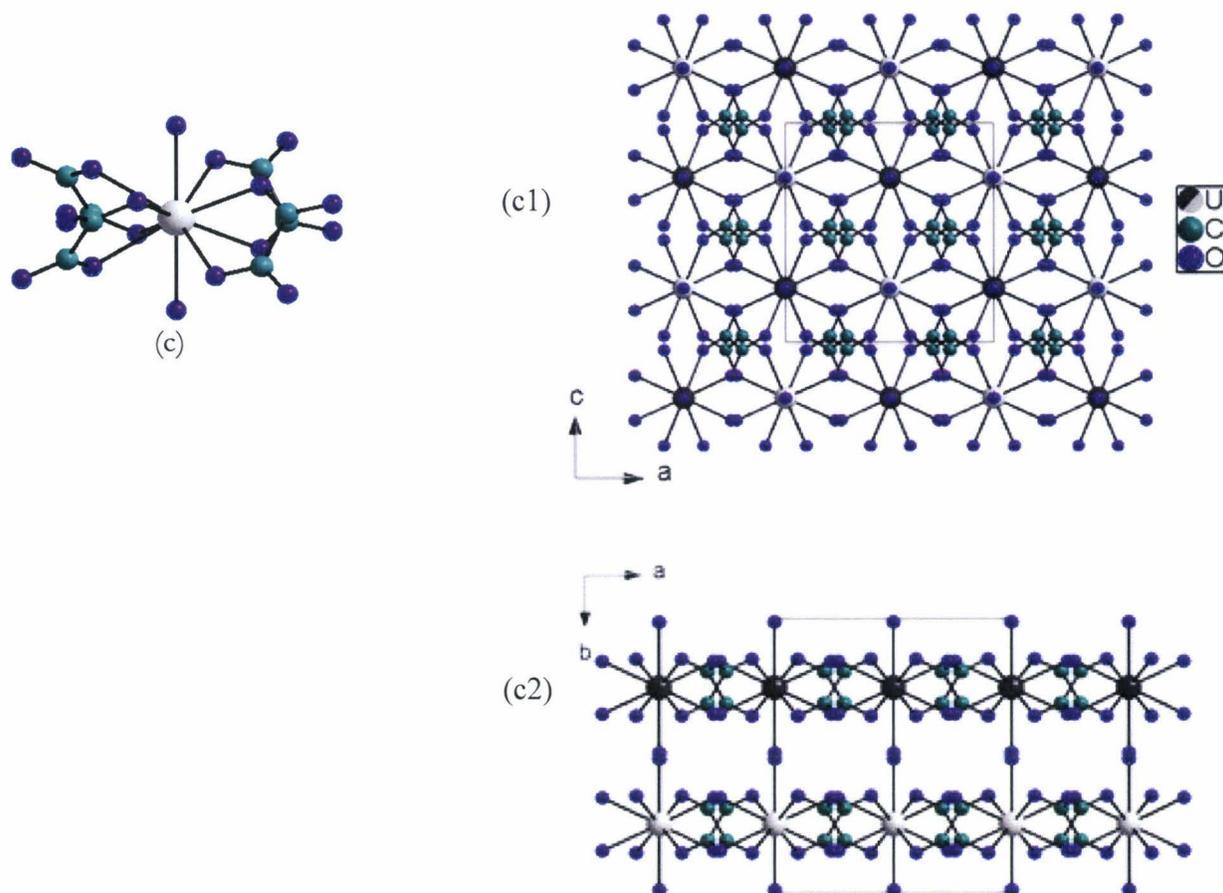


Figure 41. Environnement des ions  $U^{4+}$  et enchaînements bi-dimensionnels formés dans (a)  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ , (b)  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  et (c)  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Les autres composés, oxalate d'uranium (IV) solvaté  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$ , oxalates de lanthanides  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot nH_2O$  et phases mixtes  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot (3+x)H_2O$  contiennent des feuillets du même type, soit neutre, soit anionique. Dans ces composés, un seul atome d'oxygène de molécule d'eau vient compléter la coordination du cation ( $U^{4+}$ ,  $Ln^{3+}$ , site mixte  $U^{4+}/Ln^{3+}$ ), le nombre de coordination du cation est 9 et le polyèdre de coordination est un antiprisme à base carrée mono-capé (Figure 41-b) avec une distance intermédiaire entre les deux plan-carrés (2.24 Å) (figure 42-c).

L'atome d'uranium n'est plus au centre du polyèdre mais est déplacé vers l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. L'atome d'oxygène de la molécule d'eau est alternativement au dessus et en dessous du plan moyen du feuillet qui est alors ondulé (Figure 41-b2). Les molécules organiques ou les ions  $NH_4^+$  sont localisés dans l'espace intercouche. On peut raisonnablement imaginer que le même type de feuillet existe dans l'oxalate d'uranium monohydraté

$U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ . En fait, ce feuillet est similaire à celui rencontré dans différents oxalates d'ions monovalents et d'yttrium ou de lanthanide,  $NH_4[Ln(C_2O_4)_2H_2O]$  obtenus pour  $Ln = Y, Eu - Yb$  [MCD-1967, TRO-2001],  $Na[Y(C_2O_4)_2H_2O] \cdot 3H_2O$  [BAT-1999],  $Na[Yb(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 3H_2O$  [CHA-2006],  $Cs[Y(C_2O_4)_2H_2O]$  [BAT-2000],  $(CN_3H_6)[La(C_2O_4)_2H_2O]$  et  $(NH_4)_{0.5}(CN_3H_6)_{0.5}[Nd(C_2O_4)_2H_2O]$  [FOU-2002]. L'oxalate d'uranium monohydraté  $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$  et  $NH_4[Ln(C_2O_4)_2H_2O]$  constitueraient les limites de la série d'oxalates mixtes U/Ln quadratiques formulés  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2H_2O] \cdot nH_2O$ .

Les oxalates d'uranium (IV) décrits,  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)][(CH_3)_2NH]$  et  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  sont les premiers exemples de réseau bidimensionnel d'ions  $U^{4+}$  et d'ions oxalate et illustrent la versatilité de l'environnement de U(IV) avec un nombre de coordination de 8, 9 et 10. En fait, la rotation des ions oxalate permet une déformation du polyèdre de l'uranium qui "respire" et, partant d'un cube légèrement déformé avec huit atomes d'oxygène de quatre groupements oxalate aux sommets, peut accepter, après une rotation de  $45^\circ$  d'une face, un ou deux atomes d'oxygène de molécule d'eau supplémentaires.

L'oxalate d'uranium (IV) hexahydraté  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  est isostructural de l'analogue au neptunium [GRI-1997]. Comme dans ce dernier, seulement quatre atomes d'oxygène de molécule d'eau, au lieu de six, sont localisés sur deux sites différents dans l'espace intercouche. Comme indiqué par le programme PLATON [SPE-2005], le site (2b) est compatible avec l'accueil d'une molécule d'eau. L'introduction de l'oxygène correspondant Ow(3) dans le processus d'affinement donne une valeur inacceptable pour le paramètre de déplacement atomique  $U = 0.57(9) \text{ \AA}^3$ ! Ce site est au centre d'un cycle carré uranium-oxalate, l'atome d'oxygène étant entouré de 16 atomes d'oxygène oxalate (Fig 43-a.) (4O(1) à 3.61(2) Å, 4O(1) à 3.66(2) Å, 4O(2) à 3.54(3) Å et 4O(2) à 3.72(3) Å) à des distances trop longues pour des liaisons hydrogène, cet atome d'oxygène doit donc être déplacé vers un ou deux atomes et, par conséquence délocalisé sur plusieurs sites de multiplicité supérieure, ceci peut expliquer la valeur élevée du paramètre de déplacement atomique.

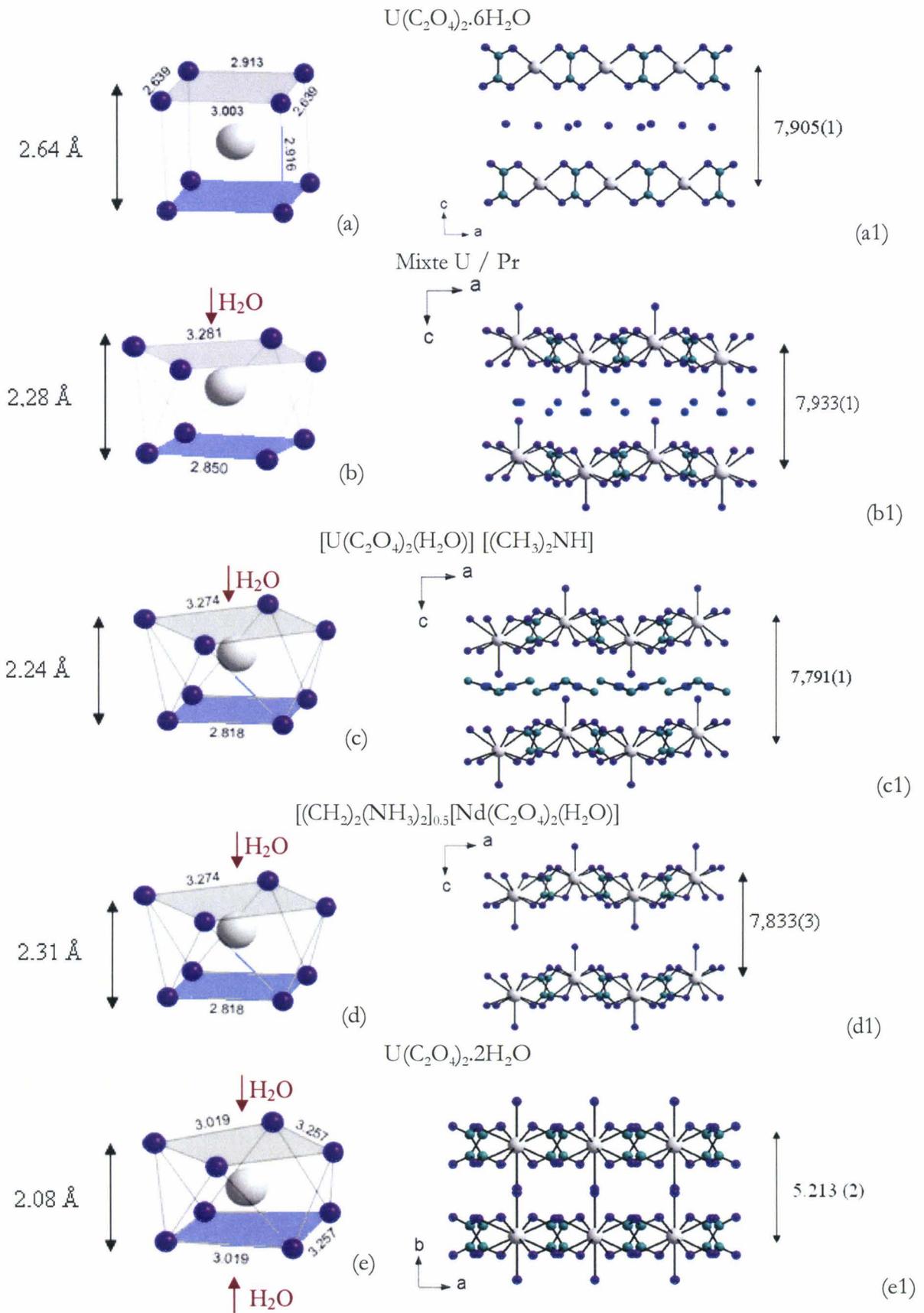


Figure 42. Géométrie des polyèdres de coordination de l'ion métallique (figures de gauche) et distance intercouche (figures de droite) dans les phases "quadratiques".

Finalement, une autre molécule d'eau peut être localisée dans l'espace intercouche sur un site  $(2c)$ , pour cet atome le paramètre de déplacement atomique affiné est également trop élevé. Cet atome Ow(4) est entouré de quatre atomes d'oxygène de molécules d'eau (deux Ow(1) et deux Ow(2)) formant un carré (Fig.43-b) à des distances trop courtes pour des liaisons hydrogène et doit être également déplacé et, en conséquence occuper partiellement des sites de multiplicité plus élevée. Cette occupation partielle de sites de multiplicité élevée explique que ceux-ci ne soient pas mis en évidence sur des synthèses de Fourier différence et que le paramètre déplacement atomique soit élevé lorsque les atomes sont contraints dans un site moyennement occupé.

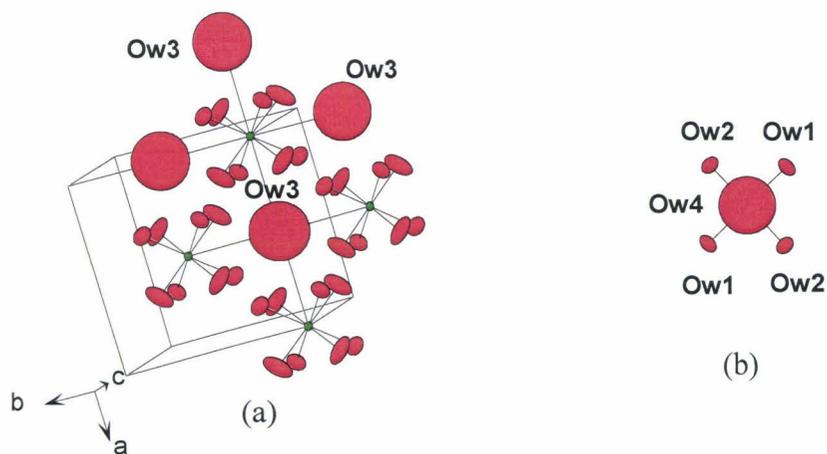
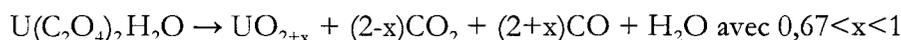


Figure 43. Environnement des atomes d'oxygène des molécules d'eau Ow(3) (a) et Ow(4) (b) dans l'oxalate  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

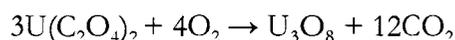
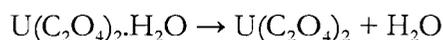
III.2.4 Décomposition thermique de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Plusieurs études concernant l'analyse thermique de l'oxalate hexahydraté ont été réalisées. Kohlschutter *et al* [KOH-1901] affirment que  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  perd la totalité de l'eau à 200°C. Wendlandt [WEN-1961] décrit la décomposition en trois étapes endothermiques, sans phase anhydre intermédiaire:

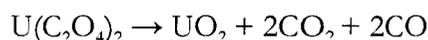
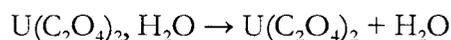


Un peu plus tard, Bressat *et al* [BRE-1963b], étudient la décomposition sous deux atmosphères.

1) Sous air, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, ils proposent le schéma suivant:



2) Sous argon, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, les résultats ne diffèrent que par la dernière étape qui conduit à  $UO_2$



La connaissance de la décomposition thermique de l'oxalate d'uranium constitue un préalable à l'étude de la conversion de l'oxalate de plutonium et des oxalates mixtes  $U(IV)/Ln(III)$  en oxydes entreprise dans le cadre de la thèse de Nicolas Vigier [VIG-2007]. L'étude de cette décomposition a donc été reprise en parallèle avec Nicolas Vigier en profitant des techniques disponibles au laboratoire et au laboratoire de Chimie des Actinides de Marcoule.

*III.2.4.a Etude de la décomposition thermique sous air.*

Les mesures par Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie (A.T.D.-A.T.G.), sont enregistrées au moyen d'un appareil LINSEISL62 DTA, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min (Figure 44). Le premier pic endothermique vers 100°C correspond à la perte

de 4 molécules d'eau (%théor.=13,8, %exp. = 14,1). Les deux pics endothermiques suivants vers 130 et 220°C correspondent chacun à la perte d'une molécule d'eau (%théor.=4,1, %exp. = 3,8 et 4,2 respectivement). Le pic exothermique à 310°C correspond à la décomposition de l'oxalate pour former  $UO_3$  (%théor.=30,9, %exp. = 28,9). Finalement  $UO_3$  se transforme vers 566°C en  $U_3O_8$  (%théor.=1,88, %exp. = 1,76).

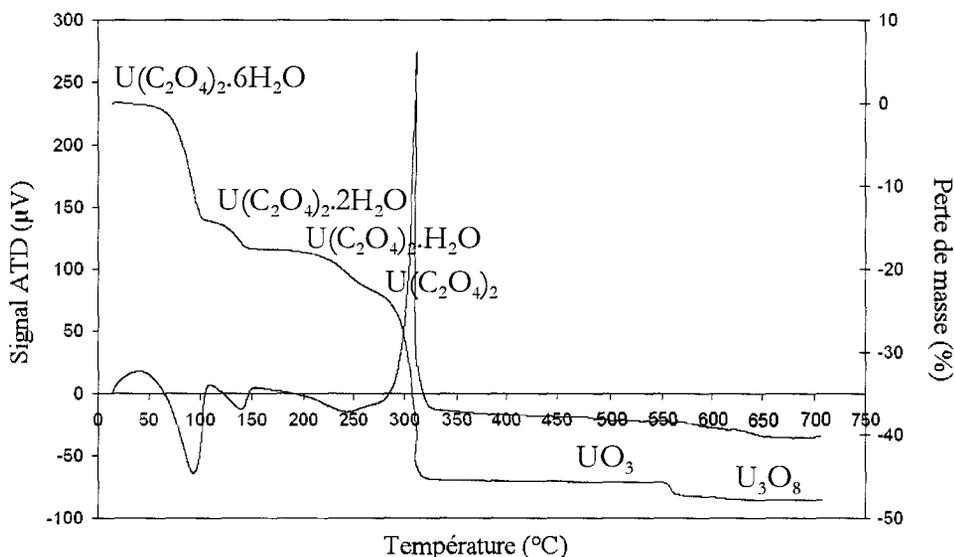


Figure 44. A.T.D. A.T.G. de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  sous air à  $5^\circ C/min$  avec un débit de  $0,4L/h$ .

La spectrométrie de masse (Figure 45) confirme le départ des molécules d'eau définies par les pics de masse 17 et 18. On distingue correctement le départ des quatre molécules d'eau puis des deux autres. Le départ de  $CO_2$  est caractérisé par les pics de masse 44 ayant l'intensité de 100% et 16, avec une intensité relative de 8,5%.

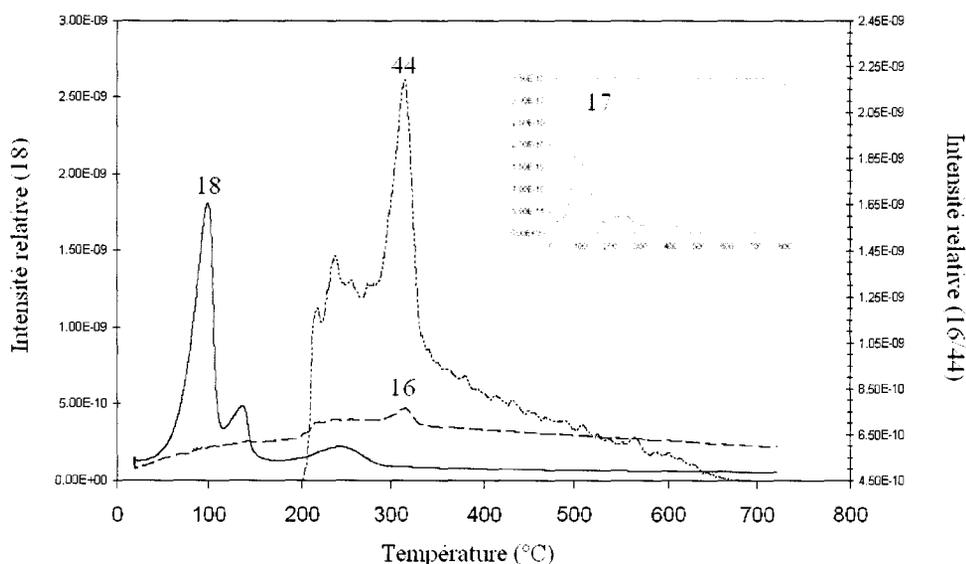


Figure 45. Spectrogramme de masse de  $H_2O$  et  $CO_2$  lors de la décomposition de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  sous air à  $5^\circ C/min$  avec un débit de  $0,4L/h$

La diffraction des rayons X hautes températures permet de confirmer les différentes étapes de décomposition sous air. Les diagrammes ont été enregistrés tous les  $20^\circ C$  avec une vitesse de chauffe de  $0,05^\circ/s$ . Chaque diagramme est enregistré dans un domaine en  $2\theta$  de  $7$  à  $50^\circ$ , avec un pas de  $0,015^\circ$  et un temps d'enregistrement de  $0,35s$  par pas (Figure 46).

Le produit initial, à température ambiante est  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ . A  $40^\circ C$ , un mélange entre  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  et  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  est observé. Entre  $60^\circ C$  et  $80^\circ C$ , la phase  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  est stable. A  $100^\circ C$ , un décalage des raies vers les bas angle  $2\theta$  correspond à l'apparition de  $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$  qui est seul entre  $120^\circ C$  et  $180^\circ C$ . De  $220^\circ C$  à  $260^\circ$  le diagramme de l'oxalate anhydre apparaît. La décomposition de l'oxalate se traduit par une amorphisation de l'échantillon.  $UO_3$  est amorphe, sa transformation en  $U_3O_8$  vers  $520^\circ C$  s'accompagne de la transformation de ce dernier. Les résultats de Bressat *et al.* [BRE-1963b] sont donc confirmés sauf pour la dernière étape qui en fait se décompose en deux.

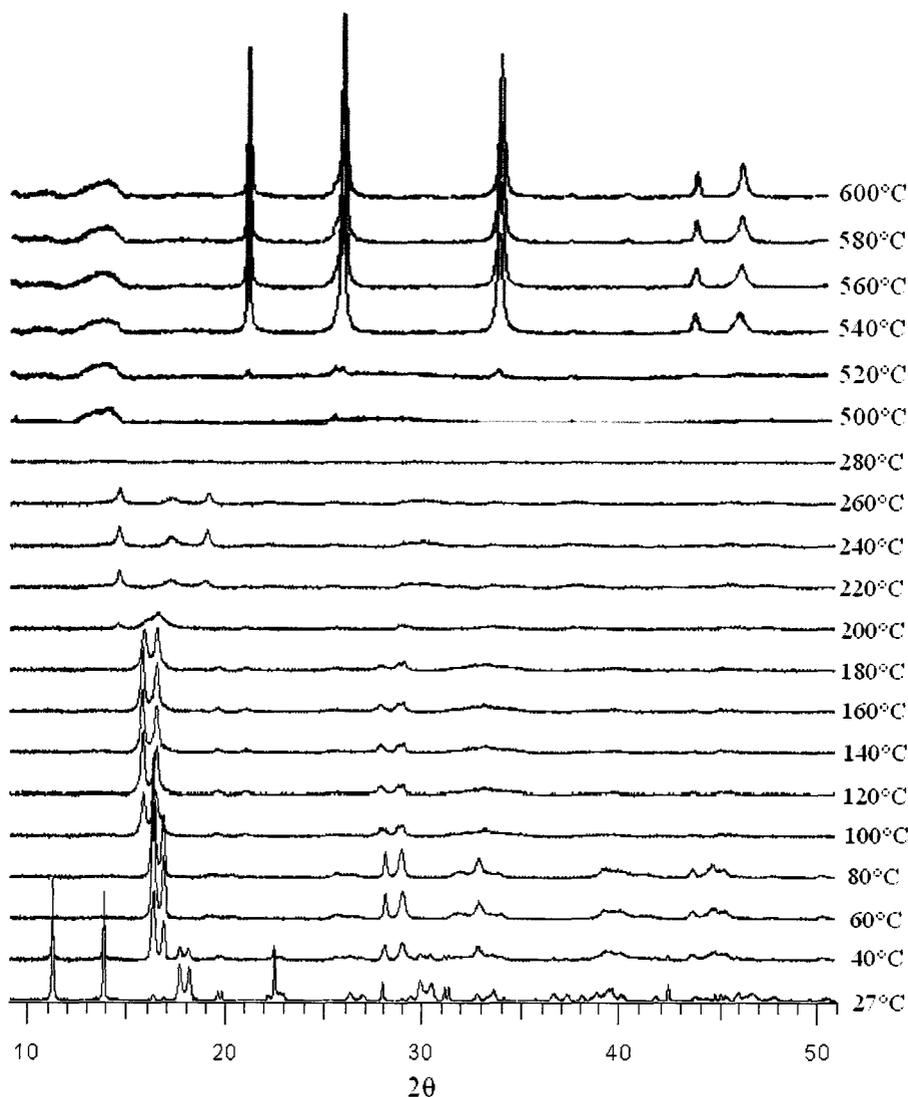
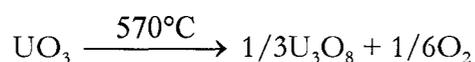
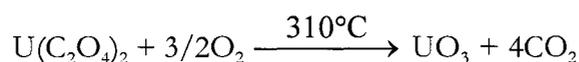
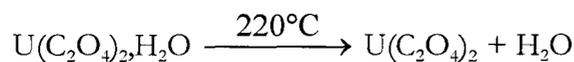
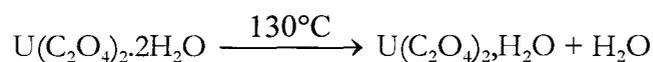
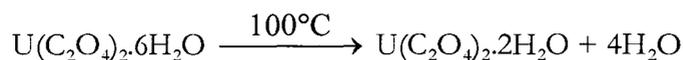


Figure 46. Thermodiffractogramme de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  avec un débit de  $5L/h$ .

Les différentes étapes de la décomposition de l'oxalate hexahydraté sous air sont donc :



La première étape correspond au départ de quatre molécules d'eau inter-feuillet et à l'intégration dans la sphère de coordination de l'uranium des deux molécules d'eau restantes, intégration rendue possible par la déformation de l'arrangement bi-dimensionnel uranium-oxalate particulièrement flexible. La même étude a été réalisée sous argon. Il est à noter que l'hexahydrate peut également perdre ses quatre molécules d'eau, lorsqu'il est maintenu sous vide ou lavé avec de l'acétone [JEN-1965]. Cette transformation se traduit par un délaminage des particules observé grâce à un M.E.B. environnemental (Figure 47).

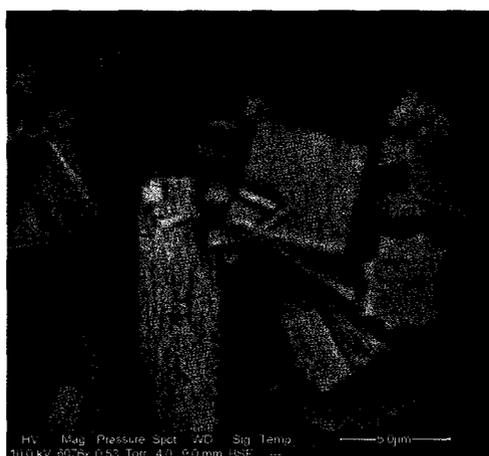


Figure 47. Délaminage des particules d'oxalate d'uranium (IV) lors des premières étapes de la déshydratation.

