

Structure de l'ion μ -Oxalato-bis[dioxalatodioxouranium(VI)], $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$

PAR JEAN-PIERRE LEGROS

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

ET YVES JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition,
Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 19 février 1976, accepté le 26 février 1976)

The crystal structure of potassium uranyl oxalate $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ has been established by X-ray diffraction on two crystals at room temperature. The compound crystallizes in space group $P\bar{1}$. Lattice constants are $a = 10.103 \pm 0.008$, $b = 10.944 \pm 0.008$, $c = 10.021 \pm 0.008$ Å, $\alpha = 121.4 \pm 0.2$, $\beta = 104.7 \pm 0.1$ and $\gamma = 63.8 \pm 0.2^\circ$. The structure has been refined by full-matrix least-squares computation. The final conventional R is 0.063 for 1371 independent reflexions including zero reflexions. Two equivalent uranium atoms are bonded by a bridging oxalate group symmetrically coordinated by one oxygen atom to each uranium atom. This atom is surrounded by a pentagonal bipyramid of oxygen atoms. Two of these are located on axial apices and form the nearly linear uranyl group ($\text{U}-\text{O} = 1.82$ Å). Two bidentate oxalate groups and the oxygen atom of the bridging oxalate group lie in the equatorial plane. The mean U-O equatorial distance is 2.38 Å. In the bridging oxalate group the C-C distance is rather large: 1.66 Å. None of the water molecules takes part in uranium coordination.

Introduction

L'uranium(VI), engagé dans le groupe uranyle UO_2^{2+} , peut être facilement complexé; il présente alors les coordinences huit, sept ou, plus rarement, six. En raison de la linéarité du groupe uranyle, les polyèdres de coordination sont bipyramidaux. L'heptacoordination, longtemps considérée comme exceptionnelle, apparaît depuis quelques années comme la plus courante si les complexes sont formés à partir du groupe UO_2^{2+} . Evans (1963) a montré qu'un arrangement pentagonal plan d'atomes d'oxygène dans le plan équatorial d'un groupe uranyle est géométriquement et stériquement stable. Il a suggéré d'autre part que, dans le cas de ligands oxygénés bidentates, les caractéristiques géométriques du ligand conditionnent la coordinence de l'uranium: les ligands bidentates à distances $\text{O} \cdots \text{O}$ inférieure à 2,4 Å tendent à donner la coordinence huit et les ligands à distances $\text{O} \cdots \text{O}$ supérieure à 2,4 Å tendent à donner la coordinence sept. Le groupe oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ peut entrer dans l'une ou l'autre de ces deux catégories soit en engageant les deux atomes d'oxygène d'un même groupe carbonyle, car ils sont distants de 2,2 Å environ, soit en engageant deux atomes d'oxygène de deux groupes carbonyle, car ils sont distants de 2,7 Å environ.

Les oxalatocomplexes de dioxouranium(VI) font partie de la vaste étude consacrée par Chernyaev (1966) et ses collaborateurs à la complexation de l'ion uranyle. Elle est essentiellement axée sur l'interprétation des résultats de réactions de substitution. Des données structurales concernant les oxalatocomplexes de dioxouranium(VI) ont été obtenues récemment par Jayadevan & Chackraburty (1972) sur $(\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et par Alcock (1973) sur

$(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ et $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Si le dernier composé contient des ions discrets $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, comme le prévoient les études de Chernyaev (1966), les trois autres sont des complexes polynucléaires infinis où des groupes C_2O_4 tri ou tétradentates assurent l'enchaînement des atomes d'uranium. C'est en particulier le cas pour $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; cependant Shchelokov & Belomestnykh (1969a) prévoient un ion mononucléaire $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ pour les composés de formule générale $\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cette apparente divergence peut provenir de ce que ces derniers auteurs ont travaillé sur des composés hydratés tandis que Alcock (1973) a déterminé les structures de composés anhydres. Il n'est pas exclu que la déshydratation puisse s'accompagner d'un réarrangement de la structure. C'est pourquoi nous avons entrepris les déterminations structurales d'une série d'hydrates d'oxalatocomplexes de dioxouranium(VI). Le présent article est consacré au complexe $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale

Une solution aqueuse saturée à 50°C d'oxalate de potassium et d'acétate d'uranyle dans le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 6$ laisse déposer par refroidissement de gros cristaux jaunes très sensibles à la chaleur; la même solution, froide et diluée de moitié laisse, au contraire, déposer par évaporation des cristaux de couleur orange, bien individualisés et de forme régulière. L'étude des cristaux jaunes fait l'objet de ce travail; celle des cristaux orange est en cours.

