

Coordination de l'Uranium par l'Ion Germanate. II. Structure du Germanate d'Uranyle Dihydraté $(\text{UO}_2)_2\text{GeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$

PAR JEAN PIERRE LEGROS ET YVES JEANNIN

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, B.P. 4142, 31030 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 30 septembre 1974, accepté le 26 novembre 1974)

Uranyl germanate $(\text{UO}_2)_2\text{GeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ crystallizes in orthorhombic space group *Fddd*. Lattice constants are $a = 8.179 \pm 0.002$, $b = 11.515 \pm 0.005$, $c = 19.397 \pm 0.004$ Å and $Z = 8$. The structure has been solved using a very small crystal (5×10^{-5} mm³). 285 independent reflexions have been collected at room temperature with a manual four-circle diffractometer. Full-matrix least-squares refinement converged to a conventional *R* index of 0.068, using anisotropic temperature factors for the heavy atoms and the water oxygen atoms and isotropic for the other oxygen atoms. Seven oxygen atoms build a pentagonal bipyramid around every uranium atom. Oxygen atoms of the uranyl group are located on axial apices ($\text{U}-\text{O} = 1.77$ Å). One of the five equatorial oxygen atoms belongs to the water molecule ($\text{U}-\text{O} = 2.43$ Å) and the four others belong to GeO_4 groups ($\text{U}-\text{O} = 2.31$ ($2 \times$) and 2.45 ($2 \times$) Å). Chains are formed by

the share of an edge between pentagonal bipyramids so that the double bridge  is asymmetric.

Every GeO_4 tetrahedron links two chains by sharing opposite edges. Thus a three-dimensional network is built up.

Introduction

Le cation uranyle UO_2^{2+} forme facilement des complexes soit avec des composés organiques, soit avec des ions minéraux. L'étude structurale de ces derniers composés montre que les groupes UO_2^{2+} s'unissent à des anions pour former des édifices complexes où l'uranium présente les coordinences huit, sept et, plus rarement, six. Ces édifices complexes ainsi constitués sont susceptibles de se condenser à l'état solide pour aboutir à des structures bi- ou tridimensionnelles.

Poursuivant l'étude des composés susceptibles de se former entre le cation uranyle et les anions germanate et silicate, nous avons synthétisé un germanate d'uranyle qui, avec le silicate d'uranyle isomorphe, a fait l'objet d'une étude préliminaire (Legros & Masdupuy, 1970; Legros, Legros & Masdupuy, 1972). La détermination structurale de ce composé, qui se révèle être un composé de coordination de l'uranium, fait l'objet de la présente publication.

Données expérimentales

Les monocristaux obtenus par chauffage à 80°C d'une solution aqueuse de dioxyde de germanium et d'acétate d'uranyle et sous une pression d'azote de 150 atmosphères sont trop petits pour une étude radiocristallographique complète. Des monocristaux de germanate d'uranyle de taille suffisante ont été obtenus incidemment au cours de la préparation du germanate d'uranyle et de cuivre (article précédent) par action à 90°C en solution aqueuse du dioxyde de germanium sur l'acétate d'uranyle en présence de bromure cuivreux.

Le monocristal utilisé pour la présente étude a la forme d'une bipyramide à base losange de hauteur 0,25 mm, les diagonales du losange mesurent 0,043 et 0,026 mm.

Les paramètres cristallographiques de la maille orthorhombique et la densité, mesurés au cours de l'étude précédente (Legros & Masdupuy, 1970), sont rappelés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Paramètres cristallographiques

Orthorhombique, groupe d'espace <i>Fddd</i>	
$a = 8,17_9 \pm 0,002$ Å	$D_m = 5,15 \pm 0,03$ g cm ⁻³
$b = 11,51_5 \pm 0,005$	$D_c = 5,18$ g cm ⁻³
$c = 19,39_7 \pm 0,004$	$Z = 8$
	$\mu = 565$ cm ⁻¹

Le cristal est monté sur le diffractomètre de façon à tourner autour de l'axe 001. Les intensités de 285 réflexions indépendantes sont mesurées à la température ambiante dans les conditions décrites précédemment. 15 d'entre elles sont nulles et 35 ont une intensité comprise entre 0 et 3σ ; toutes ces taches sont conservées au cours de l'affinement. Les réflexions 400, 040, 0012, choisies comme étalons sont mesurées toutes les six heures et ne révèlent aucune anomalie.