Les spectres IR des espèces hexa- di- et mono-hydratés et du composé anhydre (Figure 48a) ont été enregistrés au laboratoire ATALANTE- LN1 du CEA Marcoule par Nicolas Vigier, entre  $600$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre FTIR Equinox 55 de Bruker muni d'un A.T.R. (Réflexion Totale Atténuée) « Golden Gate » avec cristal diamant permettant une mesure directe en réflexion sur le solide sans pastillage préalable. Les bandes caractéristiques des ions oxalates évoluent très peu ( $500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ), par contre les bandes larges correspondant aux molécules

d'eau ( $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ ) voient leur enveloppe se modifier en forme et en position comme le montre les spectres acquis toutes les 5 minutes correspondant à la ré-hydratation rapide du mono-hydrate en di-hydrate (Figure 48b).

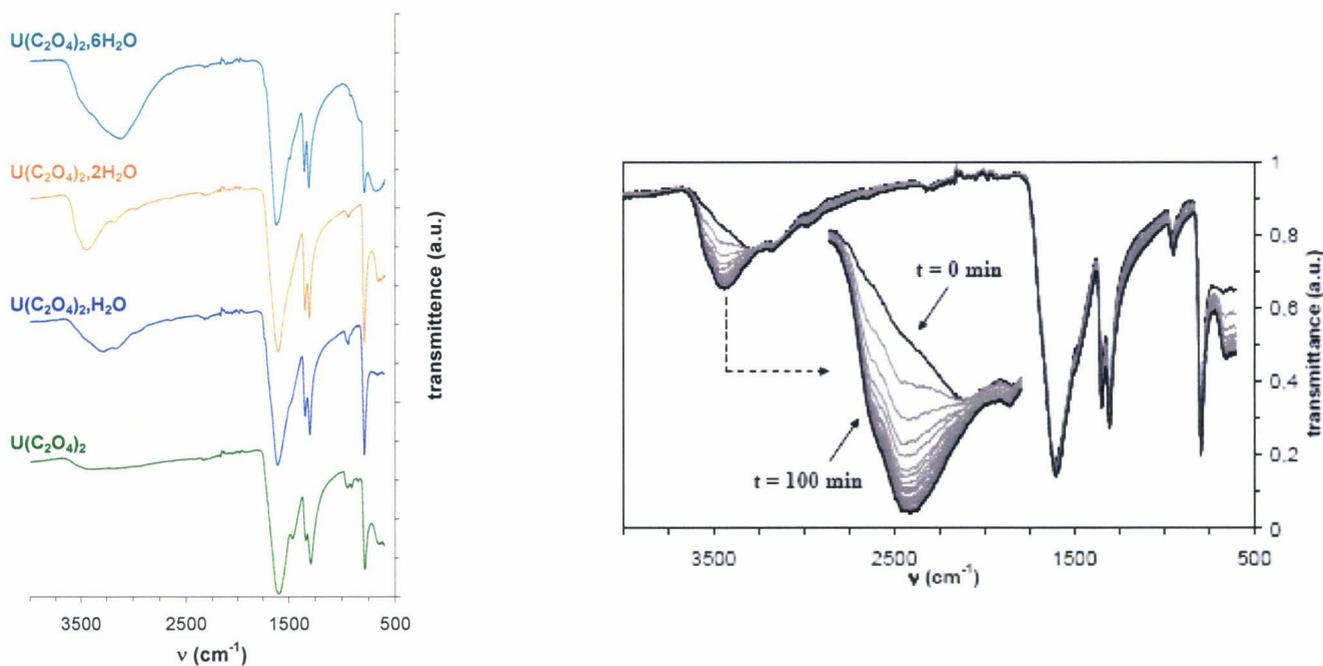
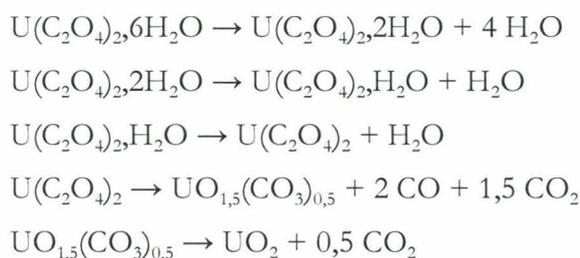


Figure 48. Spectres IR (a) des différents oxalates d'U(IV), (b) de la réhydratation sous air, à  $27,5^{\circ}\text{C}$  et 54 % d'humidité, de  $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$  en  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

#### III.2.4.b Etude de la décomposition thermique sous argon.

Les différentes pertes de masses mesurées par analyse thermogravimétrique (Figure 49a), ainsi que l'analyse par micro-chromatographie des gaz issus de la décomposition de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  (b) sont en accord avec un schéma réactionnel suivant les cinq étapes :



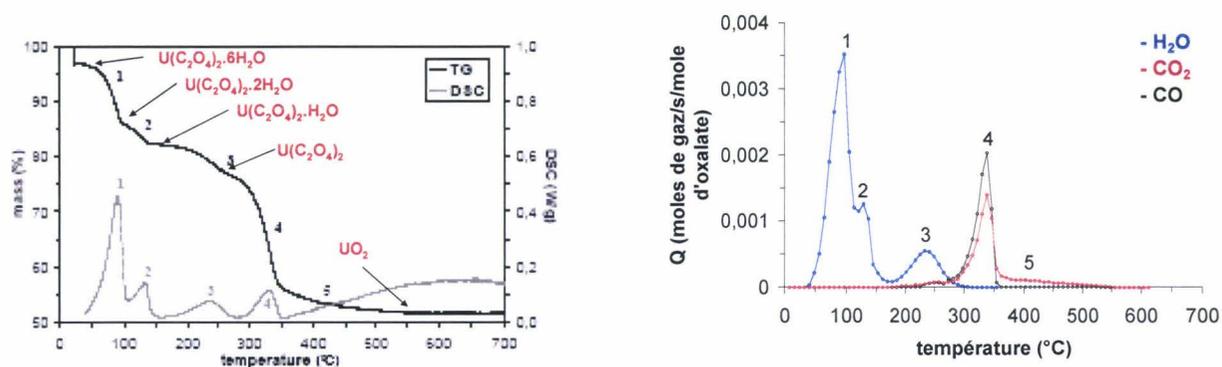


Figure 49. Décomposition thermique de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  sous argon. (a) A.T.G./D.S.C. de enregistrés à  $2^\circ C/min$  sous flux d'argon de 3 NL/h, (b) analyse par  $\mu$ -CPG des gaz issus.

L'analyse par diffraction des rayons X à haute température (DRXHT) (Figure 50) confirme la formation des phases cristallines  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $U(C_2O_4)_2$  et  $UO_2$  puisque les diffractogrammes des composés sont en accord avec les fiches JCPDS correspondantes (respectivement 19-1379, 22-0961, 23-1459, 14-0848 et 41-1422).

Enfin, l'analyse infrarouge confirme la présence de groupements carbonate dans la phase solide précédant la formation de l'oxyde.

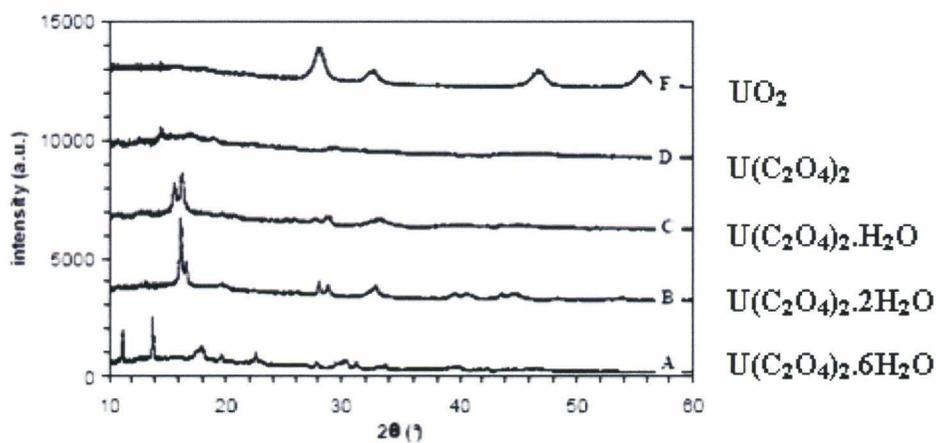


Figure 50. D.R.X. de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  (A) et de ses intermédiaires de décomposition sous argon à  $100^\circ C$  (B),  $140^\circ C$  (C),  $260^\circ C$  (D),  $380^\circ C$  (F).

### III.3 L' Hydroxy-squarate d'uranium IV, $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ .

Au chapitre I, l'analogie pouvant exister entre les structures d'oxalates et de squarates d'uranyle a été révélée par les études structurales des hydroxy-oxalates et hydroxy-squarates d'uranyle. Aucun squarate d'uranium (IV) n'a été rapporté à ce jour. Les différents essais de synthèse de squarate d'uranium (IV) ont permis d'isoler l'hydroxy-squarate d'uranium IV:  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ .

#### III.3.1 Synthèse.

L hydroxy-squarate d'uranium (IV)  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$  a été synthétisé en portant à 120°C, dans une bombe Parr,, pendant 4 jours, un mélange constitué de 0.325 mmol d'U(IV) (5mL de solution U(IV) 0.065M), 0.5 mmol d'acide squarique (2.5mL/0.2M) et 0.2 mmol d'hydrazine (1mL/0.2M).

Des monocristaux verts en forme de plaquettes rectangulaires (Figure 51) sont obtenus, ils sont accompagnés d'une très petite quantité de poudre vert clair qui n'a pu être identifiée.

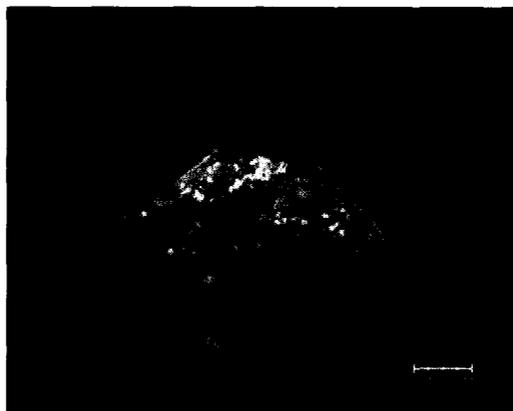


Figure 51. Image M.E.B. d'un cristal de  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ .

#### III.3.2 Détermination de la structure.

La structure a été déterminée à partir des intensités diffractées mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker X8. Le squarate cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pbcn, les paramètres de maille valent  $a=9.0293(18)$ ,  $b=10.253(2)$  et  $c=17.497(4)$  Å.

Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont regroupés en ANNEXE I, tableau 46.

### III.3.3 Description de la structure.

Les coordonnées atomiques et les principales distances inter atomiques sont regroupés en ANNEXE I, dans les tableaux 47 et 48.

Dans la structure de l'hydroxy-squarate  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ , l'atome d'uranium est entouré par deux atomes d'oxygène de groupements hydroxyde et six atomes d'oxygène provenant de six groupements squarate tetrakismonodentate (figure 52a) pour former un prisme à base triangulaire bi-capé (figure 52b). Dans le cas de la coordination 8, plusieurs polyèdres sont possibles, les plus fréquents sont l'antiprisme à base carrée, le dodécaèdre et le prisme à base triangulaire bi-capé (sur deux faces rectangulaires). Du fait des déformations, il est parfois difficiles de trancher entre ces trois possibilités uniquement par l'observation, pour décider du polyèdre de coordination les critères de Haigh ont été utilisés [HAI-1995].

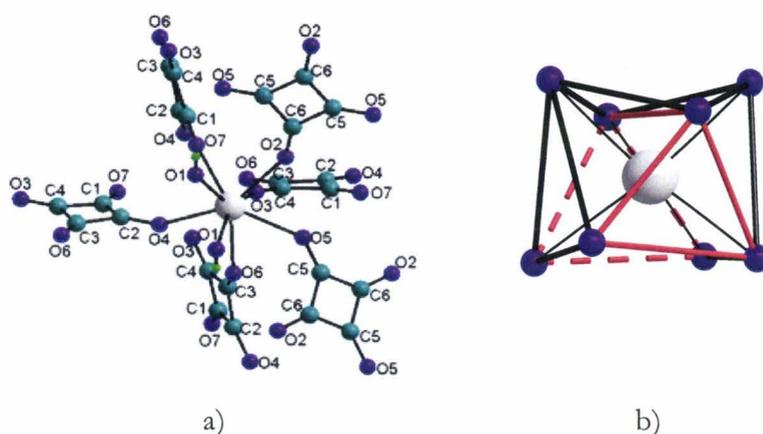


Figure 52. Environnement (a) et polyèdre de l'uranium dans  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ .

Les distances  $U - O$  varient de 2,256(9) à 2,415(8) Å, la moyenne des distances, 2,343(8) Å est comparable à celles calculées dans les oxalates décrits précédemment. Deux polyèdres  $UO_8$  sont reliés par un pont  $OH - OH$  (Figure 53a). Il s'agit, à notre connaissance du premier dimère à base d'uranium (IV). La distance entre les deux atomes d'uranium intra-dimère est de 3.869(1) Å. Ces entités inorganiques qui constituent les SBU sont reliées entre elles par les ions squarate pour former une structure tridimensionnelle (Figure 53b). Une SBU du même type est rencontrée dans le squarate de manganèse  $Mn_2(C_4O_4)(OH)_2$  [YUF-1999].

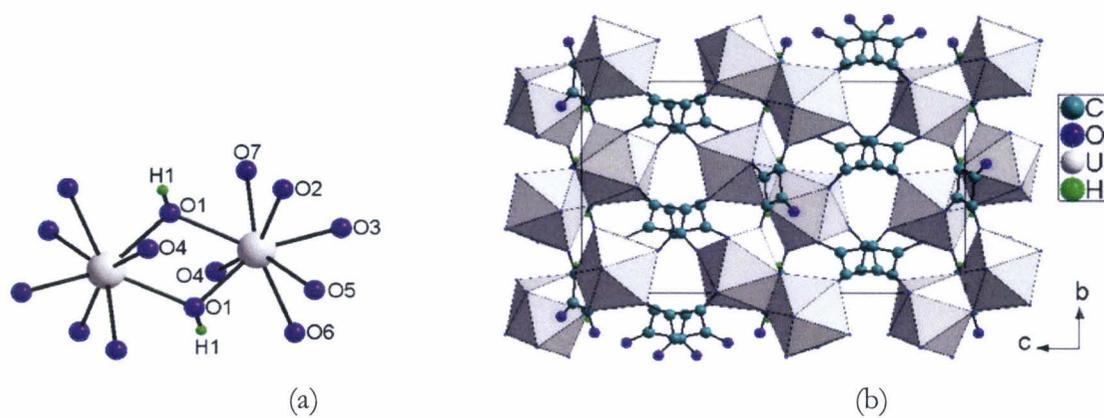


Figure 53. (a) Unité dimère dans  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$  et (b) projection de la structure de  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$  selon l'axe a.

### III.4 Les phases à base de zirconium.

Dans l'oxalate d'uranium (IV) hexahydraté  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ , l'uranium (IV) présente une coordination originale. Il est entouré de quatre ions oxalate "plan-carré" pour former un polyèdre  $UO_8$  cubique et conduire à la création de cycle carrés  $(U - Ox)_4$ . Dans plusieurs oxalates à base de zirconium (IV) comme  $Cd_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot (4+n)H_2O$  [JEA-2001] ou  $CdZrK_2(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$  [JEA-2002] des cycles carrés existent, cependant les atomes de zirconium ne sont pas reliés directement entre eux. La coordination du zirconium par quatre oxalates est "tétraédrique" et l'enchaînement obtenu est tridimensionnel.

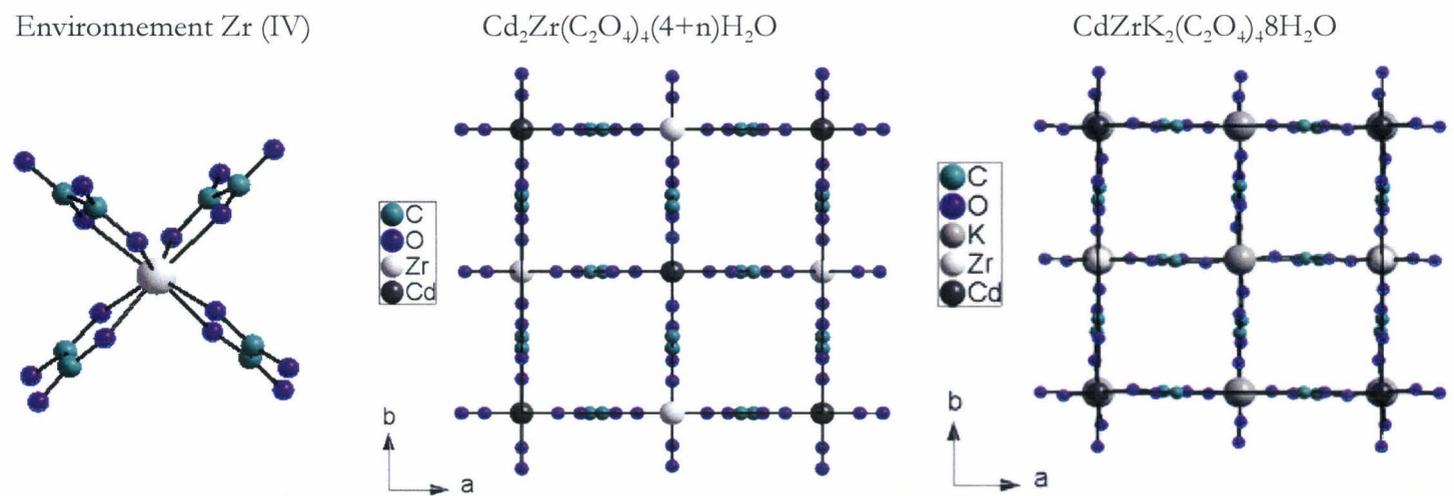


Figure 54. Oxalates de zirconium présentant des cycles carrés.

Ces structures peuvent être décrites comme un enchaînement de polyèdres  $CdO_8$  et  $ZrO_8$  pour  $Cd_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot (4+n)H_2O$  et  $CdO_8$ ,  $ZrO_8$  et  $KO_8$  pour  $CdZrK_2(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$ , reliés entre eux par les groupements oxalate bis-bidentates, pour former des enchaînements présentant des tunnels à section carrée (Figure 54). L'espace formé par ces tunnels accueille les molécules d'eau non liées.

Contrairement aux oxalates d' $U^{4+}$ , les oxalates de zirconium sont particulièrement solubles, de ce fait des monocristaux peuvent être obtenus par évaporation d'une solution aqueuse. C'est le cas de la plupart des oxalates étudiés, à l'exception des oxalates  $M_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$ ,  $M = Ba, Sr$  et  $Ca$  [CHA-2004], obtenus par la méthode des gels et  $Pb_2Zr(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  [BOU-2000],  $Ba_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 3(H_2O)$  [VER-2004] et  $Ca_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5,5H_2O$  [AUD-2004] dont les structures ont été résolues *ab initio* sur poudre.

Il paraît donc intéressant d'envisager l'existence d'oxalates mixtes Zr/Ln qui présenteraient l'avantage de pouvoir être étudiés plus facilement de fait de l'absence d'élément radioactif. Cependant la structure de l'oxalate de zirconium seul n'est pas connue, nous avons donc envisagé la préparation de monocristaux de cet oxalate.

#### III.4.1 Synthèse des oxalates de zirconium.

L'oxalate de zirconium anhydre  $Zr(C_2O_4)_2$  a été préparé par GABLE en 1931 [GAB-1931]. L'oxalate tétrahydraté  $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$  a été caractérisé dès 1959 [CLE-1959], malheureusement sa structure reste inconnue.

Des monocristaux de deux hydrogéo-oxalates de zirconium  $(H_7O_3)_2[Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  (**Zr1**) et  $(H_3O)(H_7O_3)[Zr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$  (**Zr2**) et de deux oxalates de zirconium et d'alcalin  $K(H_7O_3)[Zr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$  (**Zr3**), et  $Na_2[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  (**Zr4**) ont été obtenus et leur structure déterminée par diffraction X sur monocristal.

Les quatre composés ont été préparés par évaporation d'une solution aqueuse contenant du nitrate de zirconyle,  $NaNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  ou  $KNO_3$ , de l'éthanol et de l'acide oxalique.

**Zr1** est obtenu à partir d'une solution de 0.25mmol de nitrate de zirconyle dans 4mL d'eau distillée additionnée de 9mL d'éthanol. 0,625mmol d'acide oxalique sous la forme d'une solution à 0,5M sont ensuite ajoutés. Les autres composés sont obtenus de la même manière en ajoutant 0,25 mmol de  $KNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  ou  $NaNO_3$  pour l'obtention de **Zr3**, **Zr2** et **Zr4** respectivement.

Les monocristaux apparaissent après une période de cristallisation de 2 à 3 semaines environ.

#### III.4.2 Détermination des structures.

Les structures de ces oxalates de zirconium ont été déterminées à partir des intensités diffractées mesurées sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre BRUKER X8. La structure de **Zr1** a été déterminée en utilisant le groupe spatial triclinique  $P\bar{1}$ . Les composés **Zr2**, **Zr3** et **Zr4** adoptent la symétrie monoclinique et les structures ont été déterminées dans les groupes spatiaux  $P2_1/c$  pour **Zr2** et **Zr3** et  $C2/c$  pour **Zr4**. Contrairement aux études précédentes (excepté le cas de l'hydroxy-squarate  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$  où les atomes d'hydrogène ont pu être localisés), l'absence d'un élément très "lourd", l'uranium, a facilité la localisation de tous les atomes d'hydrogène et

permis, en conséquence, l'identification des espèces cationiques présentes et la mise en évidence des réseaux de liaisons hydrogène.

Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont regroupés en ANNEXE I, tableau 49 pour **Zr1**, tableau 52 pour **Zr2** et pour **Zr3** et tableau 55 pour **Zr4**.

### III.4.3 Description des structures.

Les coordonnées atomiques et les principales distances inter atomiques sont regroupés en ANNEXE I, dans les tableaux 50 et 51 pour (**Zr1**), 53 et 54 pour (**Zr2**) et (**Zr3**) et 56 et 57 pour (**Zr4**).

Dans les quatre composés le nombre de coordination du zirconium est 8. Dans (**Zr1**) l'environnement est constitué de 3 ions oxalate bidentates et de deux molécules d'eau (Figure . 55-a). Dans (**Zr2**), (**Zr3**) et (**Zr4**), l'environnement de l'atome de zirconium est constitué de 8 atomes d'oxygène provenant de quatre groupements oxalate. Dans tous les cas, il y a formation d'un polyèdre qui peut être décrit comme un prisme à base triangulaire bi-capé (Fig.56). Dans **Zr1** deux polyèdres  $ZrO_8$  sont reliés par un oxalate bis-bidentate pour former un ion dimère  $[Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4]^{2-}$  possédant un centre de symétrie au milieu de la liaison C – C de l'ion oxalate bis-bidentate (Fig. 55-b). La neutralité électrique est assurée par des ions  $H_7O_3^+$ .

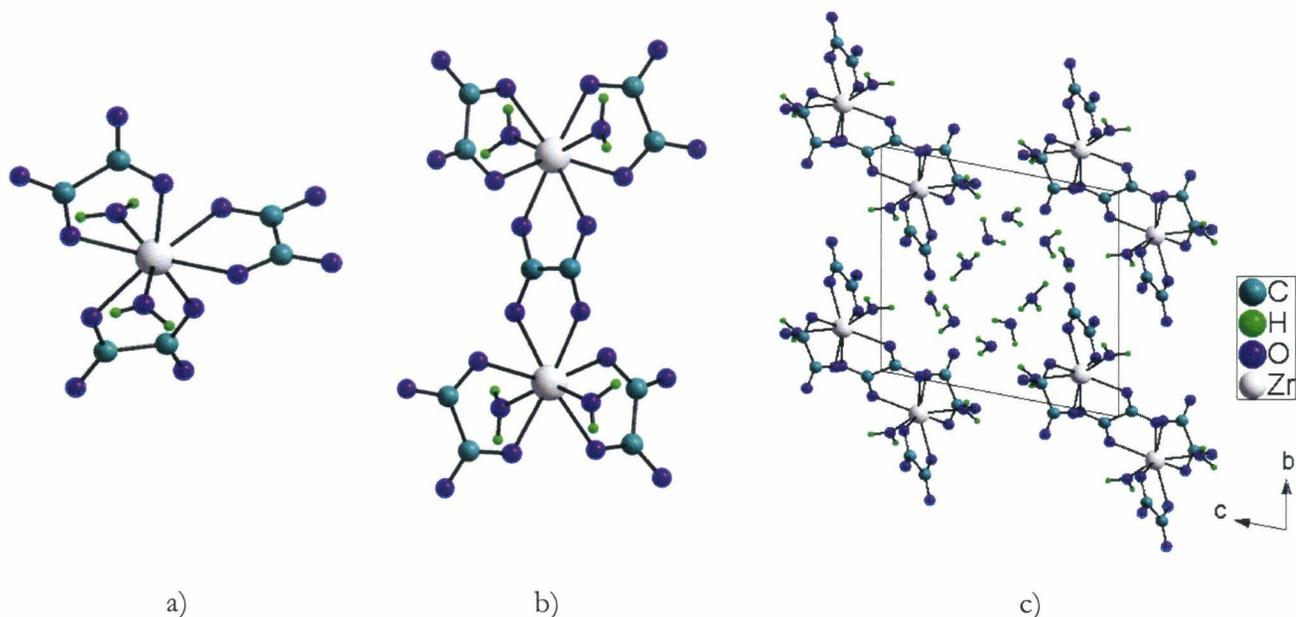


Figure 55. Environnement de l'atome de zirconium (a), unité dimère  $[Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4]^{2-}$  et projection de la structure de  $(H_7O_3)_2[Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4].2H_2O$  suivant  $[100]$ .

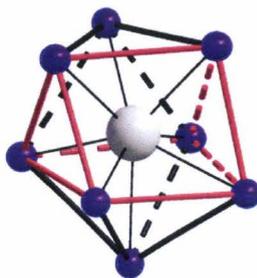
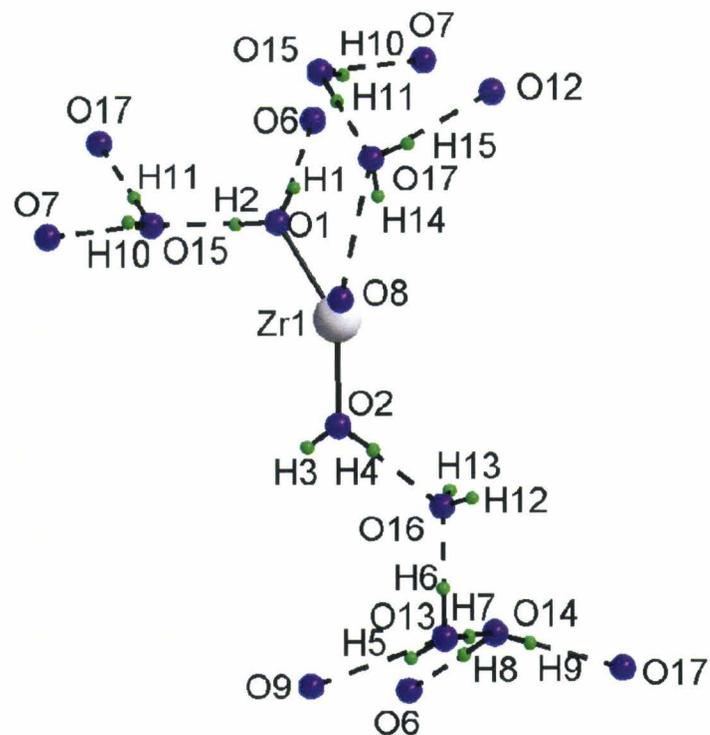


Figure 56. Prisme à base triangulaire bi-capé dans Zr1 Zr2, Zr3 et Zr4.