L'analyse chimique (Tableau 1) a été effectuée par le Service Central de Microanalyse du CNRS. La composition des cristaux correspond à la formule

Tableau 1. *Résultats analytiques*

	Compositions					Rapports atomiques			
	U %	K %	C %	H %	O % (différence)	K/U	C/U	H/U	O/U
Expérimental	34,4	16,9	8,8	1,5	38,4	3,00	5,07	10,4	16,6
Calculé pour $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$	34,1	16,8	8,6	1,4	39,1	3	5	10	17

$K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$. Leur thermogramme est semblable à celui obtenu par Shchelokov & Belomestnykh (1967) pour le composé auquel ils ont attribué la même formule. Bien qu'ils l'aient obtenu différemment, il s'agit vraisemblablement du même complexe.

Données radiocristallographiques

L'étude de la maille a été réalisée sur des clichés obtenus par la méthode de précession. La symétrie est triclinique. Les paramètres (Tableau 2) ont été mesurés à l'aide d'une règle comparatrice Siemens sur des films portant des marques d'étalement distantes de 10 cm. La masse volumique, mesurée par flottation dans un mélange 1,1,2,2-tétrabromoéthane-chloroforme, correspond à un motif $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$ par maille.

Tableau 2. *Données cristallographiques*

$a = 10,103 \pm 0,008$	$b = 10,944 \pm 0,008$	$c = 10,021 \pm 0,008$ Å
$\alpha = 121,4 \pm 0,2$	$\beta = 104,7 \pm 0,1$	$\gamma = 63,8 \pm 0,2^\circ$
$D_m = 2,62$	$D_c = 2,64$ g cm ⁻³	$Z = 1$

Pour collecter un nombre suffisant de réflexions, il est nécessaire de monter deux cristaux car ceux-ci se décomposent sous l'action des rayons X. Le premier cristal est prismatique à base hexagonale et mesure 0,3 × 0,3 × 0,5 mm: le second est une plaquette de 0,12 × 0,4 × 0,6 mm. Tous deux sont enfermés dans un tube de Lindemann scellé et réglés de façon à tourner autour de la direction [123]. Ils sont montés sur un diffractomètre à quatre cercles semi-automatique. Le cercle d'Euler a un diamètre de 30 cm et les distances foyer-cristal et cristal-compteur sont égales à 23 cm. Pour chaque réflexion, l'affichage des angles φ et χ ainsi que le balayage et la lecture des échelles de comptage se font sous contrôle d'un ordinateur, tandis que l'affichage des angles θ et 2θ est effectué par l'opérateur.

Le faisceau de rayons X est émis par un tube à anticathode de molybdène ($\lambda = 0,7107$ Å) dont le foyer est vu sous un angle de 5° . Il traverse un collimateur de 0,8 mm de diamètre. Le rayonnement diffracté par le cristal est purifié par un monochromateur à lame de graphite placé devant un compteur à scintillation dont la fenêtre d'entrée est munie d'un diaphragme de 4 mm de diamètre. L'enregistrement des intensités est fait selon le mode de balayage $\theta-2\theta$ à la vitesse de $1,25^\circ\theta$ en 100 s. Le balayage est d'amplitude variable pour tenir compte de la sépara-

tion croissante entre $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ lorsque θ croît. Il commence $0,7^\circ$ avant le sommet du pic pour $\lambda K\alpha_1$ et se termine $0,85^\circ$ après le sommet du pic pour $\lambda K\alpha_2$; ceci permet de tenir compte du profil asymétrique des taches de diffraction. Le fond continu est mesuré en position stationnaire, avant et après le balayage, pendant 15 s pour le premier cristal, pendant 20 s pour le second.

Pour chaque cristal, on surveille la décomposition en suivant la variation de l'intensité des réflexions 246, 360, et 600 choisies comme étalons. Les courbes de décroissance, exprimées en pourcentage de l'intensité intégrée initiale, sont représentées sur la Fig. 1 ainsi que la courbe moyenne utilisée pour effectuer les corrections.