Les corrections d'absorption sont calculées car le coefficient est égal à 565 cm⁻¹: le facteur de transmission varie de 0,34 à 0,49 suivant les réflexions.

Détermination de la structure

Une série de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes d'uranium et de germanium dont

les positions et les facteurs de température isotropes sont alors affinés par moindres carrés. Le facteur *R* est égal à 15,5%. L'affinement est réalisé comme précédemment et le facteur *R* est défini de la même manière.

A partir des signes des facteurs de structure calculés sur cette base, et en prenant les facteurs de structure observés, une série de Fourier fait apparaître les positions des atomes d'oxygène.

Quatre nouveaux cycles de moindres carrés comportant l'inversion de la totalité de la matrice des équations normales sont réalisés. On utilise les facteurs atomiques de diffusion de Cromer & Waber (1965) corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965) et relatifs à des atomes neutres; les facteurs de température sont pris isotropes. *R* prend la valeur 10,3%.

Les facteurs de température des atomes d'uranium, de germanium et d'oxygène de la molécule d'eau sont alors rendus anisotropes. Il n'est pas possible d'en faire autant pour les autres atomes d'oxygène car certains déterminants de leurs tenseurs de vibration thermique restent négatifs. Dans ces conditions, *R* prend les valeurs 6,8 et 6,9% suivant qu'il est ou non pondéré. Au cours du dernier cycle de moindres carrés, les variations des paramètres sont inférieures au $\frac{1}{1000}$ de leur écart standard.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30806: 2 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les composantes des facteurs de température et le Tableau 3 est consacré aux distances interatomiques et angles de liaisons.

Description de la structure et discussion

Les atomes d'uranium, de germanium et d'oxygène des molécules d'eau se situent sur les axes binaires parallèles à l'axe *c* de la maille, formant ainsi des séquences H₂O, U, Ge, U, OH₂. Le tétraèdre environnant le germanium relie les deux atomes d'uranium grâce à des doubles ponts oxygène O(2) et O(2') (Fig. 1) entre l'uranium et le germanium. Les deux liaisons U-O ainsi que les deux liaisons Ge-O sont égales par raison de symétrie. En outre chaque atome d'uranium est lié à deux autres atomes d'oxygène O(3) et O(3') appartenant chacun à un tétraèdre GeO₄. Il en résulte que les atomes d'uranium sont liés entre eux par des doubles ponts oxygène asymétriques (Fig. 1): en effet les deux distances U-O(2) et U-O(3) valent respectivement 2,45 et 2,31 Å. Ces ponts constituent des chaînes infinies dirigées selon les diagonales du plan *xOy* et unies entre elles par des groupes GeO₄ en un assemblage tridimensionnel (Fig. 2).

Dans le groupe GeO₄, les quatre distances Ge-O sont égales: en effet les quatre atomes d'oxygène occupent des positions cristallographiquement équivalentes autour de l'atome de germanium situé au point de concours des trois axes binaires perpendiculaires. Cependant, par distorsion angulaire la symétrie du tétraèdre est abaissée de *T_d* à *D₂*, expliquant ainsi

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et composantes des facteurs de température*

L'origine a été choisie au point de rencontre des trois axes binaires, c'est à dire à $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ du centre de symétrie. Les écarts standards portant sur les derniers chiffres significatifs sont indiqués entre parenthèses. La numérotation des atomes d'oxygène est indiquée sur la Fig. 1. [Les atomes d'oxygène O(2), O(3) et O(4) occupent des positions cristallographiquement équivalentes.]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃	<i>B</i>
Ge	0	0	0	0,025 (4)	0,007 (3)	0,011 (3)	0	0	0	
U	0	0	0,1673 (1)	0,027 (1)	0,008 (1)	0,011 (1)	-0,005 (1)	0	0	
H ₂ O	0	0	0,293 (2)	0,019 (17)	0,051 (21)	0,013 (15)	-0,026 (20)	0	0	
O(1)	-0,184 (4)	0,081 (2)	0,168 (2)							2,5 (5)
O(2)	0,146 (3)	0,167 (2)	0,191 (1)							1,9 (5)

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) inférieures à 3 Å et principaux angles de liaisons (°)*

Les écarts standards sont indiqués entre parenthèses; ils portent sur les derniers chiffres significatifs. [Les atomes d'oxygène O(2), O(3) et O(4) occupent des positions cristallographiquement équivalentes.]