La cohésion de la structure est assurée par un schéma de liaison hydrogène mettant en jeu tous les atomes d'hydrogène des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des molécules d'eau. La localisation des atomes d'hydrogène permet de décrire parfaitement ces liaisons hydrogène (Tableau 11). Il faut noter que l'ion  $\text{H}_3\text{O}(13)^+$  est liée par deux liaisons hydrogène fortes aux molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}(14)$  et  $\text{H}_2\text{O}(16)$ , du type  $\text{O}(13)\text{—H}\cdots\text{O}(14)$  et  $\text{O}(13)\text{—H}\cdots\text{O}(16)$  pour constituer un ion  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ .



<b>O1-H1</b>	0.79(3)	H1---O6	2.05(3)	O1-O6	2.749(3)	O1-H1-O6	148(3)
<b>O1-H2</b>	0.85(3)	H2---O15	1.67(3)	O1-O15	2.525(4)	O1-H2-O15	174(3)
<b>O2-H3</b>	0.73(3)	H3---O11	1.94(3)	O2-O11	2.662(4)	O2-H3-O11	169(4)
<b>O2-H4</b>	0.84(3)	H4---O16	1.82(3)	O2-O16	2.658(3)	O2-H4-O16	174(3)
<b>O13-H5</b>	0.76(4)	H5---O9	2.04(4)	O13-O9	2.775(4)	O13-H5-O9	164(4)
<b>O13-H6</b>	0.97(3)	H6---O16	1.65(3)	O13-O16	2.601(5)	O13-H6-O16	167(3)
<b>O13-H7</b>	<b>1.05(3)</b>	<b>H7---O14</b>	<b>1.39(3)</b>	<b>O13-O14</b>	<b>2.436(4)</b>	<b>O13-H7-O14</b>	<b>174(3)</b>
<b>O14-H8</b>	<b>0.97(4)</b>	<b>H8---O6</b>	<b>1.71(4)</b>	<b>O14-O6</b>	<b>2.674(3)</b>	<b>O14-H8-O6</b>	<b>179(4)</b>
<b>O14-H9</b>	0.71(4)	H9---O17	2.07(4)	O14-O17	2.752(4)	O14-H9-O17	162(4)
<b>O15-H10</b>	0.82(4)	H10---O7	1.95(4)	O15-O7	2.727(4)	O15-H10-O7	156(4)
<b>O15-H11</b>	0.88(4)	H11---O17	1.92(4)	O15-O17	2.796(4)	O15-H11-O17	175(4)
<b>O16-H12</b>	0.75(3)	H12---O7	1.98(3)	O16-O7	2.720(4)	O16-H12-O7	168(3)
<b>O16-H13</b>	0.75(3)	H13---O12	2.07(3)	O16-O12	2.817(4)	O16-H13-O12	178(4)
<b>O17-H14</b>	0.73(3)	H14---O8	2.29(4)	O17-O8	3.002(4)	O17-H14-O8	149(4)
<b>O17-H15</b>	0.81(4)	H15---O12	1.95(4)	O17-O12	2.748(4)	O17-H15-O12	168(4)

Tableau 11. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$  (**Zr1**).

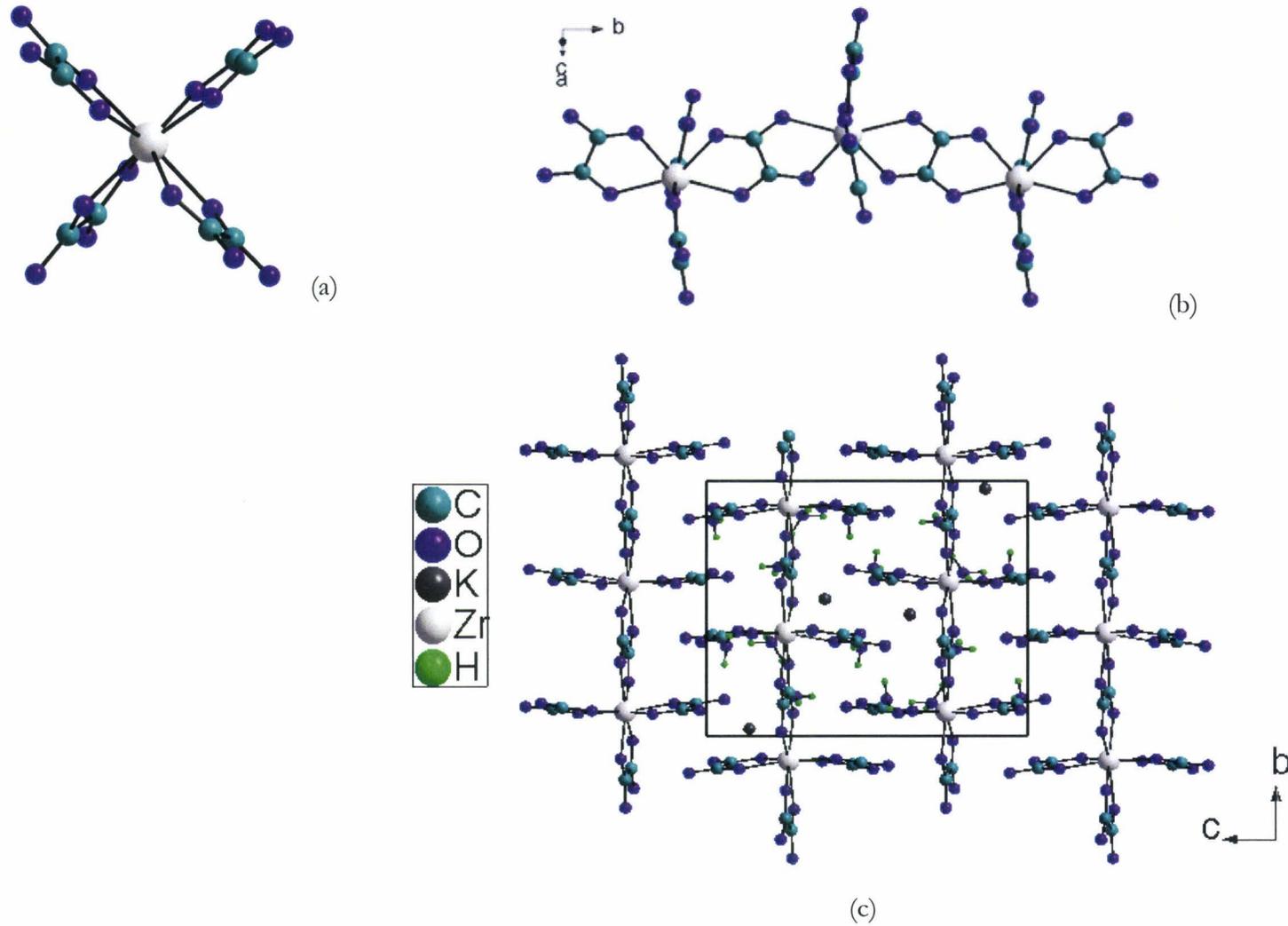
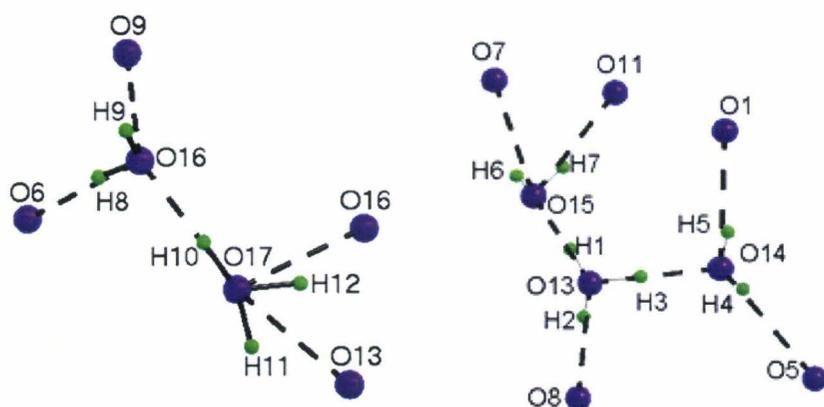


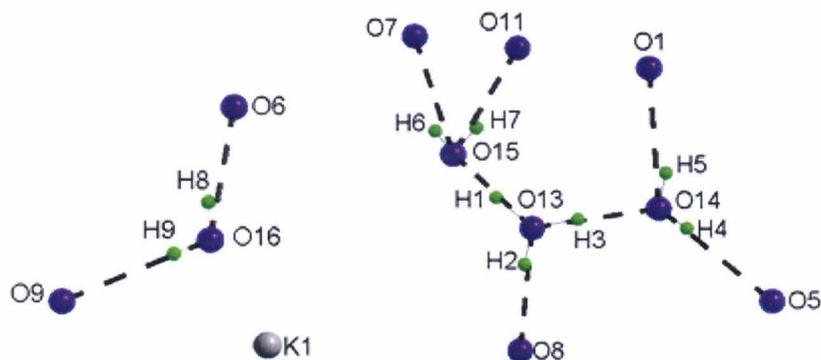
Figure 57. Environnement du zirconium (a), chaînes  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  dans le plan  $(\bar{1}01)$  (b) et arrangement des chaînes (c) dans  $\text{K}(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , **Zr3**. Dans **Zr2**, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  occupent les mêmes positions que les ions  $\text{K}^+$  dans **Zr3**.

Les composés **Zr2** et **Zr3** peuvent être considérés comme isostructuraux. En effet, les paramètres de maille sont très proches, le groupe d'espace identique, l'environnement des atomes de zirconium, leur connection par les ions oxalates pour former des chaînes et la position des chaînes sont les mêmes. Les entités  $ZrO_8$  sont reliées par deux ions oxalates bis-bidentates pour former des chaînes infinies parallèles à la direction [010], les deux autres ligands oxalate sont bidentates et non pontants (Fig.57-a). Ces différentes chaînes sont liées entre elles par des liaisons hydrogène. Dans le cas de **Zr3**, (tableau 13), la cohésion de la structure est également assurée par les ions  $K^+$ . Dans **Zr2**, l'ion  $H_3O(13)^+$  est liée par deux liaisons hydrogène fortes aux molécules d'eau  $H_2O(14)$  et  $H_2O(15)$ , du type  $O(13)-H-----O(14)$  et  $O(13)-H-----O(15)$  pour constituer un ion  $H_7O_3^+$  (tableau 12). Un ion du même type est rencontré dans **Zr3** mettant en jeu l'ion  $H_3O(13)^+$  et les molécules d'eau  $H_2O(14)$  et  $H_2O(16)$ . Dans **Zr3**, l'ion  $K^+$  occupe la même position que l'atome d'oxygène  $O(17)$  de l'ion  $H_3O^+$  dans **Zr2**, ces deux composés se correspondent donc par un simple échange de  $H_3O^+$  par  $K^+$ .

Tableau 12. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $(H_3O)(H_7O_3)[Zr(C_2O_4)_3].H_2O$  (**Zr2**).



<b>O13-H1</b>	<b>1.00(6)</b>	<b>H1---O15</b>	<b>1.47(6)</b>	<b>O13-O15</b>	<b>2.453(6)</b>	<b>O13-H1-O15</b>	<b>170(7)</b>
<b>O13-H3</b>	<b>1.02(6)</b>	<b>H3---O14</b>	<b>1.46(6)</b>	<b>O13-O14</b>	<b>2.540(7)</b>	<b>O13-H3-O14</b>	<b>164(6)</b>
<b>O13-H2</b>	0.83(8)	H2---O8	1.82(8)	O13-O8	2.643(7)	O13-H2-O8	168(8)
<b>O14-H4</b>	0.79(6)	H4---O5	2.34(6)	O14-O5	3.120(6)	O14-H4-O5	152(7)
<b>O14-H5</b>	0.76(8)	H5---O1	2.10(7)	O14-O1	2.857(7)	O14-H5-O1	168(8)
<b>O15-H6</b>	0.76(4)	H6---O7	2.12(4)	O15-O7	2.812(4)	O15-H6-O7	152(4)
<b>O15-H7</b>	0.85(3)	H7---O11	1.96(4)	O15-O11	2.784(3)	O15-H7-O11	162(3)
<b>O16-H8</b>	0.84(7)	H8---O6	2.07(7)	O16-O6	2.854(7)	O16-H8-O6	154(6)
<b>O16-H9</b>	0.84(7)	H9---O9	2.11(7)	O16-O9	2.922(6)	O16-H9-O9	162(7)
<b>O17-H10</b>	1.11(7)	H10---O16	1.84(6)	O17-O16	2.906(12)	O17-H10-O16	158(6)
<b>O17-H11</b>	1.17(8)	H11---O13	2.13(8)	O17-O13	3.077(8)	O17-H11-O13	133(5)
<b>O17-H12</b>	1.20(8)	H12---O16	1.82(8)	O17-O16	2.889(9)	O17-H12-O16	145(6)

Tableau 13. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $K(H_7O_3)[Zr(C_2O_4)_3].H_2O$  (**Zr3**).

<b>O13-H1</b>	<b>1.07(3)</b>	<b>H1---O15</b>	<b>1.38(3)</b>	<b>O13-O15</b>	<b>2.453(9)</b>	<b>O13-H1-O15</b>	<b>175(4)</b>
<b>O13-H3</b>	<b>0.91(3)</b>	<b>H3---O14</b>	<b>1.65(3)</b>	<b>O13-O14</b>	<b>2.551(3)</b>	<b>O13-H3-O14</b>	<b>168(3)</b>
<b>O13-H2</b>	0.77(5)	H2---O8	1.89(5)	O13-O8	2.642(5)	O13-H2-O8	165(5)
<b>O14-H4</b>	0.81(3)	H4---O5	2.27(3)	O14-O5	3.04(1)	O14-H4-O5	158(4)
<b>O14-H5</b>	0.74(4)	H5---O1	2.17(4)	O14-O1	2.872(3)	O14-H5-O1	161(4)
<b>O15-H6</b>	0.76(4)	H6---O7	2.12(4)	O15-O7	2.812(4)	O15-H6-O7	152(4)
<b>O15-H7</b>	0.85(3)	H7---O11	1.96(4)	O15-O11	2.784(3)	O15-H7-O11	162(3)
<b>O16-H8</b>	0.83(4)	H8---O6	2.03(3)	O16-O6	2.840(3)	O16-H8-O6	163(3)
<b>O16-H9</b>	0.71(4)	H9---O9	2.28(4)	O16-O9	2.993(6)	O16-H9-O9	175(5)

L'ion potassium peut adopter une coordination de six, sept, huit ou neuf. Dans le cas de **Zr3**, il est entouré de huit atomes d'oxygène avec des distances K – O qui varient de 2,799 à 3,032 Å. Ces distances sont comparables à celles rencontrées dans les oxalates de potassium et de zirconium précédemment décrits (Tableau 14).

Composé	Distance K-O (Å)	Ref
$K_2\{Zr(C_2O_4)_3\}H_2C_2O_4 \cdot H_2O)_n$	2,756-2,895	[BAG-1997a]
$K_4[Zr(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$	2,670-3,138	[KOJ-1978]
$K_6[\{Zr(C_2O_4)_3\}_2(\mu-C_2O_4) \cdot 4H_2O$	2,563-3,174	[BAG-1997b]

Tableau 14. Longueurs de liaisons K – O dans les différents oxalates de zirconium et de potassium.

La structure de  $Na_2[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  est également constituée de chaînes formées par les entités  $ZrO_8$  connectées par des ions oxalate bis-bidentates comme dans **Zr2** et **Zr3**, cependant les chaînes sont différentes. Pour expliquer cette différence, revenons sur l'environnement du zirconium. En réalité, le "tétraèdre" formé par les quatre ions oxalate est très déformé. Les ions oxalate sont groupés par deux (Ox1 et Ox2, d'une part, et Ox3 et Ox4, d'autre part) (Fig.58a) dans deux plans approximativement perpendiculaires entre eux. Vu sous cet aspect,

l'environnement apparaît plan-carré. En fait, Ox1 et Ox2 sont vers le devant de la figure et Ox3 et Ox4 vers l'arrière conduisant à une déformation "tétraédrique" de l'environnement. Les angles Ox1 – Zr – Ox2 et Ox3 – Zr – Ox4 sont proches de 130-140° (Fig. 58b). Par contre les autres angles du type Ox1 – Zr – Ox3 sont compris entre 93 et 99° dans **Zr2** par exemple.

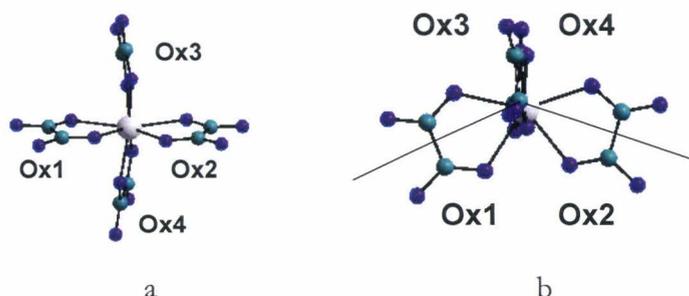


Figure 58. Représentations de l'environnement du zirconium.

Si la connexion entre les atomes de zirconium se fait par l'intermédiaire des oxalates "coplanaires" (Ox1 et Ox2 par exemple), on obtient les chaînes des composés **Zr2** et **Zr3**. Par contre si elle se fait par deux ions oxalate "perpendiculaires" (Ox1 et Ox3 par exemple) les chaînes de **Zr4** sont obtenues.

Dans **Zr4**, les chaînes polymériques se développent selon la direction [001] (figure 59b). Ce type de chaînes existe dans  $K_2\{Zr(C_2O_4)_3\}H_2C_2O_4 \cdot H_2O_n$  [BAG-1997a]. La distance Zr-Zr de 5,903 (1) Å, est comparable à celle rencontrée dans  $K_2\{Zr(C_2O_4)_3\}H_2C_2O_4 \cdot H_2O_n$  (5,98 (1) Å), dans **Zr2** (5,920(1) Å) et **Zr3** (5,923(1) Å).

La molécule d'eau non liée renforce la cohésion intra-chaîne par l'intervention de deux liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène des groupes oxalate (Tableau 15).

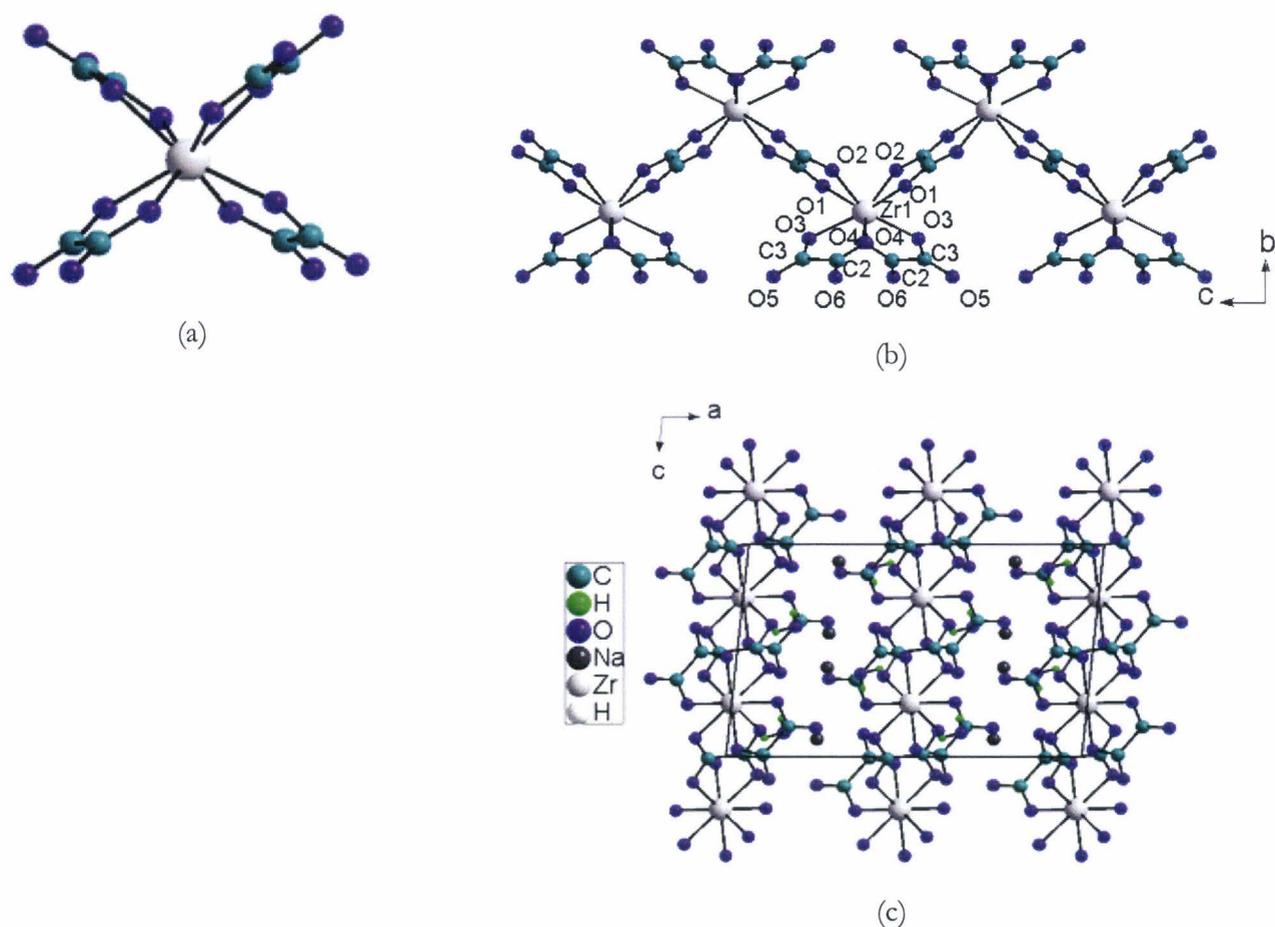
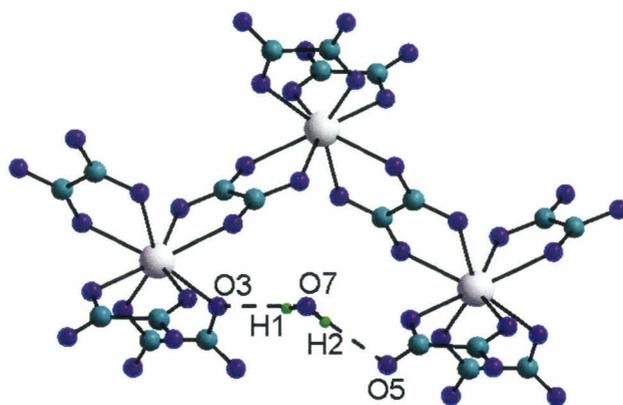


Figure 59. Environnement du zirconium (a), chaînes  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  (b) et arrangement des chaînes (c) dans  $\text{Na}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **Zr4**.

Tableau 15. Caractéristiques des liaisons hydrogène dans  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**Zr4**).



<b>O7-H1</b>	0.78(3)	H1---O3	2.19(3)	O7-O3	2.950(2)	O7-H1-O3	165(3)
<b>O7-H2</b>	0.70(3)	H2---O5	2.15(3)	O7-O5	2.845(2)	O7-H2-O5	174(3)

Les chaînes  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_\infty$  sont disposées parallèlement entre elles pour former des couches parallèles au plan (100). Ces couches sont reliées par les ions  $\text{Na}^+$ . Un ion  $\text{Na}^+$  est entouré de huit atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,413(2) et 2,709(2) Å qui forment un prisme à base triangulaire bi-capé (Figure 60), six sont des atomes d'oxygène d'ions oxalate et deux appartiennent à des molécules d'eau.

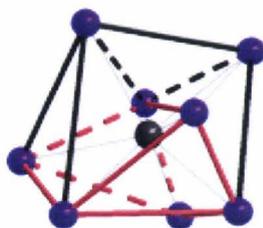


Figure 60. Polyèdres de coordination en forme de prisme triangulaire bi-capé pour Na dans Zr4.

Deux polyèdres  $\text{NaO}_8$  sont reliés par un pont  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  pour former un dimère (Fig.61-a). Les dimères sont reliés par des sommets pour former une couche parallèle au plan (100) (Fig.61-b). La structure peut donc être décrite comme une succession de couches Zr et de couches Na dans la direction [100] (Fig.61-c).

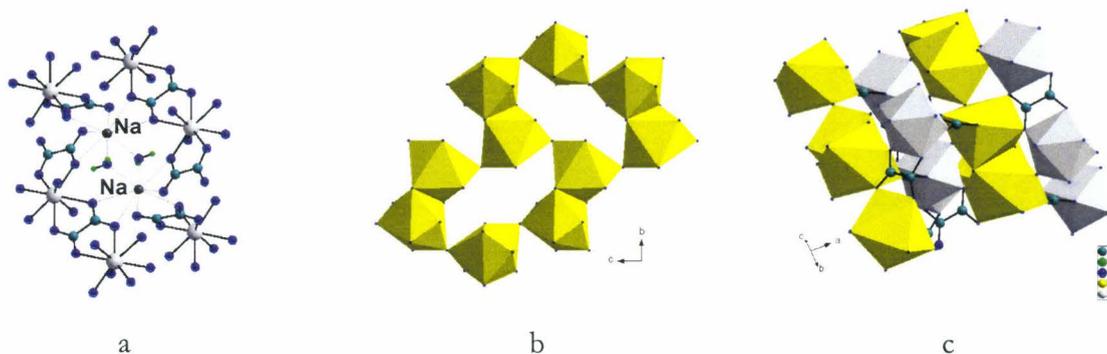


Figure 61. Structure de  $\text{Na}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (a) dimère de deux polyèdres  $\text{NaO}_8$  reliés par un pont  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ . (b) couche de polyèdres  $\text{NaO}_8$  parallèle au plan (100). (c) Succession des couches de Zr - Na dans la direction [100].

Dans ce chapitre la filiation structurale entre la série quadratique  $\text{A}_{1-x}[\text{Ln}^{\text{III}}_{1-x}\text{U}^{\text{IV}}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A = cation monovalent) et les oxalate d'uranium (IV) hexa-, di- et mono-hydraté a été mise en évidence. Ces composés sont bâtis sur le même arrangement bidimensionnel de cations métalliques reliés par des ions oxalates bis-bidentates. La flexibilité de ce squelette permet de moduler la coordination de l'uranium (IV) qui passe d'une coordination 8

à une coordination 9 puis 10 par intégration de molécules d'eau. Enfin, la recherche d'analogues structuraux avec le zirconium (IV) a pour le moment échoué. Cependant, dans les conditions expérimentales utilisées, quatre nouveaux oxalates de zirconium ont pu être caractérisés. Enfin la synthèse et la structure du premier squarate d'uranium (IV) sont décrits.