Traitement des intensités

Les réflexions les plus intenses sont corrigées des pertes de comptage dues au temps mort du compteur (Bonnet & Jeannin, 1970). Après déduction du fond continu, les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Un autre terme correctif est appliqué pour tenir compte de la décomposition: pour une réflexion donnée d'intensité mesurée I , l'intensité corrigée est estimée à $I_0 = I/(1-d)$ où d est le taux de décroissance, fonction de numéro de la réflexion dans l'ordre de succession des mesures. La valeur de d est déduite de la courbe moyenne de la Fig. 1. Enfin les corrections d'absorption sont faites selon la méthode de Wehe, Busing & Levy (1962). Le coefficient d'absorption est égal à 146 cm⁻¹ et le facteur de transmission varie de 0,079 à 0,051 pour le premier cristal de 0,20 à 0,02 pour le second.

Pour chaque facteur de structure $F(hkl)$ on calcule

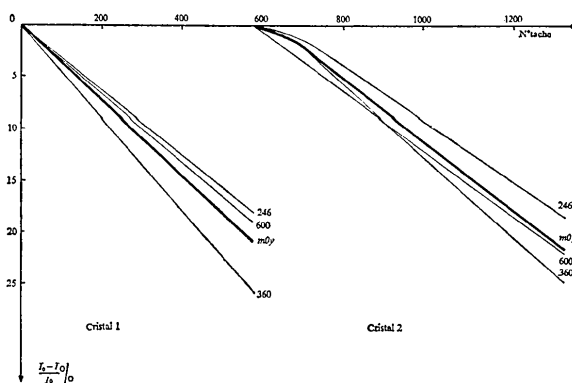


Fig. 1. Variation de l'intensité des taches étalons au cours des mesures.

un écart standard $\sigma(F)$ par la relation :

$$\sigma(F) = \frac{\sigma(I)}{2 \times F(hkl) \times LP}$$

dans laquelle LP est le facteur de Lorentz-polarisation. $\sigma(I)$ est l'écart standard sur l'intensité intégrée, il est évalué à partir de la relation :

$$\sigma^2(I) = C + k^2 \times FC + P^2 \times I^2$$

dans laquelle C représente le comptage total de la réflexion considérée et FC le comptage correspondant au fond continu; k est le rapport de la durée du balayage à la durée du comptage du fond continu et $P^2 \times I^2$ est un terme permettant de tenir compte des erreurs non statistiques: I est l'intensité intégrée et P une constante prise égale à 0,02.

Sur les 1408 réflexions indépendantes enregistrées entre 0 et 19°, 20 ont un profil anormal et ne sont pas prises en considération. Il reste 1388 données utilisables parmi lesquelles 59 ont une intensité inférieure à trois fois l'écart standard; elles sont conservées au cours de l'affinement.

Détermination et affinement de la structure

La fonction de Patterson tridimensionnelle, calculée à l'issue de la série de mesures relative au premier cristal, porte sur 575 réflexions et permet de localiser l'atome d'uranium et les trois atomes de potassium; tous les quatre sont en position générale. On peut alors calculer les deuxième et troisième moments des intensités (Foster & Hargreaves, 1963) qui révèlent que le groupe d'espace est centré (Tableau 3).

Les paramètres de position et les facteurs de température isotropes des atomes d'uranium et de potassium sont affinés dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ par la méthode des moindres carrés. Le programme de calcul est dérivé de celui de Busing, Martin & Levy (1962); il inverse la totalité de la matrice des équations normales. Le facteur R non pondéré est défini par la relation: $R = \frac{\sum |F_o - k|F_c||}{\sum F_o}$, et le facteur R pondéré par la relation $R_w = \frac{\sum w(F_o - k|F_c|)^2}{\sum wF_o^2}^{1/2}$, avec $w = 1/[\sigma(F)]^2$.

L'affinement est conduit par minimisation de R_w . Les facteurs atomiques de diffusion sont ceux proposés par Cromer & Waber (1965); ils sont corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965) et tous les atomes sont supposés neutres.