Environnement de l'uranium					
U-O(1)	1,774 (6)	O(2)-O(2')	2,554 (10)	O(2)-U-O(2')	62,9 (0,3)
U-O(3)	2,311 (5)	O(2)-O(3)	2,743 (10)	O(2)-U-O(3)	70,3 (0,2)
U-OH ₂	2,428 (6)	O(1)-(OH ₂)'	2,847 (6)	O(3)-U-OH ₂	78,8 (0,2)
U-O(2)	2,449 (5)	O(1)-O(2)	2,908 (7)	O(1)-U-O(2)	85,5 (0,2)
		O(1)-O(3')	2,908 (7)	O(1)-U-OH ₂	89,2 (0,2)
		O(1)-O(2')	2,909 (7)	O(1)-U-O(3)	89,8 (0,2)
		O(1)-O(3)	2,910 (8)	O(1)-U-O(1')	178,5 (0,4)
		O(1)-(OH ₂)	2,988 (7)		
Environnement du germanium					
Ge-O(2)	1,721 (5)	O(2)-O(2')	2,554 (10)	O(2)-Ge-O(2')	95,9 (0,4)
		O(2)-O(4)	2,866 (10)	O(2)-Ge-O(4)	112,8 (0,4)
		O(2)-O(4')	2,991 (10)	O(2')-Ge-O(4)	120,7 (0,4)

la présence dans le spectre d'absorption infrarouge des trois vibrations d'élongation attendues et situées à 763, 723 et 696 cm^{-1} attribuées aux liaisons Ge-O (Legros *et al.*, 1972).

L'environnement de l'uranium a la forme d'une bipyramide pentagonale dont les deux sommets apicaux sont occupés par les deux atomes d'oxygène du groupe uranyle. Les cinq atomes d'oxygène du plan de base appartiennent à trois groupes GeO_4 différents et à la molécule d'eau. Le polyèdre s'éloigne sensiblement de la symétrie D_{5h} et le Tableau 4 regroupe ses caractéristiques géométriques. Cet abaissement de symétrie explique la présence dans le spectre d'absorption infrarouge de la bande fine, relativement intense attribuée à la vibration symétrique de valence ν_1 , normalement inactive en infrarouge pour le groupe UO_2 isolé de symétrie $D_{\infty h}$. La connaissance des fréquences de vibration ν_3 et ν_1 égales à 896 et 838 cm^{-1} nous avait précédemment permis d'évaluer la longueur de la liaison uranium-oxygène axiale en utilisant la règle de Badger (1935) dans le cadre des approximations de Jones (1958, 1959). La valeur calculée: 1,74 Å est peu différente de la valeur mesurée par rayons X dans cette étude: 1,77 Å ($3\sigma=0,02$ Å). Cette différence peut être attribuée à l'incertitude sur les valeurs à donner aux constantes de la relation de Badger (McGlynn, Smith & Neely, 1961).

Tableau 4. Polyèdre de coordination de l'uranium

Equation du plan moyen passant par les atomes

U, O(2), O(2'), O(3), O(3'), H_2O :

$$-0,82117X - 0,57055Y - 0,01257Z + 1,74588 = 0$$

Distances en Å des atomes à ce plan

U: 0,014 O(2): 0,195 O(2'): -0,115 O(3): -0,110 O(3'): 0,073

O (de la molécule d'eau): -0,017

Angle entre la droite O(1) O(1') et la normale à ce plan: 11,1°.