---

## CONCLUSION

---

## Conclusion

La diversité des environnements des atomes d'uranium, que ce soit au degré d'oxydation VI, avec des nombres de coordination 6, 7 ou 8, ou au degré IV, avec des nombres de coordination 8, 9 ou 10, et la versatilité de l'ion oxalate dans ses modes de coordination permettent d'envisager l'existence de nombreuses structures qu'il convient d'identifier afin de caractériser les composés susceptibles de se former dans les différentes procédés mettant en jeu l'acide oxalique.

Si de nombreux oxalates d'uranium VI, présent en fait sous forme d'ion uranyle, sont déjà bien connus et sont rappelés au début du chapitre II, les seuls hydroxy-oxalates dont les structures ont été déterminées sont les composés de la série  $M[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})].2\text{H}_2\text{O}$  avec  $M=\text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$  récemment publiés [ART-2003, THU-2007, GIE-2006a]. Durant ce travail de thèse, la réalisation de synthèses en conditions hydrothermales a permis d'isoler trois nouveaux hydroxy-oxalates d'uranyle qui ont été parfaitement caractérisés par diffraction X sur monocristal. Les structures de ces trois composés,  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  de forme  $\alpha$  et  $\beta$  et  $\gamma$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sont bâties sur des unités inorganiques reliées par des ions oxalate bis-bidentates. Les entités inorganiques résultent de l'association de bipyramides à base pentagonale  $\text{UO}_7$  par mise en commun des atomes d'oxygène des ions hydroxyde. Dans  $\alpha$ , ces unités sont des dimères  $\text{U}_2\text{O}_{12}$  (mise en commun d'un pont  $\text{OH} - \text{OH}$ ), dans  $\beta$ , des chaînes  $(\text{UO}_6)_\infty$  (mise en commun de sommets en position *trans*) et dans  $\gamma$  des tétramères  $\text{U}_4\text{O}_{24}$  (mise en commun de sommets en position *cis*). La connection de ces entités inorganiques par les ions oxalate conduit à des édifices inorganiques-organiques monodimensionnels dans  $\alpha$  et bidimensionnels dans  $\beta$  et  $\gamma$ . La structure du squarate  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , également préparé en conditions hydrothermales, est construite sur le même type de chaîne  $(\text{UO}_6)_\infty$  que le composé  $\beta$ - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Enfin l'oxalato-squarate  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})].\text{H}_2\text{O}$  est construit de dimères  $\text{U}_2\text{O}_{13}$  (mise en commun d'un sommet  $\text{OH}$ ) reliés par les ions oxalate et squarate pour former un arrangement bidimensionnel. Les trois oxalates et l'oxalato-squarate contiennent une entité commune  $[\text{U}_2\text{O}_{10}\text{C}_2\text{O}_4]$  constituée d'un ion oxalate et de deux bipyramides  $\text{UO}_7$ . Cette entité se retrouve également dans d'autres oxalates d'uranyle.

Des monocristaux des oxalates d'uranium (IV) hexa et di-hydratés  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ont été obtenus par synthèse en conditions hydrothermales. Des monocristaux du monohydrate ne peuvent être obtenus, celui-ci se réhydratant très rapidement pour redonner

l'espèce dihydratée. Par contre, l'utilisation de la méthode des gels, avec un gel TEOS et en présence de diméthylamine, a permis de stabiliser le monohydrate sous forme de cristaux de l'espèce solvatée  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)](CH_3)_2NH$ . L'étude par diffraction X montre une filiation structurale entre ces trois oxalates d'uranium (IV) bâtis sur le même type d'arrangement bidimensionnel formé de cycles carrés  $[U(C_2O_4)]_4$ . Cet arrangement est très flexible : sa déformation permet le passage de la forme hexahydratée, dans laquelle l'uranium (IV) est en coordination 8 cubique, la coordination étant assurée par huit atomes d'oxygène de quatre ions oxalate, à la forme dihydratée, dans laquelle l'uranium (IV) est en coordination 10, le polyèdre précédent étant transformé en antiprisme à base carrée complété par deux atomes d'oxygène de molécules d'eau. Dans la phase monohydratée, la coordination de l'uranium (IV) est 9, une seule molécule d'eau intervenant dans la coordination. La molécule de solvate est située entre les couches uranium – oxalate. Des oxalates de lanthanide (III)  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)]$  ont été obtenus pour  $Ln = Ce, Nd$ , en utilisant un gel TEOS. Leur structure est analogue à celle de la phase monohydratée, la molécule de solvate étant "remplacée" par l'éthylènediamine diprotonée. L'analogie des structures de  $[U(C_2O_4)_2(H_2O)](CH_3)_2NH$  et  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0.5}[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)]$  explique la formation de la série quadratique d'oxalates mixtes U(IV)/Ln(III) de formule  $(NH_4)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot (3+x)H_2O$  qui a été complétée par les phases  $Ln = Y, Pr, Gd, Tb$  obtenues lors de synthèses de monocristaux par la méthode des gels TEOS. Cette série quadratique a été identifiée pour différents couples An(IV)/An(III) [CHA-2007a], [CHA-2007b]. Ces oxalates mixtes sont des précurseurs d'oxyde (U/Pu) $O_2$  dans le cadre de la co-conversion U-Pu.

La croissance de cristaux du squarate d'uranium (IV)  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$  a été réalisée en conditions hydrothermales. Il s'agit du premier squarate d'uranium (IV) caractérisé à ce jour. L'uranium (IV) est en coordination 10, le polyèdre est un prisme à base triangulaire bi-capé dont deux sommets sont occupés par des atomes d'oxygène d'ions hydroxyde. Deux polyèdres  $UO_8$  sont reliés par un pont OH – OH pour former une entité inorganique dimère  $U_2O_{14}$ . Ces entités sont reliées par les ions squarate pour former un édifice inorganique – organique tridimensionnel.

Enfin deux hydrogéno-oxalates de zirconium  $(H_7O_3)_2[Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  et  $(H_3O)(H_7O_3)[Zr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$  et de deux oxalates de zirconium et d'alcalin  $K(H_7O_3)[Zr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$  et  $Na_2[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  ont été obtenus par synthèse en solution et leur structure déterminée par diffraction X sur monocristal. La localisation des atomes d'oxygène montre la présence dans les trois premiers composés d'ions  $H_7O_3^+$ . Dans les quatre oxalates le zirconium est en environnement prisme à base triangulaire bi-capé. Le premier est formé d'anions

---

dimères  $[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$  alors que les trois autres contiennent des chaînes  $\{[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}\}_\infty$ . Ces structures n'ont pas d'analogue avec l'uranium (IV).

Malgré l'importance de l'oxalate de zirconium, notamment comme précurseur d'oxydes tels que les composés perovskite ferroélectriques du type  $\text{PbZrO}_3$  ou les zircons stabilisés, la structure de l'oxalate de zirconium n'est pas connue. Cette première approche montre que de nombreuses phases peuvent être obtenues. Il conviendra d'entreprendre une étude systématique d'identification des phases cristallisées en fonction des conditions de synthèse, notamment en fonction du rapport Zr/acide oxalique, du pH, du milieu réactionnel (rapport eau/éthanol) ...

En plus de la poursuite de l'identification des oxalates ou autres dicarboxylates d'uranium susceptibles de se former dans diverses conditions, il serait intéressant d'étendre l'étude aux autres actinides, notamment le neptunium.

Enfin, à l'instar des études menées récemment sur la décomposition thermique des oxalates doubles de la série hexagonale, il serait tout aussi passionnant d'entreprendre l'étude de la décomposition thermique des oxalates mixtes de la série quadratique. Ces structures en couches semblent pouvoir être obtenues avec des cations de taille très variables occupant l'espace intercouche, par exemple, comme il l'a été montré dans ce travail, des ions éthylènediamine diprotoné. L'augmentation de la teneur en carbone de ces composés pourrait favoriser leur transformation en carbures. L'établissement d'une liste de phases "quadratique"  $A^{n+}_{1/n}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , A étant un composé de type amine, diamine..., et l'étude de leur décomposition thermique, sans doute complexe, pourraient constituer une première étape de cette démarche.



---

**BIBLIOGRAPHIE**

- [ÅBE-1969] M. Åberg, *Acta Chem.Scand.*23, 791, 1969.
- [AKH-1975] M.N. Akhtar et A.J. Smith, *Acta Cryst.*, B31, 1361, 1975.
- [ALC-1973a] W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1616, 1973.
- [ALC-1973b] W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1614, 1973.
- [ALC-1973c] W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1610, 1973.
- [ART-2003] M.Yu. Artem'eva, Yu.N. Mikhailov, Yu.E.Gorbunova, L.B. Serezhkina, V.N. Serezhkin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 28, 9, 1337, 2003.
- [AUD-2004] N. Audebrand, E. Jeanneau, T. Bataille, S. Raite, D. Louër, *Solid State Sciences* 6, 579, 2004.
- [BAE-2002] Baeva E.E., Yu.N. Mikhailov, Yu.E.Gorbunova, L.B. Serezhkina, V.N. Serezhkin, *Zhurnal Neorga. Khimii* 47, 9, 1475, 2002.
- [BAE-2003] Baeva E.E., Yu.N. Mikhailov, Yu.E.Gorbunova, L.B. Serezhkina, V.N. Serezhkin, *Zhurnal Neorga. Khimii* 48, 1801, 2003.
- [BAG-1997a] R. Baggio, M.T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.*, 36, 737, 1997.
- [BAG-1997b] R. Baggio, M.T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.*, 36, 3198, 1997.
- [BAT-1999] T. Bataille and D. Louër, *Acta Crystallogr.*, C55, 1760, 1999.
- [BAT-2000] T. Bataille, J-P. Auffredic, D. Louër, *J. Mater. Chem.* 10, 1707, 2000.
- [BEN-2005] P. Bénard-Rochebrullé, H. Akkari, *Acta Cryst.*, A61, C333-C334, 2005.
- [BOU-2000] C.Boudaren, J.P. Auffrédic, M. Louër, D. Louër, *Chem. Mater.*, 12, 2324, 2000.
- [BRE-1963a] R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 60, 1265, 1963.
- [BRE-1963b] R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim. France*, 464, 1963.
- [BRE-1991] N.E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, B 47, 192, 1991.
- [BRU-2001] Bruker Analytical X-ray system, SAINT+, version 6.22, Madison, USA, 2001.
- [BRU-2004] Bruker Analytical X-ray system, SAINT+, version 7.12, Madison, USA, 2004.
- [BUN-2000] Bünzli, J.-C. G.; André, N.; Elhabiri, M.; Muller, G.; Piguet, C. J. *All. Comp*, 303-304, 66, 2000.
- [BUR-1997] P.C. Burns, R.C. Ewing, F.C. Hawthorne, *Can. Mineral.* 35, 1551, 1997.
- [BUR-2005] P. C. Burns, *The Canadian Mineralogist*, 43, 1839, 2005.
- [CAG-1958] Caglioti G, Paoletti A and Ricci FP, *Nucl. Instrum. Methods*, 35, 223, 1958.
- [CHA-1998] I.A. Charushnokova, N.N. Krot, S.B. Katser, *Radiochemistry*, 40, 558, 1998.
- [CHA-2004] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 4269, 2004.

---

## **BIBLIOGRAPHIE**

---

- [CHA-2005a] B. Chapelet-Arab, G., Thèse Lille, Octobre 2005.
- [CHA-2005b] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Radiochim. Acta* 93, 279, 2005.
- [CHA-2005c] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3046, 2005.
- [CHA-2005d] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3055, 2005.
- [CHA-2006] B. Chapelet-Arab, L. Duviéubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 4003, 2006.
- [CHA-2007a] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *Journal of Nuclear Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 16 June 2007.
- [CHA-2007b] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *Journal of Alloys and Compounds*, 444-445, 387, 2007.
- [CHO-1984] Choppin, G. R., *J. Less.Common Met.*, 100, 141, 1984.
- [CHO-1994] Choppin, G. R.; Rizkalla, E. N. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Vol 18 - Lanthanides/Actinides Chemistry ; K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring, G.R. Choppin and G.H. Lander, Elsevier Science, chap 127, 1994.
- [CLE-1959] A. Clearfield, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 11, 2, 169, 1959.
- [CUR-2002] R. Curini, U. Tentolini, S. Materazzi, E. Vasca, T. Caruso, C. Fontanella et G. Palladino, *Thermochimica Acta*, 387, 17, 2002.
- [DUR-1967] F. Durant, P. Piretet M. Van Meerssche, *Acta Cryst.*, 23, 780 1967.
- [DUV-2005] L. Duviéubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3437, 2005.
- [FAV-1983] M.C. Favas, D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 571, 1983.
- [FER-2000] D. Ferri, M. Iuliano, C. Manfredi, E. Vasca, T. caruso, M. Clemente, C. Fontanella, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3460, 2000.
- [FOU-1984] B. Fourest, J. Duplessis, F. David, *Radiochimica Acta*, 36, 191, 1984.
- [FOU-2002] F. Fourcade-Cavaillou and J.-C. Trombe, *Solid State Sciences*, 4, 1199, 2002.
- [GAB-1931] Howard S. Gable, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1276, 1931.
- [GIE-2006a] P.A. Giesting, P.C. Burns, N. Porter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 893, 2006.
- [GIE-2006b] P.A. Giesting, N. Porter, P.C. Burns, *Z. Kristallogr.*, 221, 252, 2006.
- [GOV-1986] S. Govindarajan et al., *Inorg. Chim. Acta*, 120, 103, 1986.

- [GRA-2004] S. Grandjean, A. Bexes, J. Rousselle, C. Maillard, « Procédé de co-précipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides », Brevet CEA-AREVA n° FR/04 51058, 2004.
- [GRA-2006] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, S. Lemonier, A.C. Robisson, N. Vigier, Mater.Res.Soc.Proc.893, JJ08-03.1., 2006.
- [GRI-1997] M.S. Grigor'ev, I.A. Charushnikova, N.N. Krot, A.I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, Radiochemistry, 39, 5, 420, 1997.
- [GRI-1963] A.A. Grinberg, G.I. Petrzhak, Soviet. Radiochem., 5, 289, 1963.
- [GUM-2002] S.K. Gumtya, S.C. Lahiri, S. Aditya, Z. Phys. Chem., 216, 971, 2002.
- [HAI-1995] C. W. Haigh, Polyhedron, 14, 2871, 1995.
- [HAU-1973] Hauck, J.Z., Anorg.Chem, Org. Chem, 28, 215, 1973.
- [HEI-2001] U. Heintl, P. Hinse, R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem., 627, 2173, 2001.
- [HEN-1970] Heinz K. Henisch « Crystal growth in gels », The Pennsylvania State University Press, 1970.
- [HEN-1988] Heinz K. Henisch, "Crystals in gels and Liesegang rings", The Pennsylvania State University Press, University Park and London, 1988.
- [IMA-2005a] I. Imaz, G. Bravic, J. P. Sutter, Dalton Trans., 2681, 2005.
- [IMA-2005b] I. Imaz, G. Bravic, J. P. Sutter, Chem. Comm., 993, 2005.
- [JAY-1972] N.C. Jayadevan et al., Acta Cryst., B28, 3178, 1972.
- [JAY-1975] N.C. Jayadevan et al., Acta Cryst., B31,2277, 1975.
- [JEA-2001] E. Jeanneau, N. Audebrand, J-P. Auffrédic, D. Louër, J. Mater. Chem., 11, 2545, 2001.
- [JEA-2002] E. Jeanneau, N. Audebrand,, D. Louër, J. Mater. Chem., 12, 2383, 2002.
- [JEN-1965] I.L. Jenkins, F.H. Moore, M.J. Waterman, J. Inorg. Nucl. Chem, 27, 77, 1965.
- [KOH-1901] V. Kohlschütter, H. Rossi, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 34, 2, 1472, 1901.
- [KOJ-1978] B. Kojić-Prodić, Živa Ružić-Toroš, Acta Cryst., B34, 2001, 1978.
- [KOV-1961] Kovalenko, P. N. and Bagdasarov, K. N., The solubility of zirconium hydroxide, Russ. J. Inorg. Chem., 6, 3, 272, 1961.
- [LEG-1976] J-P Legros, Y Jeannin, Acta Crystallogr., B32, 2497, 1976.
- [MCD-1967] T. R. R. McDonald et J. M. Spink, Acta Crystallogr. 23, 944, 1967.
- [MES-2000] C.Mesmin « Nouvelles méthodes de co-conversion par voie aqueuse de l'uranium(IV) et du plutonium(IV) pour préparer des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> en vue de la fabrication de combustibles MOX »Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI ORSAY, 2000.

- [MIC-1988] A. Michaelides et al, *Materials Research Bulletin*, 23, 4, 579, 1988.
- [MOR-2000] K.P. Morl, J-P. Sutter, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 39, 1626, 2000.
- [OLL-1969] W. Ollendorff, F. Weigel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 263, 1969.
- [ORI-2002] P. Orioli, B. Bruni, M. Di Vaira, *Inorg. Chem.*, 41, 4312, 2002.
- [PAL-2001] K.K. Palkina, N.E. Kuz'mina, O.V. Koval'chukova, S.B. Strashnova, B.E. Zaitsev, *Russian Journal of Inorg. Chem.*, 46(9), 1348, 2001.
- [PIT-1979] Pitzer, K, S, *Acc.Chem. Res*, 12, 271, 1979.
- [POO-1987] MD Poojary, *Proc.Indian Acad. Sci (Chem.Sci)*, 99 N°5-6, 311, 1987.
- [PRI-1954] G.E. Pringle, *Acta Cryst.*, 7, 716, 1954.
- [PYY-1989] P. Pyykko, L. G. Laakkonen, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.*, 28, 1801, 1989.
- [RIE-1966] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 20, 508, 1966.
- [ROD-2000] Rodriguez-Carvajal, J., Fullprof, version 2000, ILL., 2000.
- [ROS-1977] A. Rosenzweig, R.R. Ryan, *Cryst. Structure Comm.*, 6, 53, 1977.
- [QUA-2002] Quadrelli, E.A., *Inorg Chem.*, 41, 167, 2002.
- [SEA-1993] Seaborg, G. T. *Radiochimica Acta*, 61, 115, 1993.
- [SEM-1977] Semmingsen, D ; Hollander, F.J ; Koetzle, T.F., *J. Chem. Phys.*, 66, 4405, 1977.
- [SHA-1976] Shannon, R. D. *Acta Cryst.*, A32, 751, 1976.
- [SHE-2001] G.M. Sheldrick, « SADABS, Bruker-Siemens area detector absorption and other correction, Version 2.03 », Goetingen, Germany, 2001.
- [SHE-1998] G.M. Sheldrick, "SHELXTL NT, Program suite for solution and refinement of crystal structure", version 5.1, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, 1998.
- [SKO-1989] D. Skoog, *Analysis Instrumental.*, Mc Graw Hill, México, 1989.
- [SPE-2005] Spek, A. L. (2005). PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht, University, NL, available *via* <http://www.cryst.chem.uu.nl/platon> (for Unix) and <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/platon/> (for MS Windows).
- [SPI-1987] M.R. Spirlet, *Acta Cryst.*, C43, 19-21, 1987.
- [SUG-1975] D. N. Suglobov, L. G. Machirov, *Radiokhimiya*, 17, 699, 1975.
- [TED-1968] P.H. Tedesco, H.F. Walton, *Inorg. Chem.*, 8, 4, 932, 1969.
- [THU-2007] P. Thuéry, *Polyhedron*, 26, 101, 2007.
- [TRO-2001] J-C. Trombe, P. Thomas and C. Brouca-Cabarrecq, *Solid State Sciences*, 3, 309, 2001.
- [UNA-1997] Ünaleroğlu et al, *Polyhedron*, 16(23), 2155-2161, 1997.
- [VAN-2004] S. Van den Berghe, A. Leeners, C. Ritter, *J. Solid State Chemistry*, 177, 2231, 2004.

- 
- [VER-2004] B. Vertruyen, B. Robertz, B. Guillaume, A. Rulmont, M-R. Spirlet, *Acta Cryst.*, C60, m233-m234, 2004.
- [VIG-2007a] N. Vigier, Thèse Lille, Octobre 2007.
- [VIG-2007b] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, F. Abraham, *Journal of Alloys and Compounds*, 444-445, 594, 2007.
- [WAL-1976] P. F. Walsh et D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, 65, 2387, 1976.
- [WEL-1988] M.T.Weller, P.G.Dickens, D.J. Penny, *Polyhedron*, 7, 243-244, 1988.
- [WEN-1961] W.W.Wendlandt, T.D.George, G.R.Horton, *J Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 273, 1961.
- [WER-1974] Wertheim G. K., Butler M. A., West K.W., Buchana D. N. E., *Rev. Sci. Instrum.*, 45(11), 1369, 1974.
- [WES-1963] West, R ;Powell, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2577, 1963.
- [WIL-1982] A. S. Wilson, *Cryst. Struct. Comm.*, 11, 809, 1982.
- [YOU-1982] R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, 15, 430, 1982.
- [YUF-1999] D. S. Yufit, D.J. Price, J. A. K. Howard, S. O. H. Gutschke, A. K. Powellb, P. T. Wood, *Chem.Comm.*, 1561, 1999.



---

## ANNEXES

---

## ANNEXES

## ANNEXE I : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural

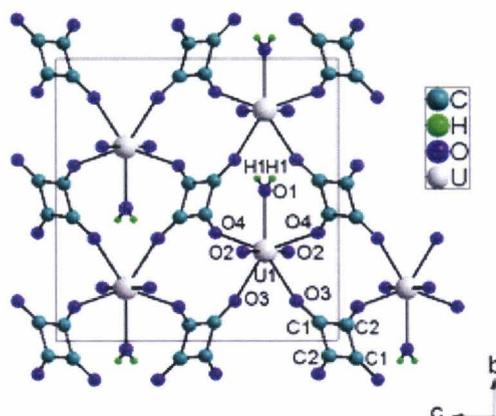
*Les composés à base d'uranium (VI)*Tableau 16. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Composé	$\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Formule empirique	UC4O7H2
Masse molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	400.09
Longueur d'onde $\text{Å}$	0.71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pbcn
a $\text{Å}$	5.69140(10)
b $\text{Å}$	11.3023(3)
c $\text{Å}$	10.5557(2)
Volume $\text{Å}^3$	679.01(3)
Z	3
Densité calculée $\text{Mg}/\text{m}^3$	2.935
Coefficient d'absorption $\text{mm}^{-1}$	17.927
F(000)	522
Température K	273(2)
$\theta/^\circ$	3.61 to 31.92°.
Indices	$-8 \leq h \leq 5, -16 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 14$
Réflexions collectées	11266
Réflexions indépendantes	1092 [R(int) = 0.0333]
Completeness to theta <sup>(1)</sup> = 27.82°	92.7 %
Goodness-of-fit <sup>(2)</sup>	0.977
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ], R1/wR2	0.0143, 0.0366
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0293, 0.0424
Résidus +/- $e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.662 / -0.905

(1) exhaustivité

(2) qualité de l'ajustement

Tableau 17. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^3$ ) de  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Atome	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	4c	0	0.1846(1)	0.7500	0.013(1)
C(1)	8d	0.0558(6)	0.4357(3)	0.9373(3)	0.015(1)
C(2)	8d	0.3649(6)	0.0548(3)	0.9700(3)	0.015(1)
O(1)	4c	0	-0.0311(4)	0.7500	0.045(1)
O(2)	8d	0.2687(4)	0.1869(2)	0.6684(2)	0.025(1)
O(3)	8d	0.1295(4)	0.3606(2)	0.8602(2)	0.019(1)
O(4)	8d	0.2010(4)	0.1191(2)	0.9328(2)	0.020(1)
H(1)	8d	-0.081(10)	-0.0730(40)	0.7230(50)	0.036

Tableau 18. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ), angles d'uranyle ( $^\circ$ ) dans  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

U(1)-O(1)	2.439(4)
U(1)-O(2), O(2) #1	1.755(2)
U(1)-O(3), O(3) #1	2.419(2)
U(1)-O(4), O(4) #1	2.362(2)
C(1)-C(2)#2	1.462(4)
C(1)-C(2)#3	1.466(5)
C(2)-C(1)#4	1.462(4)
C(2)-C(1)#5	1.466(5)
C(1)-O(3)	1.249(4)
C(2)-O(4)	1.246(4)

#1  $-x, y, -z+3/2$ #2  $-x+1/2, y+1/2, z$ #3  $x-1/2, -y+1/2, -z+2$ #4  $-x+1/2, y-1/2, z$ #5  $x+1/2, -y+1/2, -z+2$

$\alpha$ ,  $\beta$ -[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] et  $\gamma$ -[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O

Tableau 19. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des trois hydroxy-oxalates d'uranyle.