Une série de Fourier différence, utilisant l'ensemble des données, permet de localiser quatorze atomes d'oxygène dont on affine également les positions et

facteurs de température isotropes. On introduit alors des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes d'uranium et de potassium et l'on calcule une nouvelle série de Fourier différence qui laisse apparaître trois autres atomes d'oxygène et cinq atomes de carbone. Tous les atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène, sont ainsi placés. Un cycle d'affinement où tous les paramètres de position sont variables et où les facteurs d'agitation thermique sont anisotropes pour l'uranium et le potassium et isotropes pour les atomes légers aboutit aux valeurs suivantes des rapports de convergence: $R = 8,7$ et $R_w = 14,5\%$.

L'écart important entre les facteurs R pondérés et non pondérés suggère que certaines mesures d'intensité sont erronées. En effet, pour 17 réflexions, l'écart entre les valeurs mesurées et calculées des facteurs de structure est tel qu'une erreur de manipulation lors de l'affichage manuel des angles θ et 2θ est manifeste. Elles sont retirées de l'affinement et, après deux cycles, le rapport de convergence prend les valeurs: $R = 6,3$ et $R_w = 8,5\%$. Au cours du dernier cycle, les variations des paramètres sont au maximum égales à $\frac{2}{100}$ de leur écart standard.

L'affinement anisotrope des facteurs de température des atomes légers n'a pas été tenté car nous disposions alors de trop peu de données expérimentales par rapport au nombre total de paramètres variables ainsi introduits (moins de six données par variable). De plus, un tel affinement n'est pas toujours significatif pour des atomes légers lorsqu'ils participent à des structures comportant des éléments très lourds.

Les coordonnées atomiques et composantes des facteurs de température figurent dans le Tableau 4. Les atomes de carbone sont numérotés de 1 à 5, les atomes d'oxygènes liés au carbone C(n) sont symbolisés par O(1n) et O(2n) suivant qu'ils sont ou non liés à l'uranium. O(1) et O(2) désignent les atomes d'oxygène du groupe uranyle et H₂O(n) représente l'atome d'oxygène de la nième molécule d'eau ($1 \leq n \leq 5$). Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons, calculés au moyen du programme ORFFE de Busing, Martin & Levy (1964) font l'objet du Tableau 5. Les valeurs de F(000) sont 6077 pour le premier cristal et 4264 pour le second.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31715: 6 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.

Tableau 3. Test des deuxième et troisième moments des intensités

Zone (sin θ)	Nombre de réflexions	Z ₂ calculé non centré	Z ₂ observé	Z ₂ calculé centré	Z ₃ calculé non centré	Z ₃ observé	Z ₃ calculé centré
0 -0,1	33	1,422	1,470	2,134	2,535	2,658	6,338
0,1-0,2	277	1,358	2,192	2,038	2,263	6,675	5,658
0,2-0,3	763	1,280	2,388	1,920	1,949	8,520	4,873
0,3-0,4	296	1,239	1,937	1,859	1,796	5,128	4,490
Moyenne pondérée		1,290	2,229	1,936	1,994	7,271	4,984

Discussion

Dans les complexes solides $M_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot nH_2O$, Shchelokov & Belomestnykh (1967) ont tout d'abord envisagé la présence d'un anion complexe dinucléaire $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5(H_2O)_2]^{6-}$ comportant un groupe oxalate en pont. Ils proposaient pour l'uranium un environnement de type bipyramide hexagonale, une molécule d'eau participant à la coordination de chaque atome d'uranium. Par la suite (Shchelokov, Belomestnykh & Orlova, 1969), l'analyse des résultats des réactions de substitution a conduit à modifier ce modèle et à proposer pour l'uranium la coordinence sept. L'anion complexe est alors décrit par la formule $[(C_2O_4)_2UO_2-C_2O_4-UO_2(C_2O_4)_2]^{6-}$ dans laquelle l'eau ne participe pas à la coordination de l'uranium. La présente détermination structurale montre que ce dernier modèle est exact. Les cristaux sont en effet constitués d'anions complexes dinucléaires indépendants $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]^{6-}$ et d'ions K^+ ainsi que de molécules d'eau de cristallisation liées par liaisons hydrogène (Fig. 2).

Quatre points seront donc envisagés: la coordination de l'uranium, les groupes oxalate bidentates, le groupe oxalate en pont, les molécules d'eau.

La coordination autour de l'uranium

L'ion $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]^{6-}$ (Fig. 3) est centrosymétrique.