Les structures du germanate d'uranyle et du germanate d'uranyle et de cuivre sont constituées à partir d'un élément commun: la chaîne d'atomes d'uranium doublement pontés par des atomes d'oxygène des groupes GeO_4 chélatés. La différence entre les deux structures réside dans le mode d'assemblage des chaînes qui se fait par l'intermédiaire des autres atomes d'oxygène des groupes GeO_4 .

Ces chaînes sont caractérisées par la tricoordination des atomes d'oxygène entourés de trois liaisons coplanaires, par l'allongement relatif des liaisons U-O du cycle $\text{U} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Ge}$ par rapport aux liaisons U-O situés à

l'extérieur du cycle, et par le resserrement des angles O-Ge-O et O-U-O de ce même cycle ainsi que des

angles O-U-O des doubles ponts $\text{U} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{U}$. Ceci peut s'interpréter en considérant que les trois liaisons qui entourent les atomes d'oxygène diminuent les forces

de répulsion entre eux en concentrant les électrons de liaison dans des régions bien déterminées.

Le même type d'enchaînement des atomes d'uranium environnés par une bipyramide pentagonale, par dou-

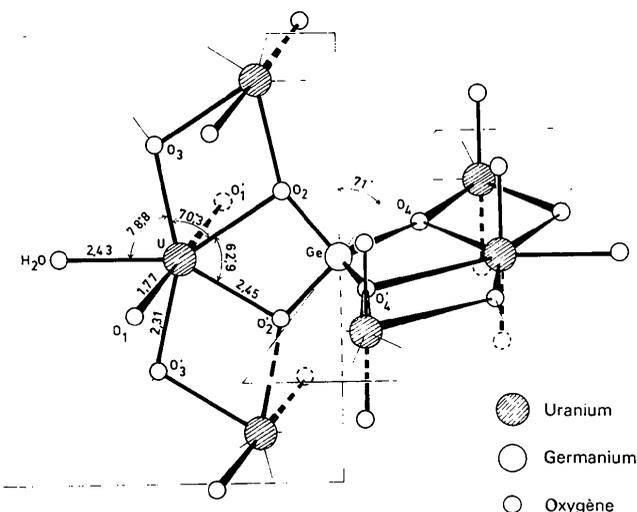


Fig. 1. Assemblage des chaînes d'uranium par l'intermédiaire d'un groupe GeO_4 et géométrie de l'environnement de l'uranium.

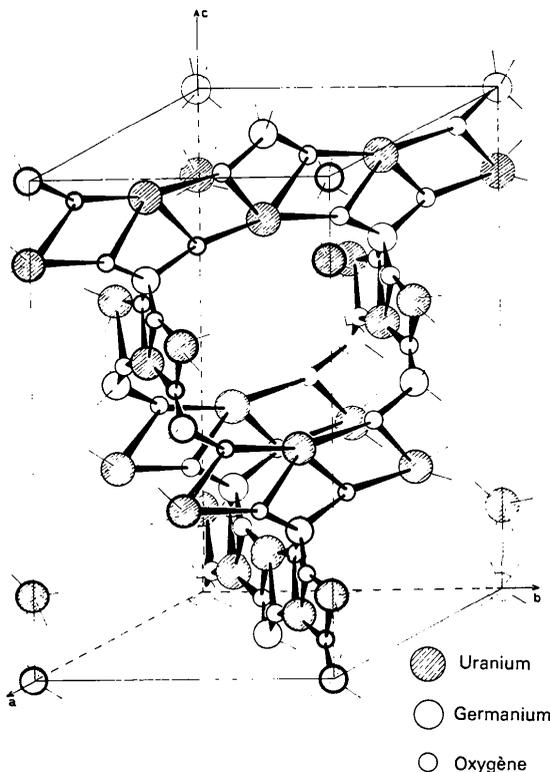


Fig. 2. Disposition dans la maille, des tétraèdres GeO_4 et des atomes d'uranium qu'ils unissent. Afin de ne pas surcharger la figure les molécules d'eau et les atomes d'oxygène du groupe UO_2 n'ont pas été représentés; ils occupent ce qui semble être des cavités.

bles ponts d'atomes d'oxygène tricoordonnés, avait déjà été observé: par exemple dans la carnotite (Appleman & Evans, 1965) dans le composé dimère $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (Aberg, 1969), dans l'uranophane dont la structure est analogue à celle du germanate d'uranyle et de cuivre, ou dans $\text{Cs}(\text{UO}_2)\text{OCl}$ (Allpress & Wadsley, 1964).