Composé	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Formule empirique	U <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>12</sub> H <sub>4</sub>	U <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>12</sub> H <sub>4</sub>	U <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>13</sub> H <sub>8</sub>
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	698.13	698.13	716.14
Longueur d'onde Å	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	triclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P $\bar{1}$	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c
a Å	6.097(2)	12.180(3)	5.5095(12)
b Å	5.547(2)	8.223(2)	15.195(3)
c Å	7.806(3)	10.777(3)	13.398(3)
$\alpha$ °	89.353(5)	90	90
$\beta$ °	94.387(5)	95.817(4)	93.927(3)
$\gamma$ °	97.646(5)	90	90
Volume Å <sup>3</sup>	260.8(2)	1073.8(5)	1119.0(4)
Z	1	4	4
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	4.444	4.318	4.251
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	31.055	30.180	28.972
F(000)	298	1192	1232
Température K	293(2)	293(2)	293(2)
$\theta$ /°	2.62 to 27.82°.	2.99 to 27.95°.	2.03 to 27.98°
Indices	-7≤h≤7, -7≤k≤7, -10≤l≤9	-15≤h≤15, -10≤k≤10, -13≤l≤14	-6≤h≤6 -19≤k≤19, -16≤l≤17
Réflexions collectées	2038	3872	8629
Réflexions indépendantes	1096 [R(int) = 0.0418]	1167 [R(int) = 0.0363]	2471 [R(int)= 0.0406]
Completeness to theta = 27.82°	88.7 %	90.5 %	91.7%
Goodness of fit	0.999	1.076	1.047
Données/contraintes/ paramètres	1096 / 0 / 73	1167 / 0 / 73	2471 / 0 / 155
R final [I>2sigma(I)], R1/wR2	0.0372, 0.0842	0.0267, 0.0671	0.0301, 0.0737
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0410, 0.0862	0.0324, 0.0689	0.0342, 0.0757
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	2.642 / -3.107	2.413 / -2.195	2.539 / -2.373

Tableau 20. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents

 $(\text{Å}^2)$  de  $\alpha\text{-}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Atome	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	2i	0.85247(7)	0.13427(7)	0.29675(5)	0.014(1)
C(1)	2i	0.883(2)	0.4731(19)	0.0469(13)	0.018(2)
O(1)	2i	0.9207(14)	0.1068(15)	0.1746(10)	0.021(2)
O(2)	2i	0.7716(14)	0.3691(15)	0.4187(10)	0.019(2)
O(3)	2i	0.7455(13)	0.3234(15)	0.0225(10)	0.018(2)
O(4)	2i	1.1450(13)	0.4180(15)	0.1845(10)	0.021(2)
O(5)	2i	0.8053(14)	0.1278(14)	0.535(1)	0.021(2)
O(6)	2i	0.4712(14)	0.0266(16)	0.2454(11)	0.025(2)

Tableau 21. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents

 $(\text{Å}^2)$  de  $\beta\text{-}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

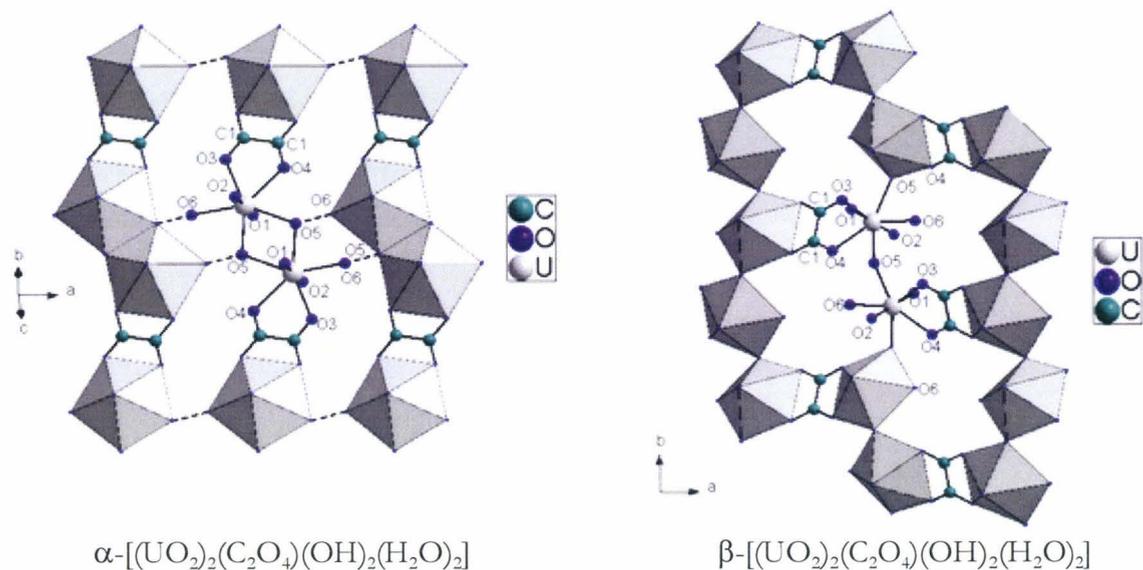
Atome	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	8f	0.28913(2)	0.02761(3)	0.79640(3)	0.019(1)
C(1)	8f	0.4888(12)	0.0890(18)	1.0220(14)	0.021(2)
O(1)	8f	0.3720(4)	0.1049(7)	0.6850(5)	0.026(1)
O(2)	8f	0.2063(5)	0.0453(7)	0.9088(5)	0.028(1)
O(3)	8f	0.4065(4)	0.1590(6)	0.9708(5)	0.026(1)
O(4)	8f	0.4431(4)	0.1418(6)	0.8915(5)	0.026(1)
O(5)	8f	0.2165(4)	0.2845(6)	0.8163(5)	0.022(1)
O(6)	8f	0.1203(5)	0.0369(6)	0.6446(7)	0.033(2)

Tableau 22. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents

 $(\text{Å}^2)$  de  $\gamma\text{-}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	4e	0.22247(5)	0.45998(2)	0.28611(2)	0.011(1)
U(2)	4e	0.47319(5)	0.18519(2)	0.04274(2)	0.009(1)
C(1)	4e	0.1310(13)	0.3524(5)	0.1186(5)	0.010(1)
C(2)	4e	0.1076(14)	0.2884(5)	0.2079(6)	0.013(2)
O(11)	4e	0.4791(10)	0.4069(4)	0.2417(4)	0.018(1)
O(12)	4e	0.0365(10)	0.5153(4)	0.3270(4)	0.013(1)
O(13)	4e	0.0251(10)	0.3133(3)	0.2820(4)	0.012(1)
O(14)	4e	0.0143(10)	0.4229(3)	0.1293(4)	0.013(1)
O(5)	4e	0.4842(9)	0.5614(3)	0.3581(4)	0.012(1)
O(50)	4e	0.7402(9)	0.1031(4)	0.0566(4)	0.012(1)
O(16)	4e	0.2217(11)	0.5827(4)	0.1645(4)	0.021(1)
O(21)	4e	0.7209(10)	0.2299(4)	0.1027(4)	0.014(1)
O(22)	4e	0.2242(10)	0.1398(4)	0.0170(4)	0.012(1)
O(23)	4e	0.2198(9)	0.2166(3)	0.1982(4)	0.011(1)
O(24)	4e	0.2618(10)	0.3288(4)	0.0446(4)	0.014(1)
O(26)	4e	0.6107(10)	0.2782(4)	0.1022(4)	0.017(1)
O(7)	4e	0.3236(19)	0.5547(4)	0.0486(5)	0.051(3)

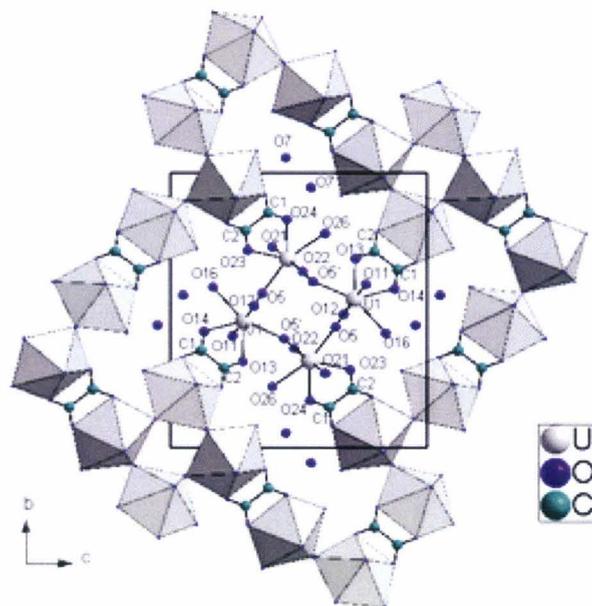
Tableau 23. Principales distances inter atomiques (Å), angles d'uranyle (°) dans  $\alpha$  et  $\beta$ -  
 $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



Composé	$\alpha$	$\beta$
U(1)–O(1)	1.763(7)	1.763(6)
U(1)–O(2)	1.766(7)	1.758(6)
U(1)–O(5)	2.359(8)	2.308(5)
U(1)–O(5)#1	2.383(9)	2.336(5)
U(1)–O(6)	2.382(8)	2.495(5)
U(1)–O(3)	2.455(8)	2.489(5)
U(1)–O(4)	2.426(8)	2.474(5)
O(1)–U(1)–O(2)	177.4(4)	178.8(2)
C(1)–O(3)	1.248(13)	1.244(8)
C(1)–O(4)	1.238(14)	1.257(8)
C(1)–C(1)	1.55(2)	1.560(15)

#1 2-x, -y, 1-z pour ( $\alpha$ ) et  $\frac{1}{2}$ -x, y-1/2, 3/2-z for ( $\beta$ ).

Tableau 24. Principales distances inter atomiques (Å), angles d'uranyle (°) dans  $\gamma$ -  
 $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



U(1)		U(2)	
U(1)–O(11)	1.766(6)	U(2)–O(21)	1.767(5)
U(1)–O(12)	1.775(6)	U(2)–O(22)	1.774(5)
U(1)–O(5)	2.279(5)	U(2)–O(5)	2.306(5)
U(1)–O(50)	2.311(5)	U(2)–O(50)	2.286(5)
U(1)–O(13)	2.479(5)	U(2)–O(23)	2.473(5)
U(1)–O(14)	2.461(5)	U(2)–O(24)	2.473(5)
U(1)–O(16)	2.476(6)	U(2)–O(26)	2.478(5)
O(11)–U(1)–O(12)	178.1(3)	O(21)–U(2)–O(22)	179.7(3)
C(2)–O(13)	1.250(9)		
C(1)–O(14)	1.252(9)		
C(2)–O(23)	1.256(9)		
C(1)–O(24)	1.239(9)		
C(1)–C(2)	1.541(11)		

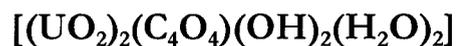
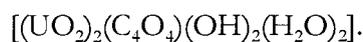
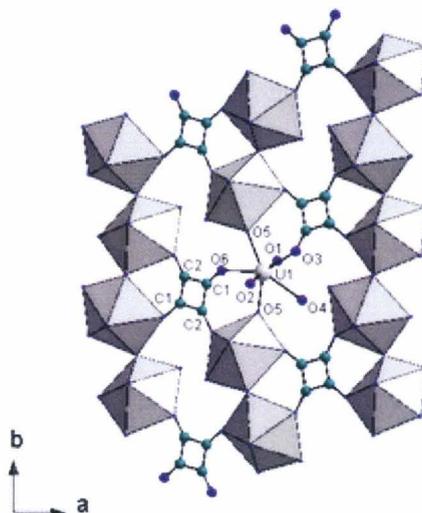


Tableau 25. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de



Composé	$[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Formule empirique	U <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>12</sub> H <sub>6</sub>
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	722.15
Longueur d'onde Å	0.71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a Å	12.9870(7)
b Å	8.4304(5)
c Å	10.4300(6)
β °	100.588(2)°
Volume Å <sup>3</sup>	1122.49(11)
Z	4
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	4.273
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	7.304
F(000)	1240
Température K	273(2)
θ/°	2.90 to 34.69°.
Indices	-20 ≤ h ≤ 20, -11 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16
Réflexions collectées	7811
Réflexions indépendantes	2252 [R(int) = 0.0365]
Completeness to theta = 27.82°	93.1 %
Goodness-of-fit	1.056
Données / contraintes / paramètres	2252 / 0 / 82
R final [I > 2σ(I)], R1/wR2	0.0247, 0.0530
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0350, 0.0561
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	1.332 / -1.376

Tableau 26. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>) de [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Atom	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	8f	0.2081(1)	0.1343(1)	0.7200(1)	0.012(1)
C(1)	8f	0.4456(3)	0.0618(5)	0.9344(5)	0.015(1)
C(2)	8f	0.0367(3)	0.3941(6)	0.5317(5)	0.017(1)
O(1)	8f	0.1508(3)	0.2020(5)	0.8507(4)	0.025(1)
O(2)	8f	0.2619(3)	0.0614(4)	0.5863(3)	0.022(1)
O(3)	8f	0.0767(3)	0.2630(4)	0.5655(4)	0.027(1)
O(4)	8f	0.0515(3)	-0.0396(4)	0.6370(4)	0.023(1)
O(5)	8f	0.2722(3)	0.3853(4)	0.6843(3)	0.017(1)
O(6)	8f	0.3822(3)	0.1448(4)	0.8564(4)	0.023(1)

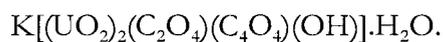
Tableau 27. Principales distances inter atomiques (Å), angles d'uranyle (°) dans [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

U(1)-O(1)	1.764(4)
U(1)-O(2)	1.780(3)
U(1)-O(3)	2.381(3)
U(1)-O(4)	2.527(3)
U(1)-O(5)	2.328(3)
U(1)-O(5)#1	2.319(3)
U(1)-O(6)	2.442(3)
O(1)-U(1)-O(2)	177.91(16)
C(2)-O(3)	1.244(5)
C(1)-O(6)	1.258(5)
C(1)-C(2)#2	1.459(6)
C(1)-C(2)#1	1.466(6)
C(2)-C(1)#3	1.459(6)
C(2)-C(1)#2	1.466(6)

#1  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; #2  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ , #3  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

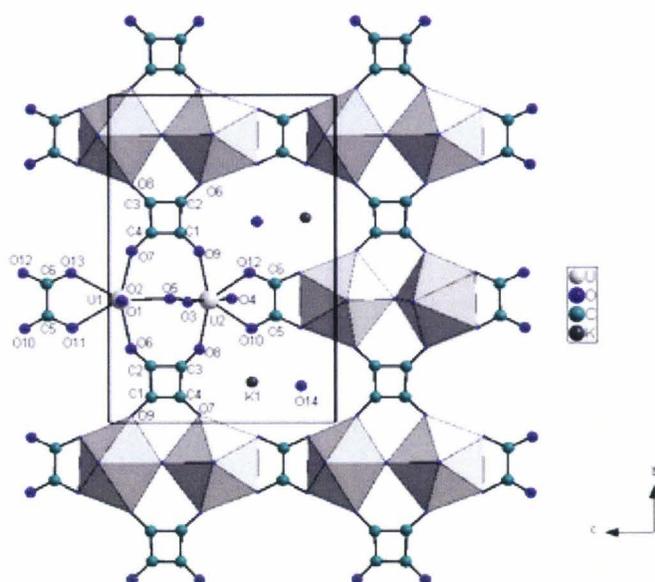
**K[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(OH)].H<sub>2</sub>O**

Tableau 28. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de



Composé	<b>K[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(OH)].H<sub>2</sub>O</b>
Formule empirique	U <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>14</sub> H <sub>3</sub>
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	775.13
Longueur d'onde Å	0.71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a Å	8.8400(11)
b Å	15.6843(15)
c Å	10.5408(9)
β °	105.516(5)
Volume Å <sup>3</sup>	1408.2(3)
Z	4
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	3.657
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	55.851
F(000)	1340
Température K	273(2)
θ/°	2.39 to 28.79°.
Indices	-11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -13 ≤ l ≤ 13
Réflexions collectées	19650
Réflexions indépendantes	3556 [R(int) = 0.0867]
Completeness to theta = 27.82°	97.1 %
Goodness-of-fit	0.984
Données/contraintes/ paramètres	3556 / 0 / 208
R final [I > 2σ(I)], R1/wR2	0.0409, 0.0753
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0943, 0.0929
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	1.473 / -2.113

Tableau 29. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .



Atom	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	4e	0.7583(1)	0.1254(1)	0.4532(1)	0.015(1)
U(2)	4e	0.7247(1)	-0.3732(1)	0.4480(1)	0.015(1)
K(1)	4e	0.12337(3)	0.1238(2)	0.3662(2)	0.022(1)
C(1)	4e	0.7360(20)	-0.5780(8)	0.3167(16)	0.018(4)
C(2)	4e	0.7400(20)	0.3275(9)	0.3198(14)	0.020(4)
C(3)	4e	0.7550(20)	-0.1700(9)	0.3209(14)	0.019(4)
C(4)	4e	0.7500(20)	-0.0785(8)	0.3151(15)	0.017(4)
C(5)	4e	0.6719(14)	-0.3246(7)	0.7347(12)	0.016(3)
C(6)	4e	0.8360(15)	0.0773(7)	0.7688(13)	0.019(3)
O(1)	4e	0.9550(9)	0.1280(6)	0.4452(8)	0.026(2)
O(2)	4e	0.5644(9)	0.1214(6)	0.4651(8)	0.025(2)
O(3)	4e	0.5284(9)	-0.3673(6)	0.3497(8)	0.026(2)
O(4)	4e	0.9192(9)	-0.3774(6)	0.5474(8)	0.030(2)
O(5)	4e	0.6720(8)	0.1231(5)	0.2306(7)	0.017(2)
O(6)	4e	0.7334(17)	0.2749(6)	0.4061(11)	0.027(3)
O(7)	4e	0.7473(15)	-0.0235(6)	0.4029(11)	0.022(3)
O(8)	4e	0.7413(17)	-0.2241(6)	0.4044(12)	0.028(3)
O(9)	4e	0.7334(16)	-0.5220(6)	0.4031(11)	0.028(3)
O(10)	4e	0.6727(11)	-0.2867(5)	0.6316(8)	0.024(2)
O(11)	4e	0.8262(12)	0.2113(5)	0.6566(9)	0.029(2)
O(12)	4e	0.6611(11)	-0.4565(5)	0.6232(8)	0.024(2)
O(13)	4e	0.8348(11)	0.0439(5)	0.6617(9)	0.026(2)
O(14)	4e	0.3591(10)	0.1126(6)	0.1552(8)	0.026(2)

Tableau 30. Principales distances inter atomiques (Å), angles d'uranyle (°) dans  
 $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

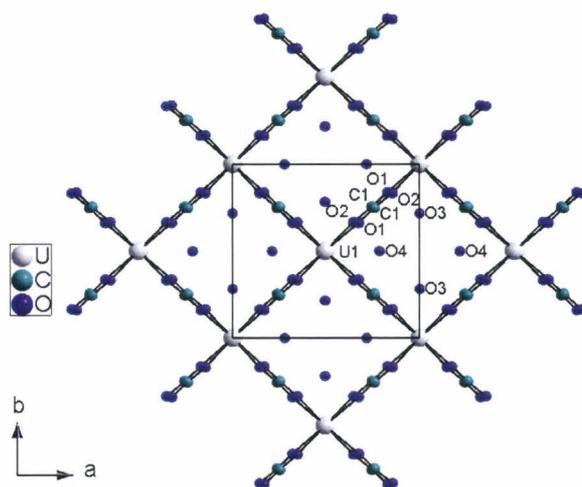
U(1)		U(2)	
U(1)-O(1)	1.763(8)	U(2)-O(3)	1.770(8)
U(1)-O(2)	1.753(7)	U(2)-O(4)	1.759(8)
U(1)-O(5)	2.265(7)	U(2)-O(5) #3	2.302(7)
U(1)-O(6)	2.395(9)	U(2)-O(8)	2.394(9)
U(1)-O(7)	2.391(9)	U(2)-O(9)	2.386(9)
U(1)-O(11)	2.466(8)	U(2)-O(10)	2.505(8)
U(1)-O(13)	2.476(9)	U(2)-O(12)	2.447(8)
O(1)-U(1)-O(2)	178.5(4)	O(3)-U(2)-O(4)	178.9(4)
O(1)-K(1)	2.804(8)	C(1)-O(9)	1.271(16)
O(2)-K(1)#2	2.829(8)	C(1)-C(4)#3	1.43(3)
O(3)-K(1)#3	2.783(8)	C(1)-C(2)#5	1.484(15)
O(7)-K(1)#1	2.864(11)	C(2)-O(6)	1.242(16)
O(8)-K(1)#1	2.844(11)	C(2)-C(1)#6	1.484(15)
O(10)-K(1)#1	2.684(9)	C(2)-C(3)#4	1.49(2)
O(13)-K(1)#1	2.697(9)	C(3)-O(8)	1.252(16)
O(14)-K(1)#2	2.744(8)	C(3)-C(4)	1.437(15)
		C(3)-C(2)#3	1.49(2)
		C(4)-O(7)	1.270(16)
		C(4)-C(1)#4	1.43(3)
		C(5)-O(10)	1.240(13)
		C(5)-O(11)#7	1.273(14)
		C(5)-C(6)#7	1.540(14)
		C(6)-O(13)	1.242(14)
		C(6)-O(12)#8	1.251(14)
		C(6)-C(5)#8	1.540(14)
		O(12)-C(6)#7	1.251(14)

#1  $-x+2,-y,-z+1$ #2  $x-1,y,z$ #3  $-x+3/2,y-1/2,-z+1/2$ #4  $-x+3/2,y+1/2,-z+1/2$ #5  $x,y-1,z$ #6  $x,y+1,z$ #7  $-x+3/2,y-1/2,-z+3/2$ #8  $-x+3/2,y+1/2,-z+3/2$

*Les composés contenant un atome métallique M<sup>4+</sup>***U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O**Tableau 31. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Composé	U(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Formule empirique	UC <sub>4</sub> O <sub>14</sub> H <sub>12</sub>
Masse molaire g/mol	522.17
Longueur d'onde Å	0.71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
a Å	9.0953(12)
b Å	8.9896(16)
c Å	7.9046(13)
β °	92.212(10)
Volume Å <sup>3</sup>	645.82(18)
Z	2
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	2.654
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	12.615
F(000)	468
Temperature K	100
Θ °	2.58 to 30.27
Indices	-12 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 11
Reflexions collectées	3894
Reflexions indépendantes	944 [R(int) = 0.0601]
Completeness to theta = 27.82°	92,5%
Goodness-of-fit	1.193
Données/contraintes/ paramètres	944 / 0 / 38
R final [I > 2σ(I)], R1/wR2	0.0593, 0.1665
R (toutes les données), R1/wR2	0.0593, 0.1665
Coefficient d'extinction	0.0030(17)
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	5.740 / -2.952

Tableau 32. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



Atome	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.017(1)
C(1)	8j	0.2560(20)	0.2470(30)	0.0980(20)	0.051(4)
O(1)	8j	0.1738(19)	0.1620(20)	0.1706(16)	0.059(4)
O(2)	8j	0.3530(30)	0.3330(30)	0.1630(20)	0.104(9)
O(3)	4h	0.5000	0.2170(20)	0.5000	0.053(4)
O(4)	4i	0.2840(30)	0	0.5140(30)	0.054(5)

Tableau 33. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

U(1)-O(1) #1 #2 #3 #4	2.504(16)
U(1)-O(2) #4 #5 #6 #7	2.417(19)
C(1)-C(1)#4	1.56(4)
C(1)-O(1)	1.22(2)
C(1)-O(2)	1.27(3)

#1 -x,-y,-z

#5 x-1/2,y-1/2,z

#2 x,-y,z

#6 x-1/2,-y+1/2,z

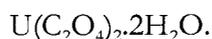
#3 -x,y,-z

#7 -x+1/2,y-1/2,-z

#4 -x+1/2,-y+1/2,-z

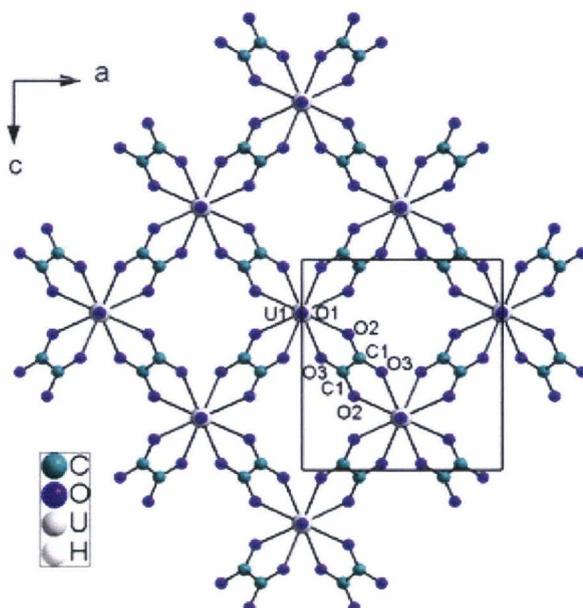
**U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

Tableau 34. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de



Composé	<b>U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>
Formule empirique	UC <sub>4</sub> O <sub>10</sub> H <sub>4</sub>
Masse molaire g/mol	450.10
Longueur d'onde Å	0.71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Ccca
a Å	8.4560(17)
b Å	10.426(2)
c Å	9.525(2)
Volume Å <sup>3</sup>	839.7(3)
Z	4
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	3.560
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	19.375
F(000)	800
Temperature K	293(2)
Θ °	3.77 to 28.88
Indices	-10<=h<=11, -13<=k<=13, -12<=l<=12
Reflexions collectées	2959
Reflexions indépendantes	519 [R(int) = 0.0530]
Completeness to theta = 27.82°	92,7%
Goodness-of-fit	0.884
Données/contraintes/ paramètres	519 / 0 / 37
R final [I>2sigma(I)], R1/wR2	0.0365, 0.0970
R (toutes les données), R1/wR2	0.0488, 0.1045
Coefficient d'extinction	0.0032(5)
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	1.719 / -1.276

Tableau 35. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



Atome	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	4a	0.0000	0.2500	0.2500	0.016(1)
C(1)	16i	2908(13)	0.3086(12)	0.4687(13)	0.023(2)
O(1)	8f	0.0000	0.0108(14)	0.2500	0.050(4)
O(2)	16i	0.2354(9)	0.3464(8)	0.3516(8)	0.021(2)
O(3)	16i	0.4032(14)	0.3539(11)	0.5327(12)	0.055(4)

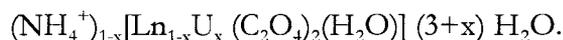
Tableau 36. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

U(1)-O(1), O(1) #1	2.494(15)
U(1)-O(2), O(2) #1 #2 #3	2.431(7)
U(1)-O(3) #4 #5 #6 #7	2.475(9)
O(1)#1-U(1)-O(1)	180.00
C(1)-C(1)#7	1.53(2)
C(1)-O(2)	1.272(14)
C(1)-O(3)	1.224(14)

#1  $-x, -y+1/2, z$ #6  $-x+1/2, y, z-1/2$ #2  $-x, y, -z+1/2$ #7  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ #3  $x, -y+1/2, -z+1/2$ #4  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ #5  $x-1/2, y, -z+1$

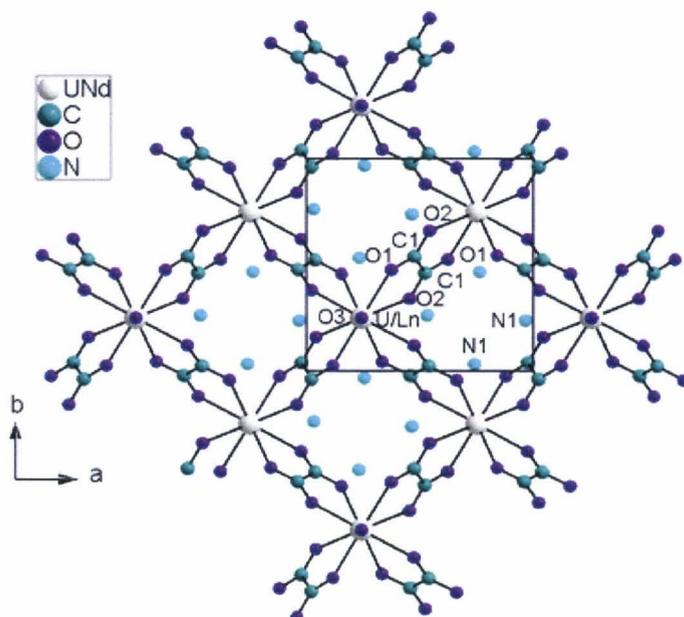


Tableau 37. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des phases



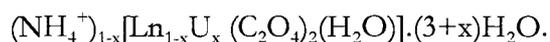
Composé Ln=	Y	Pr	Gd	Tb
Formule empirique	Y <sub>0.53</sub> U <sub>0.47</sub>	Pr <sub>0.58</sub> U <sub>0.42</sub>	Gd <sub>0.75</sub> U <sub>0.25</sub>	Tb <sub>0.48</sub> U <sub>0.52</sub>
	C <sub>4</sub> O <sub>12.47</sub> N <sub>0.53</sub> H <sub>11.06</sub>	C <sub>4</sub> O <sub>12.42</sub> N <sub>0.58</sub> H <sub>11.16</sub>	C <sub>4</sub> O <sub>12.25</sub> N <sub>0.75</sub> H <sub>11.5</sub>	C <sub>4</sub> O <sub>12.52</sub> N <sub>0.48</sub> H <sub>10.96</sub>
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	425.12	447.82	443.57	466.18
Longueur d'onde Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	P4/n	P4/n	P4/n	P4/n
a Å	8.7365(4)	8.9116(6)	8.7686(3)	8.7239(12)
c Å	7.9487(9)	7.9326(13)	7.9362(5)	7.854(2)
Volume Å <sup>3</sup>	606.70(8)	629.98(12)	610.20(5)	597.7(2)
Z	2	2	2	2
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	2.335	2.386	2.507	2.564
Coef.Abs. mm <sup>-1</sup>	9.157	8.438	9.432	9.813
F(000)	394	414	419	420
Temperature K	273(2)	273(2)	273(2)	273(2)
θ °	2.56 to 38.95	2.57 to 36.20	2.57 to 32.54	3.30 to 28.48
Indices	-14 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11 -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collectées	12887	29034	10860	4988
Reflections indépendantes	1755	1532	1118	753
	0.0349]	0.0996]	0.0421]	0.0541]
Completeness to theta	38.95°-99.3%	36.20°-100%	32.54°-100%	28.48°-97.4%
Goodness-of-fit	1.108	1.022	1.160	1.142
Données/contraintes/paramètres	1755 / 0 / 44	1532 / 0 / 44	1118 / 0 / 44	753 / 0 / 46
R final [I>2sigma(I)], R1/wR2	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0697	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0672	R1 = 0.0235 wR2 = 0.0604	R1 = 0.0392 wR2 = 0.0872
R (toutes les données), R1/wR2	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0736	R1 = 0.0733, wR2 = 0.0751	R1 = 0.0286 wR2 = 0.0628	R1 = 0.0455 wR2 = 0.0903
Coefficient d'extinction	/	0.0067(8)	0.005(8)	/
Largest diff. peak / hole e.Å <sup>-3</sup>	0.896 / -0.895	1.070 / -1.281	1.755 / -0.664	5.007 / -1.246

Tableau 38. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents

 $(\text{\AA}^2)$  des phases  $(\text{NH}_4^+)_{1-x}[\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$ .