Chaque atome d'uranium est environné de sept atomes d'oxygène répartis aux sommets d'une bipyramide pentagonale (Fig. 4). Il est lié à courte distance (1,82 Å) aux deux atomes d'oxygène axiaux qui forment avec lui le groupe uranyle quasilinear [O(1)-U-O(2) = 177,4°]: l'écart à la linéarité, bien que significatif, correspond aux valeurs habituellement observées. Les cinq atomes d'oxygène de la base pentagonale s'écartent peu du plan équatorial moyen calculé par la méthode des moindres carrés (Tableau 6). Quatre d'entre eux appartiennent à deux groupes oxalate bidentates tandis que le cinquième appartient au groupe oxalate placé en pont entre les deux atomes d'uranium cristallographiquement équivalents. La distance U-O qui lie ce ligand-pont n'est pas foncièrement différente des autres distances U-O équatoriales (2,38 Å en moyenne). Par contre on note une forte distorsion angulaire du pentagone de base due aux groupes oxalate bidentates: les angles au centre O-U-O sont en effet proches de 66° si les deux atomes d'oxygène appartiennent au même groupe oxalate. Cette distorsion se manifeste aussi lorsque d'autres ligands bidentates se lient à l'uranium(VI) (Panattoni, Graziani, Bandoli, Zarli & Bombieri, 1969; Panattoni, Graziani, Croatto, Zarli & Bombieri, 1968; Hall, Rae & Waters, 1965); elle a été attribuée à l'état d'hybridation de l'atome d'oxygène. Elle n'est pas due à la géométrie du ligand et entraîne d'ailleurs sa déformation.

Tableau 4. Coordonnées atomiques et composantes des facteurs de température

Les écarts standard sont indiqués entre parenthèses; ils portent sur le dernier chiffre significatif.

	<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
U	0,2403 (1)	0,1301 (1)	0,6627 (1)	0,02057 (5)	0,02385 (5)	0,02138 (5)	0,01098 (2)	0,01162 (2)	0,01535 (3)
K(1)	0,5120 (7)	0,3412 (7)	0,5970 (8)	0,0619 (2)	0,0533 (2)	0,0601 (2)	-0,0157 (1)	0,0293 (1)	0,0085 (1)
K(2)	0,1416 (6)	0,0596 (6)	0,9812 (6)	0,0335 (1)	0,0371 (1)	0,0334 (1)	0,0059 (1)	0,0081 (1)	0,0222 (1)
K(3)	0,9107 (7)	0,4632 (6)	0,2897 (7)	0,0582 (2)	0,0432 (1)	0,0474 (2)	0,0113 (1)	0,0248 (1)	0,0296 (1)

Tableau 4 (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
O(1)	0,141 (2)	0,035 (2)	0,688 (2)	2,8 (3)
O(2)	0,338 (2)	0,231 (2)	0,646 (2)	3,5 (4)
C(1)	0,501 (3)	0,094 (3)	0,921 (3)	2,6 (5)
C(2)	0,543 (3)	-0,044 (3)	0,766 (3)	2,5 (5)
O(11)	0,371 (2)	0,179 (2)	0,908 (2)	3,2 (3)
O(12)	0,453 (2)	-0,064 (2)	0,651 (2)	2,6 (3)
O(21)	0,581 (2)	0,126 (2)	1,039 (2)	3,4 (4)
O(22)	0,665 (2)	-0,135 (2)	0,766 (2)	3,7 (4)
C(3)	0,161 (3)	-0,015 (3)	0,286 (3)	2,6 (5)
C(4)	0,056 (2)	0,136 (2)	0,350 (3)	2,0 (5)
O(13)	0,249 (2)	-0,045 (2)	0,392 (2)	3,3 (4)
O(14)	0,054 (2)	0,214 (2)	0,495 (2)	3,2 (4)
O(23)	0,158 (2)	-0,105 (2)	0,143 (2)	3,4 (4)
O(24)	-0,027 (2)	0,182 (2)	0,261 (2)	3,5 (4)
C(5)	0,042 (3)	0,409 (3)	0,959 (3)	2,8 (5)
O(15)	0,099 (2)	0,362 (2)	0,838 (2)	2,9 (3)
O(25)	0,050 (2)	0,346 (2)	1,035 (2)	4,2 (4)
H ₂ O(1)	0,782 (2)	0,366 (2)	0,619 (3)	6,6 (5)
H ₂ O(2)	0,202 (2)	0,419 (2)	0,437 (2)	4,7 (4)
H ₂ O(3)	0,690 (2)	0,380 (2)	0,065 (2)	5,5 (5)
H ₂ O(4)	0,364 (2)	0,479 (2)	0,111 (3)	6,6 (5)
H ₂ O(5)	0,588 (2)	0,359 (2)	0,344 (2)	6,1 (5)