Conclusion

Des chaînes de bipyramides pentagonales d'atomes d'oxygène unies par une arête constituent l'élément commun aux structures du germanate d'uranyle et du germanate d'uranyle et de cuivre. Les tétraèdres GeO_4 relie ces chaînes entre elles. Dans le premier cas les chaînes se développent selon deux directions correspondant aux diagonales du plan xOy de la maille; chaque tétraèdre GeO_4 relie deux chaînes par échange d'une arête avec chacune d'elles, construisant une structure tridimensionnelle. Dans le second cas les chaînes se développent toutes selon la même direction, les tétraèdres GeO_4 échangent une arête avec une chaîne et un sommet avec une chaîne adjacente et assurent une structure en feuillets. Dans ces deux exemples le groupe GeO_4 se présente comme un ligand

chélatant du groupe UO_2 . Les atomes d'oxygène des cycles chélatés assurent aussi le pontage des atomes d'uranium et sont ainsi tricoordonnés. Chaque groupe GeO_4 est lié à six groupes UO_2 dans le cas du germanate d'uranyle et à quatre groupes UO_2 dans le cas du germanate d'uranyle et de cuivre.

Références

- ABERG, M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 791–810.
 ALLPRESS, J. G. & WADSLY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 41–46.
 APPELMAN, D. E. & EVANS, H. T. (1965). *Amer. Min.* **50**, 825–842.
 BADGER, R. M. (1935). *J. Chem. Phys.* **3**, 710–714.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 JONES, L. H. (1958). *Spectrochim. Acta*, **10**, 395–403.
 JONES, L. H. (1959). *Spectrochim. Acta*, **15**, 409–411.
 LEGROS, J. P., LEGROS, R. & MASDUPUY, E. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3051–3060.
 LEGROS, J. P. & MASDUPUY, E. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4297–4300.
 MCGLYNN, S. P., SMITH, J. K. & NEELY, W. C. (1961). *J. Chem. Phys.* **36**, 105–116.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1143

Structure Cristalline du Monophosphate de Zinc-Potassium: $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$

PAR I. TORDJMAN, A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France

(Reçu le 8 octobre 1974, accepté le 10 décembre 1974)

This salt was previously described as a dihydrate. A complete determination of the atomic arrangement shows that the correct formula is $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$. The triclinic unit cell is: $a=9.109$ (2), $b=13.543$ (2), $c=8.814$ (2) Å; $\alpha=102.21$ (1), $\beta=113.35$ (1), $\gamma=95.92$ (1)° with $Z=4$. The space group is $P\bar{1}$. The crystal structure has been determined by direct methods from 3034 reflexions collected with a single-crystal diffractometer. The final R value is 0.06 for all the observed reflexions.

Introduction

Les principales données cristallographiques et la méthode de préparation de ce sel ont déjà été décrites (Frazier, Smith & Lehr, 1966; Averbuch-Pouchot & Durif, 1975). Nous rappelons seulement ici les données essentielles nécessaires à la compréhension de ce travail. La maille triclinique a pour dimensions:

$$a = 9,109 (2), \quad b = 13,543 (2), \quad c = 8,814 (2) \text{ \AA}; \\ \alpha = 102,21 (1), \quad \beta = 113,35 (1), \quad \gamma = 95,92 (1)^\circ$$

et renferme quatre unités formulaires. La détermination de la structure montrera que le groupe spatial est

$P\bar{1}$. Cette même détermination montrera aussi, que contrairement aux études précédemment citées, qui attribuait à ce sel la formule d'un dihydrate, la formule de ce dernier doit s'écrire $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Données expérimentales

Le cristal utilisé, de forme presque cubique, mesurait 0,16 mm dans toutes ses directions. Les intensités de 3034 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100. La longueur d'onde utilisée était celle du molybdène, monochromatisée par un cristal de graphite. L'intervalle angulaire θ