Atom	Site	x	y	z	U(eq)
U/Ln Y	2c	1/4	1/4	0.0667(1)	0.021(1)
Pr	2c	1/4	1/4	0.0672(1)	0.025(1)
Gd	2c	1/4	1/4	0.0676(1)	0.022(1)
Tb	2c	1/4	1/4	0.0688(1)	0.018(1)
C(1) Y	8g	0.4762(2)	0.5400(2)	0.0832(2)	0.020(1)
Pr	8g	0.4770(4)	0.5382(4)	0.0833(4)	0.030(1)
Gd	8g	0.4766(4)	0.5401(4)	0.0816(4)	0.030(1)
Tb	8g	0.4754(1)	0.5404(9)	0.0817(9)	0.019(2)
O(1) Y	8g	0.3745(2)	0.4754(2)	0.1681(2)	0.028(1)
Pr	8g	0.3797(3)	0.4757(3)	0.1697(3)	0.039(1)
Gd	8g	0.3770(3)	0.4758(3)	0.1696(4)	0.042(1)
Tb	8g	0.3756(6)	0.4767(6)	0.1710(8)	0.022(1)
O(2) Y	8g	0.5428(2)	0.6628(2)	0.1179(2)	0.025(1)
Pr	8g	0.5428(3)	0.6595(3)	0.1179(3)	0.034(1)
Gd	8g	0.5423(3)	0.6633(3)	0.1158(4)	0.038(1)
Tb	8g	0.5420(7)	0.6653(6)	0.1174(8)	0.022(1)
O(3) Y	2c	1/4	1/4	0.3695(5)	0.032(1)
Pr	2c	1/4	1/4	0.3782(8)	0.045(1)
Gd	2c	1/4	1/4	0.3707(8)	0.041(1)
Tb	2c	1/4	1/4	0.3774(5)	0.034(2)
N(1) Y	8g	0.2407(6)	0.5323(5)	0.5451(4)	0.067(1)
Pr	8g	0.2375(7)	0.5345(6)	0.5434(5)	0.074(2)
Gd	8g	0.2402(1)	0.5321(8)	0.5446(6)	0.086(2)
Tb	8g	0.235(3)	0.5348(12)	0.5447(8)	0.044(3)

Tableau 39. Principales distances inter atomiques (Å), angles d'uranyle (°) dans les phases



<b>U(1)-O(1), O(1) #1 #2 #3</b>	
Y	2.390(1)
Pr	2.458(2)
Gd	2.411(3)
Tb	2.399(5)
<b>U(1)-O(2) #4 #5 #6 #7</b>	
Y	2.4513(15)
Pr	2.493(3)
Gd	2.452(3)
Tb	2.445(6)
<b>U(1)-O(3)</b>	
Y	2.407(4)
Pr	2.467(6)
Gd	2.406(6)
Tb	2.423(12)
<b>C(1)-O(1)</b>	
Y	1.250(2)
Pr	1.238(4)
Gd	1.252(4)
Tb	1.248(10)
<b>C(1)-O(2)</b>	
Y	1.251(2)
Pr	1.260(4)
Gd	1.255(4)
Tb	1.267(10)
<b>C(1)-C(1) #6</b>	
Y	1.552(4)
Pr	1.541(7)
Gd	1.529(7)
Tb	1.525(15)

#1  $y, -x+1/2, z$ #2  $-x+1/2, -y+1/2, z$ #3  $-y+1/2, x, z$ #4  $x-1/2, y-1/2, -z$ #5  $-y+1, x-1/2, -z$ #6  $-x+1, -y+1, -z$ #7  $y-1/2, -x+1, -z$

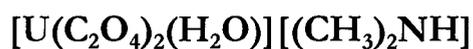
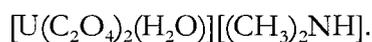
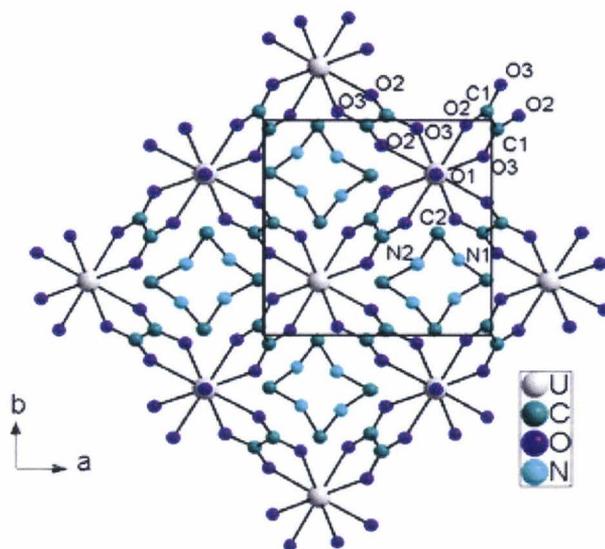


Tableau 40. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de



Composé	$[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$
Formule empirique	$\text{UC}_6\text{O}_9\text{N}_1\text{H}_9$
Masse molaire $\text{g.mol}^{-1}$	477.166
Longueur d'onde $\text{Å}$	0.71073
Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	$P4/ncc$
a $\text{Å}$	8.7803(2)
b $\text{Å}$	8.7803(2)
c $\text{Å}$	15.5826(7)
Volume $\text{Å}^3$	1201.32(7)
Z	4
Densité calculée $\text{Mg/m}^3$	2.639
Coefficient d'absorption $\text{mm}^{-1}$	10.241
F(000)	842
Température K	100
$\theta/^\circ$	2.61 to 32.10°
Indices	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 23$
Réflexions collectées	24136
Réflexions indépendantes	1062 [R(int) = 0.0562]
Completeness to $\theta = 32.10^\circ$	99.9%
Goodness of fit	1.216
Données/contraintes/ paramètres	1062 / 0 / 42
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ], R1/wR2	0.0382, 0.1002
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0641, 0.1117
Résidus +/- e. $\text{Å}^{-3}$	2.219 / -1.686

Tableau 41. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ .

Atome	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	4c	0.2500	0.2500	0.4600(1)	0.022(1)
C(1)	16g	0.4773(8)	-0.0409(8)	0.4592(4)	0.019(1)
O(1)	4c	0.2500	0.2500	0.3066(7)	0.031(2)
O(2)	16g	0.3820(6)	0.0217(6)	0.4108(3)	0.026(1)
O(3)	16g	0.3327(6)	0.4612(5)	0.5548(3)	0.024(1)
C(2)	16g	-0.0250(17)	0.2555(17)	0.2256(8)	0.026(2)
N(1)	8f	-0.1500(30)	0.3500(30)	0.2500	0.040(9)
N(2)	8f	-0.1700(50)	0.1700(50)	0.2500	0.068(14)

Tableau 42. Principales distances inter atomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ .

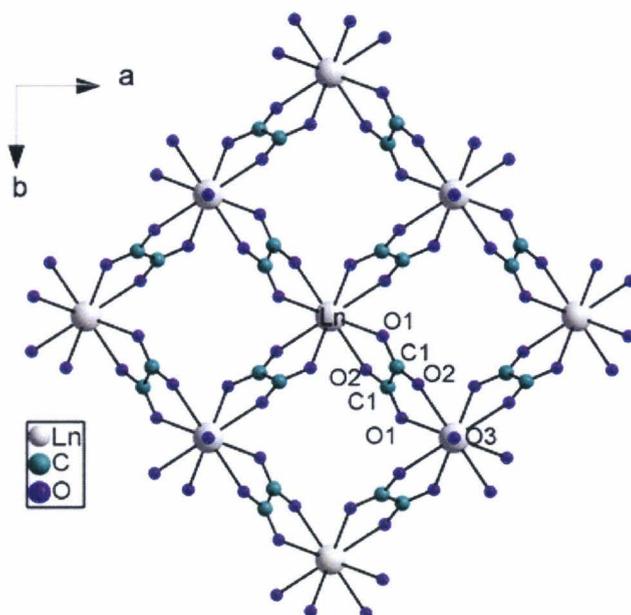
U(1)-O(1)	2.390(10)
U(1)-O(2), O(2) #1 #2 #3	2.439(5)
U(1)-O(3), O(3) #1 #2 #3	2.479(5)
C(1)-C(1) #5	1.513(13)
C(1)-O(2)	1.254(8)
C(1)-O(3) #4 #6	1.253(8)
C(2)-N(1) #7	1.427(16)
C(2)-N(2) #8	1.53(2)

#1  $y, -x+1/2, z$ #4  $-y+1, x-1/2, -z+1$ #7  $y-1/2, x+1/2, -z+1/2$ #2  $-x+1/2, -y+1/2, z$ #5  $-x+1, -y, -z+1$ #8  $-x-1/2, -y+1/2, z$ #3  $-y+1/2, x, z$ #6  $y+1/2, -x+1, -z+1$

Tableau 43. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des Phases quadratiques  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  avec Ln=Ce et Nd.

Composé	$[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$
Formule empirique	$\text{Ce}_1\text{C}_5\text{O}_9\text{N}_1\text{H}_7$	$\text{Nd}_1\text{C}_5\text{O}_9\text{N}_1\text{H}_7$
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	365.24	369.36
Longueur d'onde Å	0.71073	0.71073
Système cristallin	quadratique	quadratique
Groupe d'espace	P4/ncc	P4/ncc
a Å	8.9807(4)	8.858(2)
b Å	8.9807(4)	8.858(2)
c Å	15.6289(10)	15.666(5)
Volume Å <sup>3</sup>	1260.52(11)	1229.1(6)
Z	4	4
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	1.925	1.996
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	3.641	4.255
F(000)	696	704
Température K	293(2)	293(2)
θ/°	2.61 to 49.80	2.25 to 29.53
Indices	-19 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 19, -31 ≤ l ≤ 33	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21
Réflexions collectées	35522	8864
Réflexions indépendantes	3267 [R(int) = 0.0416]	840 [R(int) = 0.0381]
Completeness to theta = 32.10°	99.1%	96.8%
Goodness of fit	1.147	1.390
Données/contraintes/ paramètres	3267 / 0 / 46	840 / 0 / 45
R final [I > 2σ(I)], R1/wR2	0.0407, 0.0978	0.0366, 0.1624
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0597, 0.1055	0.0487, 0.1706
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	2.486 / -1.042	2.033 / -1.232

Tableau 44. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  avec Ln=Ce et Nd.



Atome	Site	x	y	z	U(eq)
Ln Ce	4c	0.2500	0.2500	0.0399(1)	0.017(1)
<b>Nd</b>	<b>4c</b>	<b>0.2500</b>	<b>0.2500</b>	<b>0.0414(1)</b>	<b>0.009(1)</b>
C(1) Ce	16g	0.4609(3)	-0.0182(3)	-0.0426(1)	0.021(1)
<b>Nd</b>	<b>16g</b>	<b>0.4589(7)</b>	<b>-0.0181(7)</b>	<b>-0.0419(3)</b>	<b>0.013(1)</b>
O(1) Ce	16g	0.3364(2)	0.0392(2)	-0.0560(1)	0.027(1)
<b>Nd</b>	<b>16g</b>	<b>0.3313(4)</b>	<b>0.0380(4)</b>	<b>-0.0540(2)</b>	<b>0.015(1)</b>
O(2) Ce	16g	0.4714(2)	0.1048(3)	0.0928(1)	0.031(1)
<b>Nd</b>	<b>16g</b>	<b>0.4706(4)</b>	<b>0.1048(4)</b>	<b>0.0938(2)</b>	<b>0.017(1)</b>
O(3) Ce	4c	0.2500	0.2500	0.2010(3)	0.040(1)
<b>Nd</b>	<b>4c</b>	<b>0.2500</b>	<b>0.2500</b>	<b>0.1998(6)</b>	<b>0.018(2)</b>
N(1) Ce	16g	0.2411(7)	0.5315(8)	0.2781(4)	0.061(2)
<b>Nd</b>	<b>16g</b>	<b>0.2412(7)</b>	<b>0.5348(14)</b>	<b>0.2794(7)</b>	<b>0.039(4)</b>
N(2) Ce	8f	0.6247(6)	0.1247(6)	0.2500	0.037(2)
<b>Nd</b>	<b>8f</b>	<b>0.6228(10)</b>	<b>0.1228(10)</b>	<b>0.2500</b>	<b>0.021(4)</b>
N(3) Ce	8f	0.0726(12)	0.5726(12)	0.2500	0.045(4)
<b>Nd</b>	<b>8f</b>	<b>0.0663(14)</b>	<b>0.5663(14)</b>	<b>0.2500</b>	<b>0.023(7)</b>

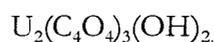
Tableau 45. Principales distances inter atomiques (Å), dans  $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5} [\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$   
avec Ln=Ce et Nd.

<b>Ln(1)-O(1), O(1) #1 #2 #3</b>	
Ce	2.5364(18)
Nd	2.506(3)
<b>Ln(1)-O(2), O(2) #1 #2 #3</b>	
Ce	2.5168(19)
Nd	2.479(3)
<b>Ln(1)-O(3)</b>	
Ce	2.518(4)
Nd	2.480(10)
<b>C(1)-O(1)</b>	
Ce	1.249(3)
Nd	1.249(7)
<b>C(1)-O(2) #4</b>	
Ce	1.262(3)
Nd	1.281(6)
<b>C(1) #4-O(2)</b>	
Ce	1.262(3)
Nd	1.281(6)
<b>C(1)-C(1) #4</b>	
Ce	1.540(4)
Nd	1.535(10)

#1  $-y+1/2, x, z$ #2  $-x+1/2, -y+1/2, z$ #3  $y, -x+1/2, z$ #4  $-x+1, -y, -z$

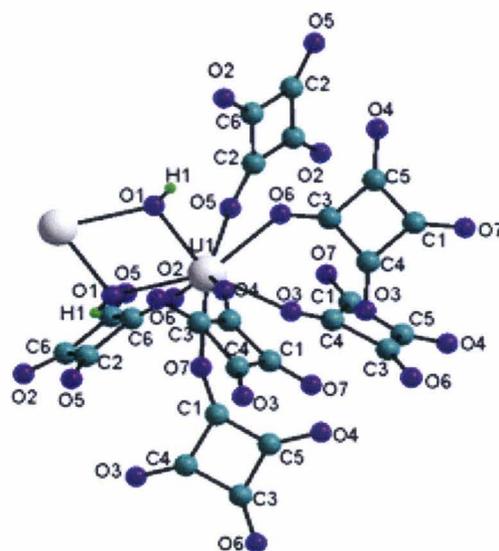
$U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ 

Tableau 46. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de



Composé	$U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$
Formule empirique	$U_2C_{12}O_{14}H_2$
Masse molaire $g \cdot mol^{-1}$	846.20
Longueur d'onde $\text{\AA}$	0.71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pbcn
a $\text{\AA}$	9.0293(18)
b $\text{\AA}$	10.253(2)
c $\text{\AA}$	17.497(4)
Volume $\text{\AA}^3$	1619.9(6)
Z	4
Densité calculée $Mg/m^3$	3.470
Coefficient d'absorption $mm^{-1}$	20.049
F(000)	1480
Température K	296(2)
$\theta/^\circ$	2.33 to 23.71
Indices	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -19 \leq l \leq 19$
Réflexions collectées	13492
Réflexions indépendantes	1227 [R(int) = 0.0907]
Completeness to theta = 27.82°	99.4 %
Goodness of fit	0.753
Données/contraintes/ paramètres	1227 / 0 / 130
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ], R1/wR2	0.0279, 0.0827
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0439, 0.1009
Résidus +/- $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.064 / -1.050

Tableau 47. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents

 $(\text{\AA}^2)$  de  $\text{U}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{OH})_2$ 

Atom	Site	x	y	z	U(eq)
U(1)	8d	0.0551(1)	8986(1)	4112(1)	11(1)
C(1)	8d	0.2117(15)	11063(13)	2712(7)	24(3)
C(2)	8d	-0.2044(13)	10848(12)	3107(7)	18(3)
C(3)	8d	-0.1896(12)	6902(13)	3250(6)	17(3)
C(4)	8d	0.1922(11)	7195(13)	2585(6)	19(3)
C(5)	8d	0.0528(12)	5870(12)	4844(7)	15(3)
C(6)	8d	0.4143(13)	9497(11)	4775(7)	16(3)
O(1)	8d	-0.0841(10)	9093(8)	5181(5)	18(2)
O(2)	8d	0.3095(9)	8856(8)	4469(5)	24(2)
O(3)	8d	0.1344(9)	8001(9)	3006(4)	26(2)
O(4)	8d	-0.1436(9)	10003(9)	3549(4)	27(2)
O(5)	8d	0.1162(8)	6911(8)	4665(4)	20(2)
O(6)	8d	-0.1331(9)	7382(8)	3833(4)	22(2)
O(7)	8d	0.1555(11)	10593(9)	3302(5)	32(2)
H(1)	8d	-0.137(17)	0.870(14)	0.515(9)	22

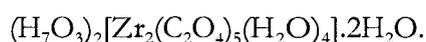
Tableau 48. Principales distances inter atomiques (Å) dans  $U_2(C_4O_4)_3(OH)_2$ 

U(1)-U(1) #1	3.8687(10)
U(1)-O(1)	2.256(9)
U(1)-O(1) #1	2.341(8)
U(1)-O(2)	2.383(8)
U(1)-O(3)	2.297(8)
U(1)-O(4)	2.297(8)
U(1)-O(5)	2.401(8)
U(1)-O(6)	2.415(8)
U(1)-O(7)	2.355(8)
C(1)-O(7)	1.246(15)
C(1)-C(5) #2	1.452(17)
C(1)-C(4) #3	1.466(17)
C(2)-C(6)#4	1.444(16)
C(2)-C(6)#5	1.467(16)
C(3)-C(5)#6	1.465(17)
C(3)-C(4)#2	1.491(16)
C(4)-C(1)#4	1.466(17)
C(4)-C(3)#2	1.491(16)
C(5)-C(1)#2	1.452(17)
C(5)-C(3)#7	1.465(17)
C(6)-C(2)#3	1.444(17)
C(6)-C(2)#8	1.467(16)
C(6)-C(6)#9	2.02(2)

#1  $-x, -y+2, -z+1$ #2  $-x, y, -z+1/2$ #3  $-x+1/2, y+1/2, z$ #4  $-x+1/2, y-1/2, z$ #5  $x-1/2, -y+3/2, -z+1$ #6  $-x-1/2, y-1/2, z$ #7  $-x-1/2, y+1/2, z$ #8  $x+1/2, -y+3/2, -z+1$ #9  $-x+1, -y+2, -z+1$

$(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Zr1)

Tableau 49. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de

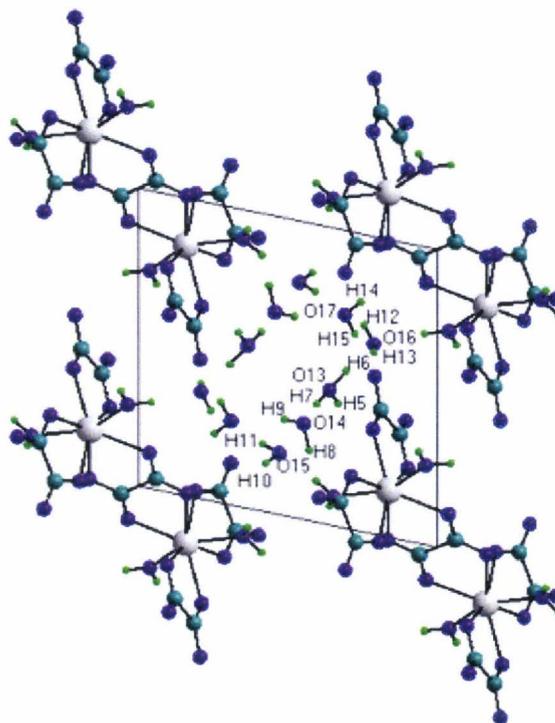
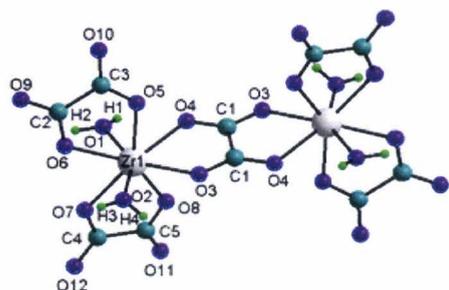


Composé	$(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formule empirique	$\text{Zr}_2\text{C}_{10}\text{O}_{34}\text{H}_{30}$
Masse molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	876.78
Longueur d'onde Å	0.71073
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a Å	6.9269(3)
b Å	10.4427(6)
c Å	10.6447(6)
$\alpha$ °	78.421(2)
$\beta$ °	86.155(2)
$\gamma$ °	89.945(2)
Volume Å <sup>3</sup>	752.56(7)
Z	1
Densité calculée $\text{Mg}/\text{m}^3$	1.935
Coefficient d'absorption $\text{mm}^{-1}$	0.821
F(000)	442
Température K	296(2)
$\theta$ /°	1.85 to 25.94°
Indices	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Réflexions collectées	19393
Réflexions indépendantes	2914 [R(int) = 0.0581]
Completeness to $\theta = 27.82^\circ$	99.0 %
Goodness of fit	1.041
Données/contraintes/ paramètres	2914 / 0 / 254
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ], R1/wR2	0.0282, 0.0588
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0377, 0.0631
Résidus +/- $e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.554 / -0.391

Tableau 50. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents

 $(\text{Å}^2)$  de  $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Atom	Site	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	2i	0.3114(1)	0.8426(1)	0.8396(1)	0.019(1)
C(1)	2i	0.5601(3)	1.0368(2)	0.9417(2)	0.020(1)
C(2)	2i	-0.0279(4)	0.9163(3)	0.6740(2)	0.022(1)
C(4)	2i	0.4857(4)	0.5779(3)	0.8124(3)	0.026(1)
C(3)	2i	0.0143(4)	1.0390(3)	0.7266(3)	0.023(1)
C(5)	2i	0.6371(4)	0.6460(3)	0.8770(3)	0.025(1)
O(1)	2i	0.4466(3)	0.9020(2)	0.6492(2)	0.030(1)
O(2)	2i	0.0825(3)	0.7336(2)	0.9621(2)	0.034(1)
O(3)	2i	0.3192(3)	0.8819(2)	1.0366(2)	0.026(1)
O(4)	2i	0.5277(3)	1.0097(2)	0.8362(2)	0.024(1)
O(5)	2i	0.1469(3)	1.0228(2)	0.8071(2)	0.028(1)
O(6)	2i	0.0829(2)	0.8211(2)	0.7113(2)	0.025(1)
O(7)	2i	0.3370(3)	0.6482(2)	0.7854(2)	0.029(1)
O(8)	2i	0.5788(3)	0.7547(2)	0.9031(2)	0.033(1)
O(9)	2i	-0.1584(3)	0.9161(2)	0.6005(2)	0.031(1)
O(10)	2i	-0.0717(3)	1.1406(2)	0.6905(2)	0.032(1)
O(11)	2i	0.7951(3)	0.5965(2)	0.8968(2)	0.039(1)
O(12)	2i	0.5141(3)	0.4680(2)	0.7922(2)	0.038(1)
O(13)	2i	-0.0878(3)	0.4537(2)	1.3642(3)	0.043(1)
O(14)	2i	-0.1809(4)	0.6772(2)	0.5473(2)	0.044(1)
O(15)	2i	0.3670(4)	0.7944(3)	0.4664(2)	0.057(1)
O(16)	2i	0.1126(3)	0.6390(2)	1.2111(2)	0.033(1)
O(17)	2i	0.3324(3)	0.12828(2)	0.6897(2)	0.039(1)
H(1)	2i	0.5500(50)	0.9360(30)	0.6360(30)	0.036
H(2)	2i	0.4230(40)	0.8610(30)	0.5900(30)	0.036
H(3)	2i	0.0140(50)	0.6920(30)	0.9390(30)	0.041
H(4)	2i	0.0920(50)	0.7090(30)	1.0420(30)	0.041
H(5)	2i	-0.1590(50)	0.4150(40)	1.3350(30)	0.052
H(6)	2i	-0.0300(50)	0.5300(40)	1.3070(30)	0.052
H(7)	2i	0.0270(50)	0.4000(30)	1.4070(30)	0.052
H(8)	2i	-0.1730(50)	0.7640(40)	0.5660(30)	0.053
H(9)	2i	-0.2050(60)	0.6760(40)	0.4840(40)	0.053
H(10)	2i	0.2850(60)	0.8360(40)	0.4230(40)	0.068
H(11)	2i	0.5400(60)	1.2260(40)	0.5860(40)	0.068
H(12)	2i	0.1150(50)	0.6970(30)	1.2430(30)	0.039
H(13)	2i	0.2130(50)	0.6120(30)	1.2100(30)	0.039
H(14)	2i	0.2790(50)	1.2290(40)	0.7440(30)	0.047
H(15)	2i	0.3700(50)	1.3400(40)	0.7240(30)	0.047

Tableau 51. Principales distances inter atomiques (Å) dans  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Zr(1)-O(1)	2.147(2)
Zr(1)-O(2)	2.154(2)
Zr(1)-O(3)	2.2206(18)
Zr(1)-O(4)	2.2937(17)
Zr(1)-O(5)	2.1789(18)
Zr(1)-O(6)	2.1991(17)
Zr(1)-O(7)	2.2234(18)
Zr(1)-O(8)	2.1555(18)
C(1)-C(1)#1	1.517(5)
C(1)-O(3)#1	1.256(3)
C(1)-O(4)	1.247(3)

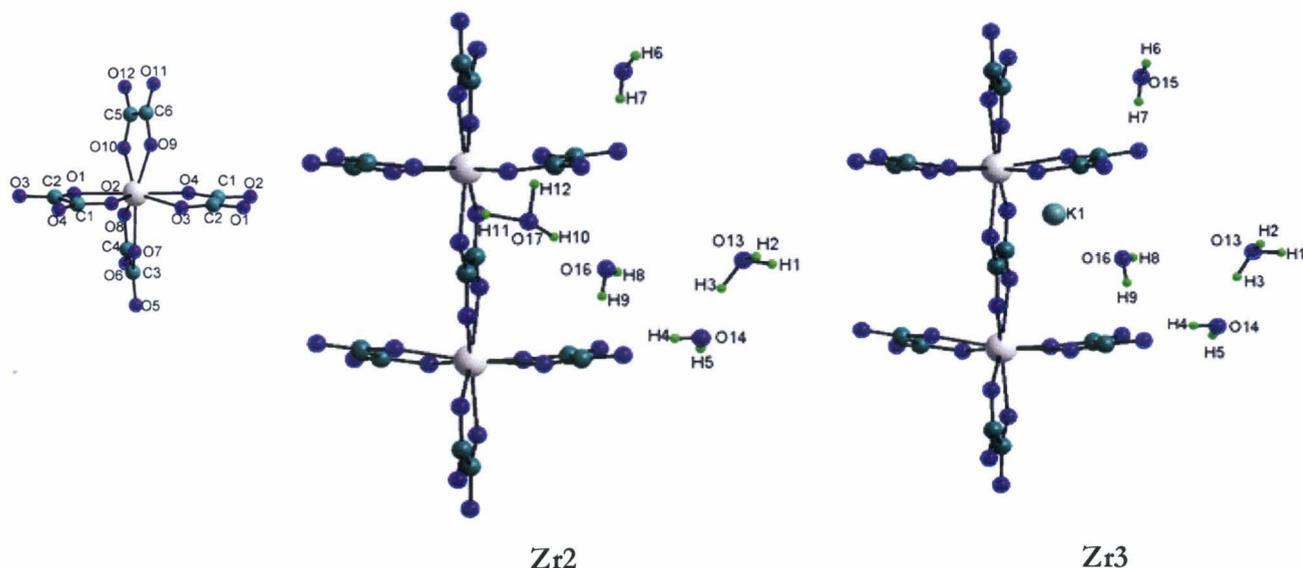
#1  $-x+1, -y+2, -z+2$

**(H<sub>3</sub>O)(H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)[Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O (Zr2) et K(H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)[Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O (Zr3)**

Tableau 52. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de

(H<sub>3</sub>O)(H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)[Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O et K(H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)[Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O.

Composé	(H <sub>3</sub> O)(H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> )[Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].H <sub>2</sub> O	K(H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> )[Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].H <sub>2</sub> O
Formule empirique	ZrC <sub>6</sub> O <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	ZrKC <sub>6</sub> O <sub>17</sub> H <sub>11</sub>
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	447.38	485.47
Longueur d'onde Å	0.71073	0.71073
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
a Å	9.336(1)	9.2166(9)
b Å	11.158(1)	11.169(1)
c Å	14.247(2)	14.094(2)
β °	107.707(6)	107.718(5)
Volume Å <sup>3</sup>	1413.8(3)	1382.0(2)
Z	4	4
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	2.102	2.333
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	0.877	1.201
F(000)	896	968
Température K	296(2)	296(2)
θ/°	2.36 to 21.65	2.32 to 26.53
Indices	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 17
Réflexions collectées	17442	21953
Réflexions indépendantes	1647 [R(int) = 0.094]	2868 [R(int) = 0.057]
Completeness to theta = 27.82°	99.4 %	99.9 %
Goodness of fit	0.932	1.057
Données/contraintes/ paramètres	1647 / 0 / 254	2868 / 0 / 245
R final [I > 2σ(I)], R1/wR2	0.0321, 0.0731	0.0291, 0.0591
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0493, 0.0823	0.0421, 0.0638
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	0.418 / -0.332	0.421 / -0.501

Tableau 53. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**Zr2**) et  $\text{K}(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**Zr3**).En gras : coordonnées de **Zr3**

Atom	Site	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	4e	0.3921(1)	0.1022(1)	0.2453(1)	0.014(1)
<b>Zr(1)</b>	<b>4e</b>	<b>0.3910(1)</b>	<b>0.0984(1)</b>	<b>0.2453(1)</b>	<b>0.012(1)</b>
<b>K(1)</b>	<b>4e</b>	<b>0.0720(1)</b>	<b>0.0298(1)</b>	<b>0.6325(1)</b>	<b>0.035(1)</b>
C(1)	4e	0.4220(6)	0.3729(5)	0.2370(4)	0.015(1)
<b>C(1)</b>	<b>4e</b>	<b>0.4208(3)</b>	<b>0.3700(2)</b>	<b>0.2374(2)</b>	<b>0.016(1)</b>
C(2)	4e	0.4198(6)	-0.1708(5)	0.2462(4)	0.015(1)
<b>C(2)</b>	<b>4e</b>	<b>0.4175(3)</b>	<b>-0.1741(2)</b>	<b>0.2448(2)</b>	<b>0.015(1)</b>
C(3)	4e	0.2939(7)	0.1081(5)	0.0219(5)	0.023(1)
<b>C(3)</b>	<b>4e</b>	<b>0.2893(4)</b>	<b>0.1080(2)</b>	<b>0.0195(2)</b>	<b>0.023(1)</b>
C(4)	4e	0.1453(7)	0.1168(5)	0.0479(4)	0.023(1)
<b>C(4)</b>	<b>4e</b>	<b>0.1396(4)</b>	<b>0.1148(2)</b>	<b>0.0459(2)</b>	<b>0.022(1)</b>
C(5)	4e	0.2796(6)	0.1097(4)	0.4237(4)	0.022(1)
<b>C(5)</b>	<b>4e</b>	<b>0.2747(3)</b>	<b>0.1063(2)</b>	<b>0.4248(2)</b>	<b>0.019(1)</b>
C(6)	4e	0.4496(6)	0.1320(5)	0.4646(4)	0.021(1)
<b>C(6)</b>	<b>4e</b>	<b>0.4461(3)</b>	<b>0.1306(2)</b>	<b>0.4671(2)</b>	<b>0.019(1)</b>
O(1)	4e	0.3203(4)	-0.0896(3)	0.2324(3)	0.019(1)
<b>O(1)</b>	<b>4e</b>	<b>0.3185(2)</b>	<b>-0.0928(2)</b>	<b>0.2309(1)</b>	<b>0.019(1)</b>
O(2)	4e	0.4046(4)	0.4841(3)	0.2335(3)	0.021(1)
<b>O(2)</b>	<b>4e</b>	<b>0.4015(2)</b>	<b>0.4809(2)</b>	<b>0.2326(1)</b>	<b>0.019(1)</b>
O(3)	4e	0.3999(4)	-0.2813(3)	0.2468(2)	0.015(1)
<b>O(3)</b>	<b>4e</b>	<b>0.3987(2)</b>	<b>-0.2840(2)</b>	<b>0.2457(1)</b>	<b>0.017(1)</b>
O(4)	4e	0.3232(4)	0.2939(3)	0.2285(3)	0.020(1)
<b>O(4)</b>	<b>4e</b>	<b>0.3204(2)</b>	<b>0.2909(2)</b>	<b>0.2283(1)</b>	<b>0.019(1)</b>
O(5)	4e	0.2937(5)	0.1166(3)	-0.0628(3)	0.036(1)

<b>O(5)</b>	4e	<b>0.2921(3)</b>	<b>0.1183(2)</b>	<b>-0.0660(2)</b>	<b>0.035(1)</b>
O(6)	4e	0.0244(5)	0.1330(4)	-0.0148(3)	0.038(1)
<b>O(6)</b>	4e	<b>0.0183(3)</b>	<b>0.1323(2)</b>	<b>-0.0178(2)</b>	<b>0.035(1)</b>
O(7)	4e	0.4075(4)	0.0940(3)	0.0996(3)	0.024(1)
<b>O(7)</b>	4e	<b>0.4074(2)</b>	<b>0.0915(2)</b>	<b>0.0970(1)</b>	<b>0.021(1)</b>
O(8)	4e	0.1634(4)	0.1053(3)	0.1413(3)	0.021(1)
<b>O(8)</b>	4e	<b>0.1593(2)</b>	<b>0.1014(2)</b>	<b>0.1402(1)</b>	<b>0.020(1)</b>
O(9)	4e	0.5148(4)	0.1340(3)	0.3970(3)	0.020(1)
<b>O(9)</b>	4e	<b>0.5136(2)</b>	<b>0.1316(2)</b>	<b>0.3990(1)</b>	<b>0.023(1)</b>
O(10)	4e	0.2359(4)	0.0941(3)	0.3288(3)	0.022(1)
<b>O(10)</b>	4e	<b>0.2325(2)</b>	<b>0.0892(2)</b>	<b>0.3297(1)</b>	<b>0.022(1)</b>
O(11)	4e	0.5122(4)	0.1469(3)	0.5525(3)	0.030(1)
<b>O(11)</b>	4e	<b>0.5094(2)</b>	<b>0.1476(2)</b>	<b>0.5551(1)</b>	<b>0.030(1)</b>
O(12)	4e	0.1991(5)	0.1066(3)	0.4770(3)	0.033(1)
<b>O(12)</b>	4e	<b>0.1929(3)</b>	<b>0.1035(2)</b>	<b>0.4779(2)</b>	<b>0.032(1)</b>
O(13)	4e	-0.0778(5)	0.1363(4)	0.1988(4)	0.036(1)
<b>O(13)</b>	4e	<b>-0.0820(3)</b>	<b>0.1339(2)</b>	<b>0.2011(2)</b>	<b>0.034(1)</b>
O(14)	4e	-0.0201(6)	0.3389(5)	0.2831(4)	0.044(1)
<b>O(14)</b>	4e	<b>-0.0138(3)</b>	<b>0.3414(2)</b>	<b>0.2772(2)</b>	<b>0.038(1)</b>
O(15)	4e	-0.3144(5)	0.1464(4)	0.0635(3)	0.036(1)
<b>O(15)</b>	4e	<b>-0.3168(3)</b>	<b>0.1472(2)</b>	<b>0.0606(2)</b>	<b>0.034(1)</b>
O(16)	4e	-0.1585(6)	0.3412(5)	-0.0286(4)	0.052(2)
<b>O(16)</b>	4e	<b>-0.1473(3)</b>	<b>0.1528(2)</b>	<b>0.4804(2)</b>	<b>0.046(1)</b>
O(17)	4e	0.0641(6)	0.4642(5)	0.1299(4)	0.062(2)
H(1)	4e	-0.1690(80)	0.1470(50)	0.1410(50)	0.044
<b>H(1)</b>	4e	<b>-0.1830(40)</b>	<b>0.1360(30)</b>	<b>0.1380(30)</b>	<b>0.041</b>
H(2)	4e	-0.0090(80)	0.1270(50)	0.1730(50)	0.044
<b>H(2)</b>	4e	<b>-0.0140(50)</b>	<b>0.1120(30)</b>	<b>0.1850(30)</b>	<b>0.041</b>
H(3)	4e	-0.0560(70)	0.2100(60)	0.2430(40)	0.044
<b>H(3)</b>	4e	<b>-0.0590(40)</b>	<b>0.2040(30)</b>	<b>0.2360(20)</b>	<b>0.041</b>
H(4)	4e	0.0430(80)	0.3400(60)	0.3350(50)	0.052
<b>H(4)</b>	4e	<b>0.0570(40)</b>	<b>0.3400(30)</b>	<b>0.3280(30)</b>	<b>0.045</b>
H(5)	4e	-0.0950(80)	0.3660(60)	0.2840(50)	0.052
<b>H(5)</b>	4e	<b>-0.0820(40)</b>	<b>0.3660(30)</b>	<b>0.2870(30)</b>	<b>0.045</b>
H(6)	4e	-0.3680(70)	0.1060(50)	0.880(50)	0.043
<b>H(6)</b>	4e	<b>-0.3790(40)</b>	<b>0.1100(30)</b>	<b>0.0710(30)</b>	<b>0.040</b>
H(7)	4e	-0.3580(70)	0.2180(60)	0.570(40)	0.043
<b>H(7)</b>	4e	<b>-0.3550(40)</b>	<b>0.2170(30)</b>	<b>0.0550(30)</b>	<b>0.040</b>
H(8)	4e	-0.1280(80)	0.2700(60)	-0.0200(50)	0.062
<b>H(8)</b>	4e	<b>-0.1150(40)</b>	<b>0.2200(30)</b>	<b>0.4710(30)</b>	<b>0.056</b>
H(9)	4e	-0.2520(80)	0.3320(60)	-0.0510(50)	0.062
<b>H(9)</b>	4e	<b>-0.2280(50)</b>	<b>0.1500(40)</b>	<b>0.4580(30)</b>	<b>0.056</b>
H(10)	4e	-0.0400(90)	0.4240(60)	0.0790(50)	0.074
H(11)	4e	0.0940(80)	0.4810(60)	0.2150(60)	0.074
H(12)	4e	0.1130(80)	0.5610(70)	0.1180(50)	0.074

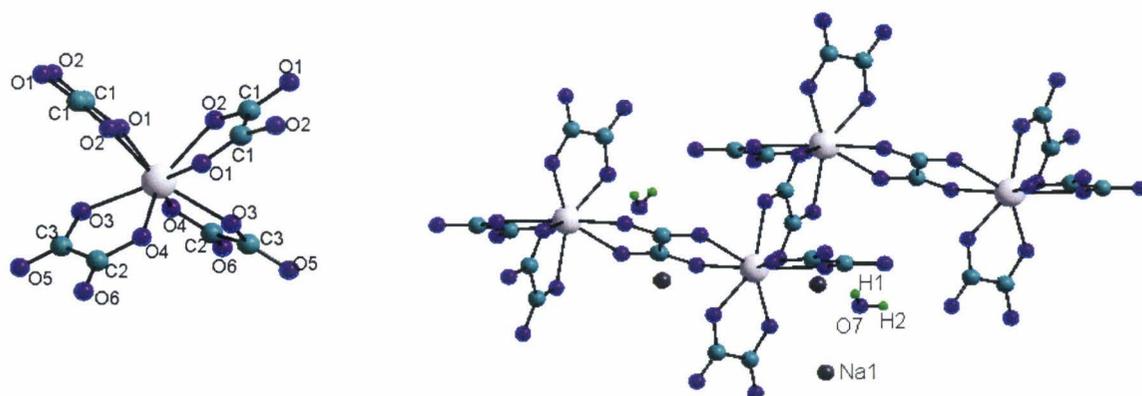
Tableau 54. Principales distances inter atomiques (Å) dans  $(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**Zr2**) et  $\text{K}(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**Zr3**).

	<b>Zr2</b>	<b>Zr3</b>
Zr(1)-O(1)	2.237(4)	2.228 (2)
Zr(1)-O(2) #1	2.253(4)	2.262(2)
Zr(1)-O(3) #2	2.295(5)	2.313(2)
Zr(1)-O(4)	2.223(4)	2.238(2)
Zr(1)-O(7)	2.125(4)	2.143(2)
Zr(1)-O(8)	2.198(4)	2.198(2)
Zr(1)-O(9)	2.141(4)	2.148(2)
Zr(1)-O(10)	2.145(4)	2.148(2)
C(1)-O(2)	1.247(8)	1.251(3)
C(1)-O(4)	1.259(7)	1.257(3)
C(1)-C(2) #2	1.484(9)	1.516(4)
C(2)-O(3)	1.275(10)	1.240(3)
C(2)-O(1)	1.261(8)	1.259(3)
C(2)-C(1)#1	1.484(9)	1.516(4)
C(3)-O(5)	1.204(8)	1.218(3)
C(3)-O(7)	1.290(8)	1.300(4)
C(3)-C(4)	1.537(10)	1.536(4)
C(4)-O(6)	1.217(10)	1.218(3)
C(4)-O(8)	1.287(8)	1.293(3)
C(5)-O(12)	1.212(8)	1.213(3)
C(5)-O(10)	1.300(8)	1.291(3)
C(5)-C(6)	1.578(14)	1.534(4)
C(6)-O(11)	1.220(13)	1.214(3)
C(6)-O(9)	1.281(12)	1.294(3)
K(1)-O(2)#3		2.9360(19)
K(1)-O(4)#3		3.032(2)
K(1)-O(12)		2.854(2)
K(1)-O(12)#4		2.878(2)
K(1)-O(13)#4		2.953(3)
K(1)-O(14)#3		2.799(3)
K(1)-O(16)		2.815(3)
K(1)-O(16)#4		2.800(3)

#1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #3 x,-y+1/2,z+1/2 #4 -x,-y,-z+1

**Na<sub>2</sub>Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (Zr4)**Tableau 55. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural de Na<sub>2</sub>Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.

Composé	Na <sub>2</sub> Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O
Formule empirique	ZrNa <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>13</sub> H <sub>2</sub>
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	419.28
Longueur d'onde Å	0.71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a Å	13.8646(9)
b Å	10.4241(6)
c Å	8.9290(5)
β °	95.743(3)
Volume Å <sup>3</sup>	1284.00(13)
Z	2
Densité calculée Mg/m <sup>3</sup>	1.084
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	0.498
F(000)	408
Température K	296(2)
θ/°	2.45 to 29.18
Indices	-17 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 12
Réflexions collectées	11377
Réflexions indépendantes	1722 [R(int) = 0.0440]
Completeness to theta = 27.82°	99.0 %
Goodness of fit	1.066
Données/contraintes/ paramètres	1722 / 0 / 112
R final [I > 2σ(I)], R1/wR2	0.0286, 0.0534
R indices (toutes les données), R1/wR2	0.0368, 0.0571
Résidus +/- e.Å <sup>-3</sup>	0.771 / -0.379

Tableau 56. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Atom	Site	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	4e	0	0.3147(1)	0.2500	0.014(1)
Na(1)	8f	0.2529(1)	0.0901(1)	0.0810(1)	0.032(1)
C(1)	8f	0.0519(2)	0.4833(2)	-0.0098(2)	0.017(1)
C(2)	8f	0.1648(2)	0.1396(2)	0.3599(2)	0.023(1)
C(3)	8f	0.1029(2)	-0.1443(2)	-0.0073(2)	0.023(1)
O(1)	8f	0.0939(1)	0.4098(1)	0.0851(1)	0.018(1)
O(2)	8f	-0.0873(1)	0.4671(1)	0.1218(1)	0.020(1)
O(3)	8f	-0.0289(1)	0.2181(2)	0.0321(2)	0.025(1)
O(4)	8f	0.1274(1)	0.2045(1)	0.2446(2)	0.025(1)
O(5)	8f	0.1257(1)	-0.0816(2)	0.1055(2)	0.038(1)
O(6)	8f	0.2400(1)	0.0799(2)	0.3658(2)	0.037(1)
O(7)	8f	0.1539(2)	0.2070(2)	-0.1105(2)	0.036(1)
H(1)	8f	0.1010(20)	0.2060(30)	-0.0880(30)	0.044
H(2)	8f	0.1440(20)	0.1730(30)	-0.1780(30)	0.044

Tableau 57. Principales distances inter atomiques (Å) dans  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Zr(1)-O(1), O(1) #1	2.2867(13)
Zr(1)-O(2), O(2) #1	2.2404(14)
Zr(1)-O(3), O(3) #1	2.1917(14)
Zr(1)-O(4), O(4) #1	2.1121(15)
C(1)-O(1)	1.243(2)
C(1)-O(2)#5	1.268(2)
C(1)-C(1)#5	1.507(4)
C(2)-O(6)	1.211(3)
C(2)-O(4)	1.296(2)
C(2)-C(3)#6	1.533(3)
C(3)-O(5)	1.216(2)
C(3)-O(3)#7	1.283(3)
C(3)-C(2)#4	1.533(3)
Na(1)- O(1)#2	2.7095(16)
Na(1)- O(2)#3	2.5546(17)
Na(1)- O(4)	2.6629(16)
Na(1)- O(5)	2.5373(19)
Na(1)- O(6)	2.5698(18)
Na(1)- O(6) #4	2.6058(19)
Na(1)- O(7)	2.413(2)
Na(1)- O(7) #2	2.479(2)

#1  $-x, y, -z+1/2$ #2  $-x+1/2, -y+1/2, -z$ #3  $x+1/2, y-1/2, z$ #4  $x, -y, z-1/2$ #5  $-x, -y+1, -z$ #6  $x, -y, z+1/2$ #7  $-x, -y, -z$

## ANNEXE II: Résultats des affinements des diagrammes de poudre

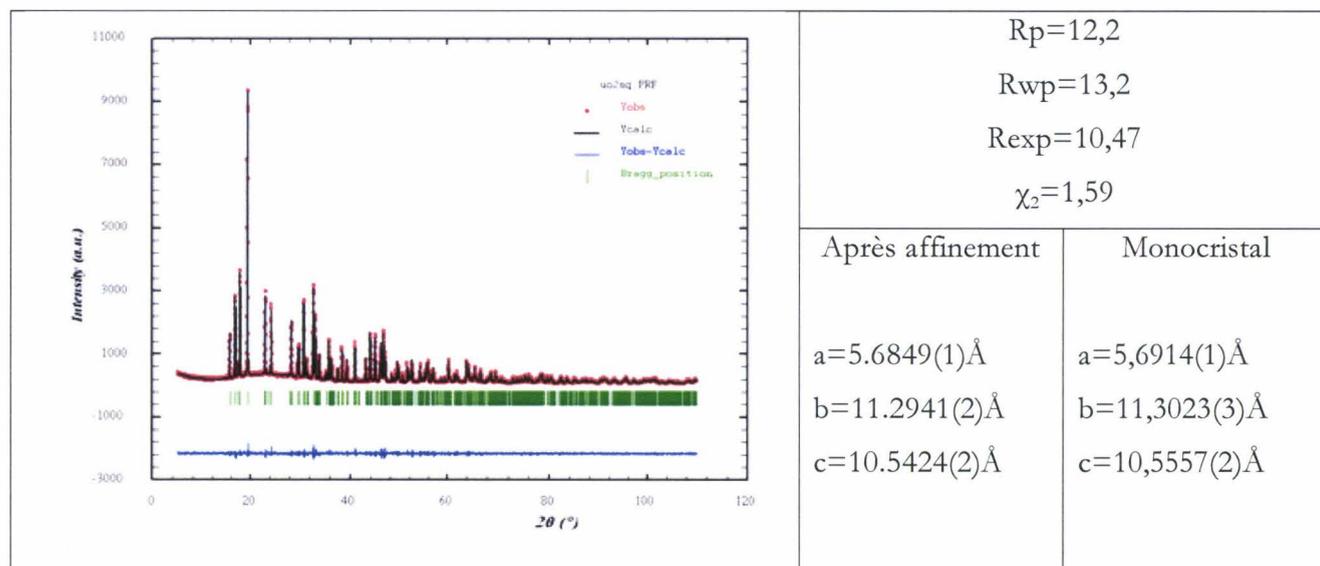
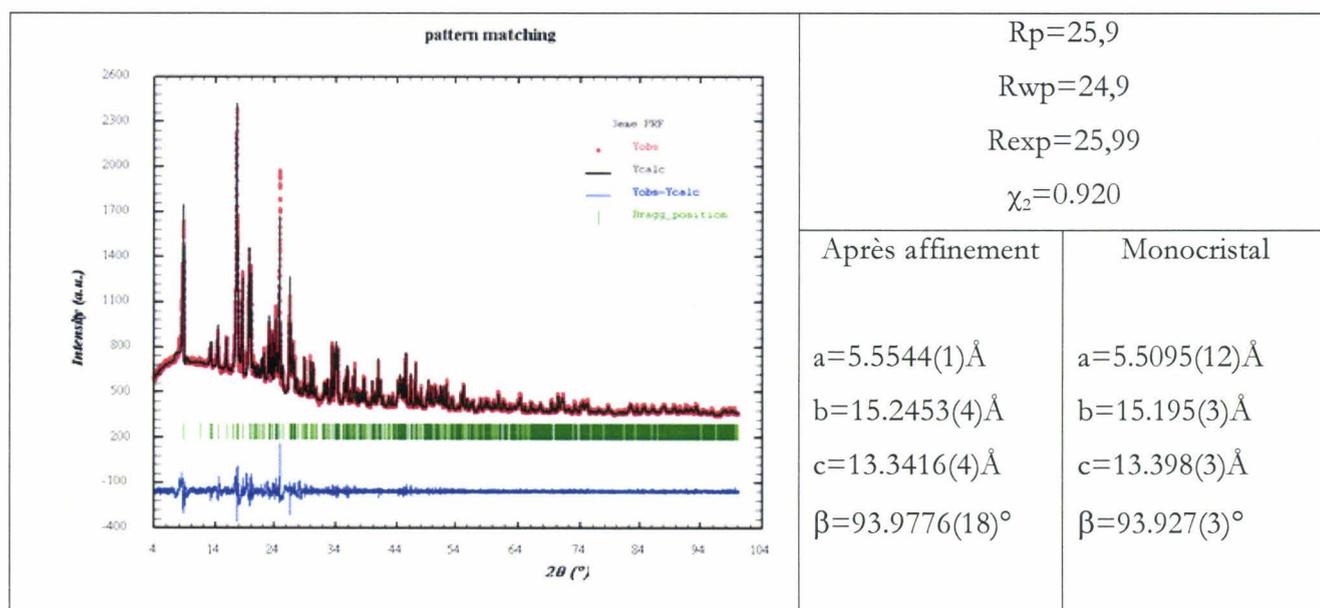
Tableau 58. Résultats du « Pattern matching » de  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .Tableau 59. Résultats du « Pattern matching » de  $\gamma\text{-}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

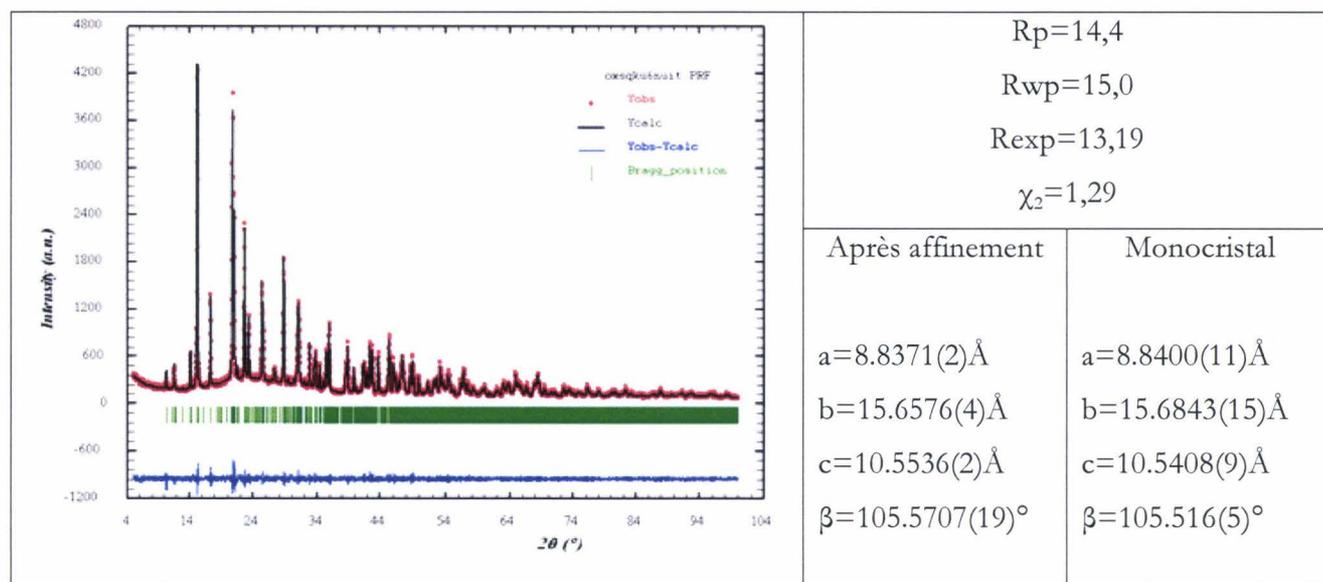
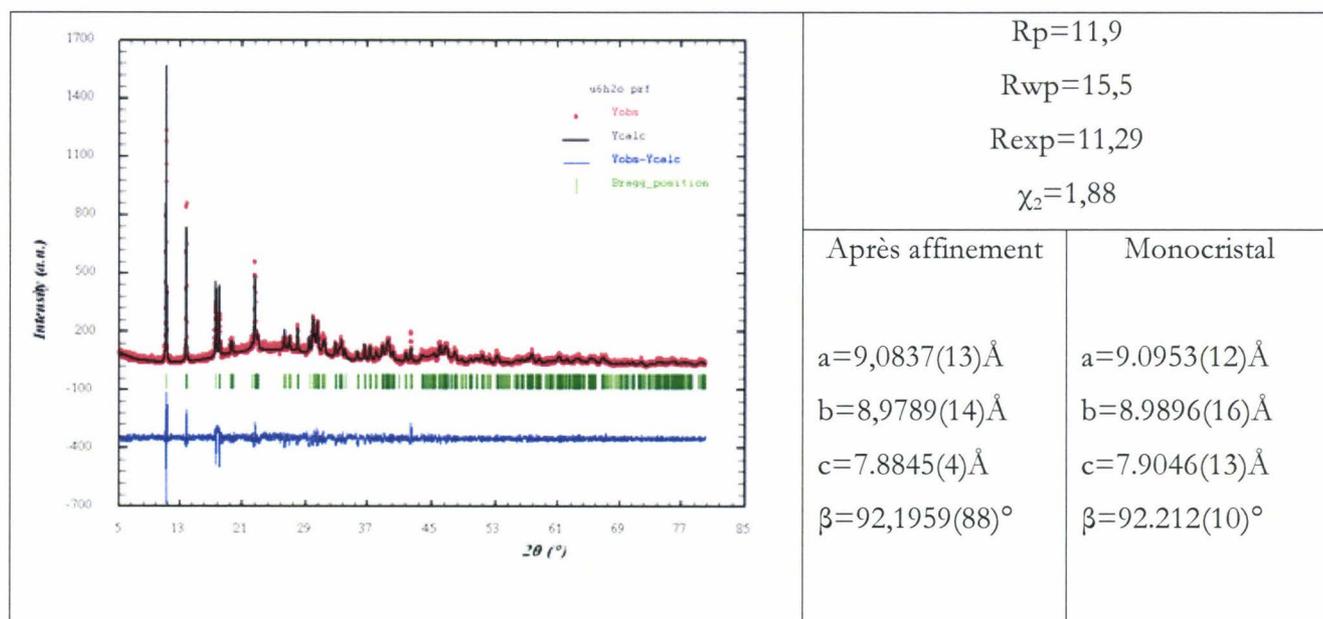
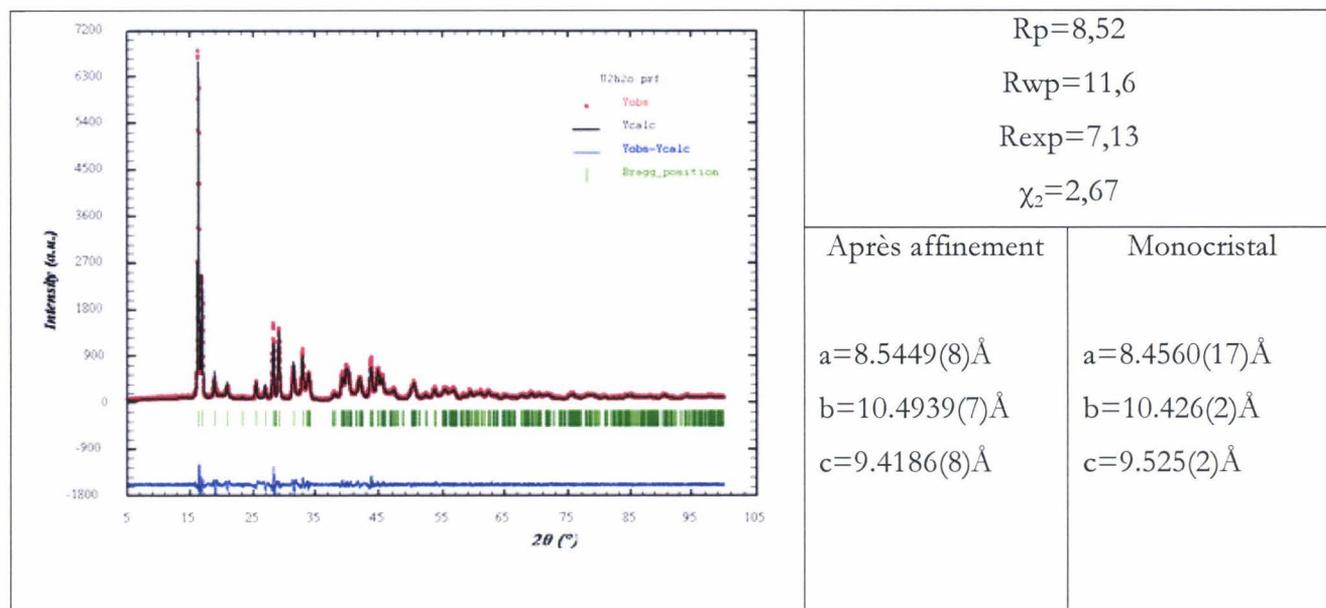
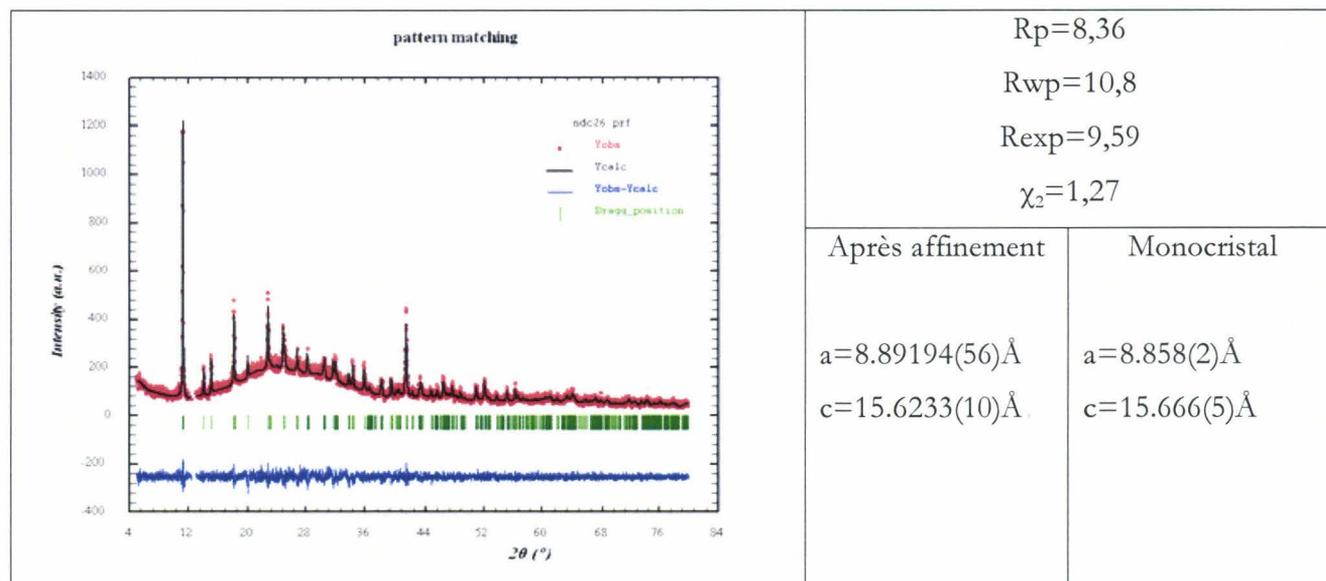
Tableau 60. Résultats du « Pattern matching » de  $[K(UO_2)_2(C_2O_4)(C_4O_4)(OH)] \cdot H_2O$ .Tableau 61. Résultats du « Pattern matching » de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Tableau 62. Résultats du « Pattern matching » de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ .Tableau 63. Résultats du « Pattern matching » de  $[(CH_2)_2(NH_3)_2]_{0,5}[Nd(C_2O_4)_2(H_2O)]$ .

## ANNEXE III : Techniques de caractérisation

Les déterminations structurales ont été réalisées en utilisant les résultats de la diffraction des rayons X sur monocristal. Ensuite, certaines phases pures ont pu être caractérisées par les méthodes thermiques, ATD-ATG, par spectroscopie infrarouge et par microscopie électronique à balayage.

### Diffraction des rayons X sur monocristal

Nous avons utilisés deux diffractomètres : un diffractomètre BRUKER SMART 3 cercles, équipé d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) 1K et un diffractomètre BRUKER X8 4 cercles, équipé d'un détecteur APEX2. Les deux diffractomètre sont équipés d'un tube à rayons X au molybdène ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) d'une puissance de fonctionnement de 1.5 kW (50KV – 30 mA).

Le cristal est collé à l'extrémité d'une fine tige de verre fixée sur une tête goniométrique (Figure 62) qui permet de tourner le cristal dans toutes les orientations, selon trois ou quatre axes successifs (SMART ou X8), tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X. Le diffractomètre SMART est équipé d'un système de refroidissement permettant de faire des collectes sous courant d'azote. Ce dernier est utilisé principalement lorsque les cristaux sont instables à température ambiante, ou pour diminuer l'agitation thermique des atomes légers dans des composés contenant des molécules organiques. Ce dispositif permet aussi de mettre en évidence des transitions structurales à basses températures.



Figure 62. Tête goniométrique de diffractomètre sur monocristal.

La détermination structurale d'un cristal consiste à trouver la distribution de la densité électronique autour des atomes, c'est-à-dire la position des atomes dans une maille, à partir des données de la diffraction des rayons X. L'acquisition des données est réalisée à l'aide d'un des deux diffractomètres cités précédemment. Les intensités diffractées par les plans atomiques sont mesurées pour toutes les familles (h, k, l) de la sphère d'Ewald dépendant de la symétrie du

système cristallin. Pour chaque plan (hkl) en position de diffraction, la condition de Bragg est satisfaite :

$$\lambda_{\text{Mo}} = 2 d_{\text{hkl}} \sin\theta$$

On procède ensuite à la détermination de la structure.

Le rayonnement diffracté est caractérisé par son amplitude qui est une grandeur vectorielle :  $\vec{F}_{\text{hkl}}$ . La relation entre le module  $F_{\text{hkl}}$  appelé facteur de structure et les positions atomiques est donnée par l'équation :

$$F_{\text{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

Avec

$N$  = nombre d'atomes dans la maille.

$f_j$  = facteur de diffusion de l'atome  $j$ .

$x_j, y_j$  et  $z_j$  = coordonnées de l'atome  $j$ .

La densité électronique au point  $(x, y, z)$  est proportionnelle à la transformée de Fourier du facteur de structure. Elle s'écrit sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(\text{xyz}) = \frac{1}{v_0} \sum_h \sum_k \sum_l F(\text{hkl}) \exp[-2\pi i(xh + yk + zl)]$$

Les positions atomiques correspondent aux maximums de densité. Les mesures expérimentales donnent accès à l'intensité diffractée qui est proportionnelle au carré du facteur de structure.

$$I_{\text{hkl}} \approx k |F_{\text{hkl}}|^2$$

Dans le cas du diffractomètre SMART, les intensités sont collectées à partir d'un jeu de 3\*600 photos, alors que le X8 détermine une stratégie, à partir de paramètres de maille et du groupe de Laue, déterminés lors d'un test, afin de compléter au mieux le jeu de données.

Dans tous les cas, les intensités sont extraites et corrigées du facteur L.P. (Lorentz-Polarisation) grâce au programme SaintPlus, version 6.22 [BRU-2001] sur le SMART ou version 7.12 [BRU-2004] sur le X8.

Un certains nombres de programmes rassemblés dans un package appelée SHELXTL [SHE-98] nous a permis de résoudre et d'affiner les structures. Les corrections d'absorption sont appliquées grâce au programme SADABS [SHE-01]. Le groupe d'espace est déterminé par les règles d'extinction et confirmé par la résolution de la structure. Cette dernière est effectuée dans

un premier temps par les méthodes directes (programme SHELXS) qui permettent de trouver les atomes les plus lourds et est ensuite affinée par la méthode des moindres carrés (programme SHELXL), qui consiste à réduire l'écart entre les valeurs des facteurs de structure observées (mesurées) et les valeurs calculées (à partir des positions atomiques). Les atomes légers sont déterminés en effectuant des Fourier différence successives. La progression de l'affinement est contrôlée par le coefficient de reliabilité, qui représente l'erreur relative moyenne des facteurs de structure.

$$R_1 = \frac{\sum |F_{calc}| - |F_{obs}|}{\sum |F_{obs}|}$$

Avec

$F_{calc}$  = facteur de structure calculé

$F_{obs}$  = facteur de structure observé

Ce coefficient permet de juger de la qualité de l'affinement, il doit être le plus bas possible.

### **Diffraction des rayons X sur poudre**

Les phases sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre Huber. Cet appareil permet d'obtenir un diffractogramme par transmission très rapidement, de l'ordre d'une quinzaine de minutes. La longueur d'onde est celle du cuivre  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Afin d'obtenir un diagramme mieux résolu, dans le but d'affiner les paramètres de maille et dans certains cas la structure cristalline, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE avec un montage  $\theta/\theta$  (Figure 63), muni d'un détecteur à dispersion d'énergie. Dans cette configuration le porte échantillon est fixe alors que le tube des RX et le détecteur sont mobiles, chacun se déplaçant d'un angle  $\theta$  autour de l'échantillon. L'avantage de ce montage est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'autres dispositifs expérimentaux autour du porte échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.

L'ensemble de logiciels DIFFRAC<sup>plus</sup> contient le programme EVA qui permet l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2007) est la *Powder diffraction file* (PDF) de l'ICDD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans d'une préparation.

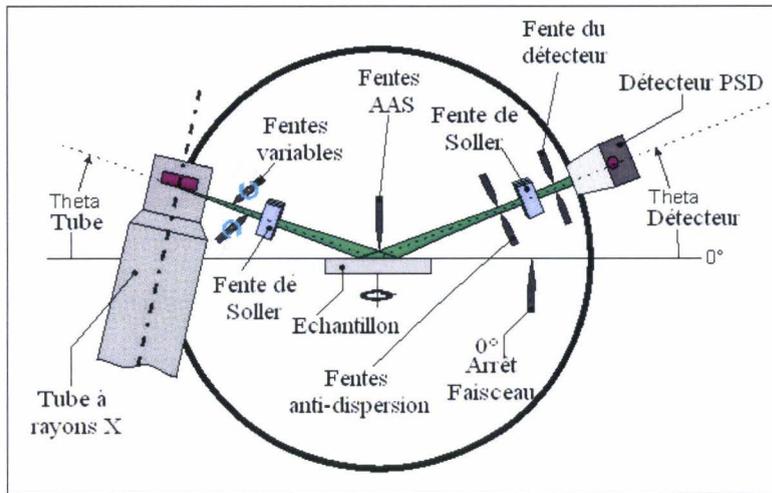


Figure 63. Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage  $\theta/\theta$ .

### Pattern matching

Pour affiner les paramètres de maille à partir du diagramme de diffraction X sur poudre, nous avons utilisé l'option "Pattern matching" du programme Fullprof [ROD-2000], en prenant comme valeurs de départ, celles déterminées lors de l'étude par diffraction sur monocristal.

L'option "Pattern matching" consiste à ajuster le profil du diffractogramme par contrainte de la maille. En effet, le profil est analysé sans faire appel à un modèle structural, seuls sont introduits les paramètres de maille et les paramètres de profil.

L'objectif est de déterminer la fonction de profil correspondant au mieux au profil des intensités expérimentales [YOU-1982] en déterminant les paramètres qui décrivent au mieux l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies. L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Caglioti *et al* [CAG-1958]:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \text{ où } H \text{ représente la largeur à mi-hauteur d'une raie située à } 2\theta.$$

On décrit le profil d'une raie par un mélange des fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont montrées sur la figure 64. La fonction de profil la mieux adaptée dans notre cas, est la Pseudo-Voigt, elle représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne [WER-1974], soit :  $\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H)$ , où  $\eta$  indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

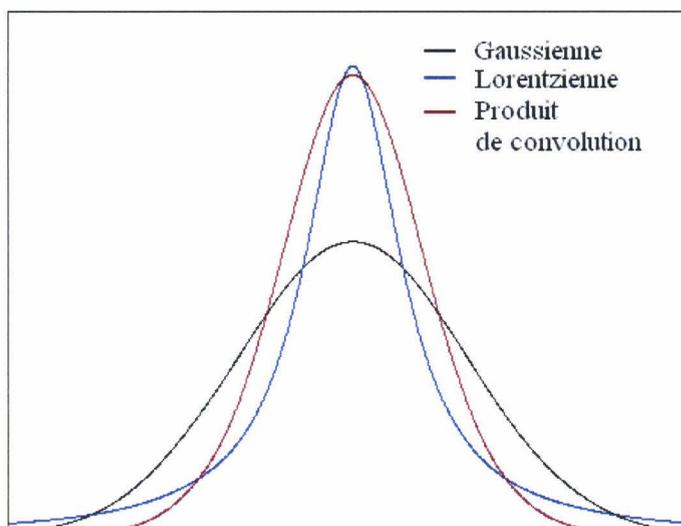


Figure 64. Profils des courbes gaussienne, lorentzienne et pseudo-voigt.

Il est aussi nécessaire de corriger les erreurs systématiques tel que le décalage d'origine, l'asymétrie, d'affiner les paramètres de maille, d'ajuster l'intensité des réflexions et enfin de vérifier la symétrie proposée.

La procédure d'affinement minimise, par la méthode des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i \{yobs_i - ycalc_i\}^2$$

où  $w_i = 1/\sigma_i^2$  est la pondération affectée à l'observable  $yobs_i$  (nombre de coups observés au pas  $i$ ) dont  $\sigma_i$  est l'écart type.

Différents facteurs d'accord permettent de juger de la qualité de l'affinement:

- le résidu de profil pondéré:

$$Rwp = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (yobs_i - ycalc_i)^2}{\sum_i w_i (yobs_i)^2}}$$

- le résidu de profil non pondéré :

$$Rp = 100 \frac{\sum_i |yobs_i - ycalc_i|}{\sum_i yobs_i}$$

- le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{\text{exp}} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{\text{obs}_i})^2}}$$

Pour que l'affinement soit considéré comme "bon", il faut que  $\chi^2$  tende vers 1:

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right) = \frac{M}{N - P + C}$$

où N-P+C est le nombre de degrés de liberté, N, P et C étant respectivement le nombre d'observations indépendantes, le nombre de paramètres ajustés et C le nombre de contraintes entre ces paramètres. Enfin M est la fonction à minimiser

### **Diffraction des rayons X Haute Température sur poudre**

L'analyse par diffraction haute température peut être réalisée jusqu'à une température de 1100°C sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D. (Position Sensitive Detector) de type Vântec 1. Cette méthode est complémentaire des méthodes d'analyse thermique. Elle permet de visualiser les changements de phases et consiste à balayer une gamme de température en enregistrant successivement les diffractogrammes correspondants.

### **ATD-ATG : (Analyse Thermique Différentielle- Analyse thermo gravimétrique)**

Afin d'étudier les transformations et décompositions des phases étudiées, nous avons utilisé un analyseur thermique différentiel couplé à une thermogravimétrie Setaram TGA.

L'appareillage permet de travailler jusqu'à 1400 °C sous mélange gazeux et débit ajustable.

Nous avons utilisé l'air et l'argon.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour déterminer les températures correspondantes aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon ( $T_e$ ) et une référence ( $T_r$ ) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure 65). D'une manière générale, les transitions de phase et la déshydratation se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATD est associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que la perte de molécules d'eau) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz comme un apport d'oxygène au cours d'une oxydation.

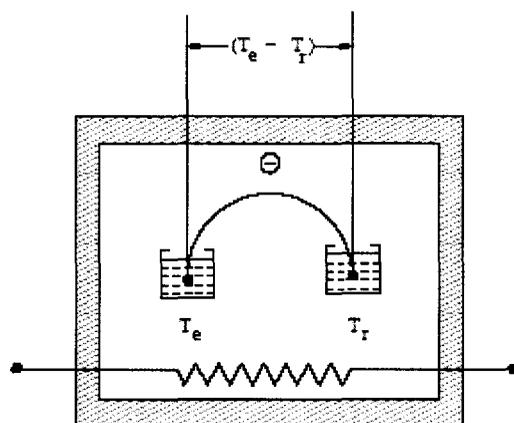


Figure 65. Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

### Spectrométrie de masse

L'équipement dont dispose le laboratoire est un appareillage mobile Pfeiffer type OMNISTAR™. Dans notre cas cette technique est couplée à l'ATD-ATG. La spectrométrie de masse nous permet d'identifier et de suivre les espèces formées durant la décomposition thermique. Le composé introduit est ionisé par un bombardement électronique, l'ion ainsi obtenu permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle se fait selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

### Analyse par microscopie électronique

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction électrons-matière. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

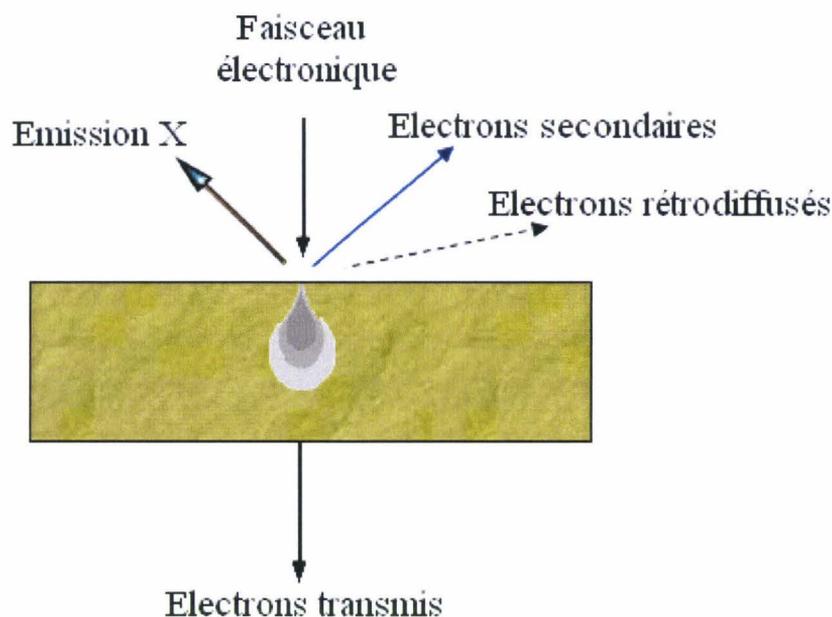


Figure 66. Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Le microscope JEOL JSM 5300 utilisé permet la détection des d'électrons secondaires, des d'électrons rétro diffusés (Figure 67) et il est équipé d'un système de microanalyse X type IMIX-PGT (system of Princeton Gamma Technology). Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

### Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

### Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

### Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis.

Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

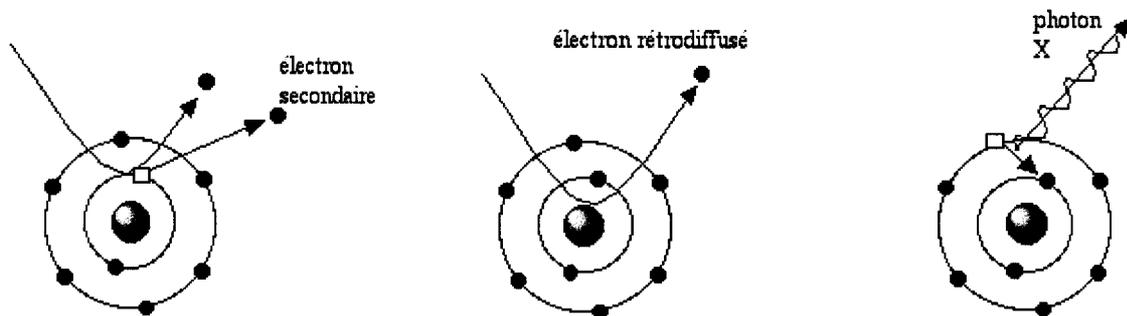


Figure 67. Emissions détectées par le microscope électronique à balayage munit d'E.D.S.

**Calcul des valences de liaisons**

Le calcul des valences de liaisons est basé sur les travaux de Brese et O'Keeffe [BRE-1991].

Si l'on considère  $i$  un cation et  $j$  un anion, la somme des valences de liaison pour un atome  $i$  est

égale à :

$$V_i = \sum_j v_{ij}$$

Pour chaque liaison, la valence est calculée à partir de la formule suivante :

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right]$$

Où  $d_{ij}$  correspond à la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$ .

$R_{ij}$  et  $b$  sont des constantes issues des tables.

De manière générale,  $b$  vaut  $0,37\text{\AA}$ . Par contre, Burns [BUR-1997] a démontré que dans le cas de l'uranium sous forme uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) avec un degré d'oxydation  $\text{U}^{6+}$ ,  $R_{ij} = 2,051\text{\AA}$  et  $b = 0,519\text{\AA}$ .