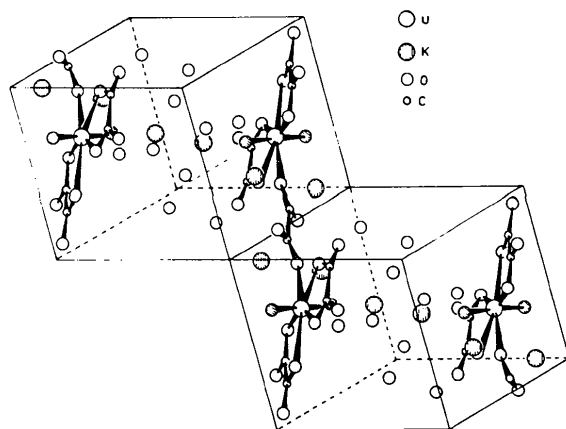


Fig. 2. Assemblage de deux mailles, chaque maille contient deux demi-ions $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]^{6-}$. Pour plus de clarté les atomes d'oxygène du groupe uranyle ont été hachurés.

Les groupes oxalate bidentates

A chaque atome d'uranium, deux groupes oxalate sont liés par l'intermédiaire de deux oxygènes n'appartenant pas à un même groupement carboxyle; leurs deux autres oxygènes restent libres. L'un des oxalates est pratiquement plan, tandis que l'autre est légèrement distordu: ses atomes d'oxygène liés à l'uranium sont situés en dessous du plan moyen tandis que ceux qui ne sont pas liés à l'uranium sont situés au dessus (Tableau 6). Il ne paraît pas y avoir à cette déformation d'autre cause que des raisons d'empilement. Pour les oxalates simples, la planéité du groupe C_2O_4 semble être la règle; des exemples sont donnés

par Delaplane & Ibers (1969) au cours de leur étude de l'acide oxalique dihydraté forme α . L'oxalate d'ammonium monohydraté, cependant fournit un exemple d'ion $C_2O_4^{2-}$ non plan (Robertson, 1965).

Les liaisons carbone-oxygène sont plus longues lorsque l'oxygène est coordonné à l'uranium; elles mesurent en moyenne 1,28 contre 1,24 Å si l'oxygène n'est pas lié à l'uranium. Ce fait, déjà relevé par Alcock (1973) traduit une altération de la résonance dans les groupements carboxyliques et montre que l'on se

rapproche du schéma de liaison $U-O \begin{array}{c} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} O$. Dans

Tableau 5. Principales distances interatomiques et principaux angles entre les liaisons

Les écarts standard sont indiqués entre parenthèses; ils portent sur le dernier chiffre significatif.

Les positions équivalentes sont désignées par les exposants:

i: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + (0, 1, 2)$	iv: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + (1, 0, 2)$	vii: $x, y, z + (1, 0, \bar{1})$	x: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + (1, 0, 0)$
ii: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + (1, 0, 1)$	v: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + (0, 0, 1)$	viii: $x, y, z + (1, 0, 0)$	xi: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + (1, 1, 0)$
iii: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + (1, 1, 1)$	vi: $x, y, z + (0, 0, 1)$	ix: $x, y, z + (\bar{1}, 0, 0)$	xii: $x, y, z + (0, 0, \bar{1})$

Environnement de l'uranium

Distances (Å)		Contacts O...O (Å)		Angles (degrés)	
U—O(2)	1,817 (2)	O(11)—O(12)	2,597 (9)	O(15)—U—O(11)	76,2 (2)
U—O(1)	1,824 (2)	O(13)—O(14)	2,615 (8)	O(15)—U—O(14)	75,5 (2)
U—O(15)	2,348 (8)	O(15)—O(11)	2,906 (6)	O(11)—U—O(12)	66,5 (2)
U—O(11)	2,359 (4)	O(12)—O(13)	2,923 (4)	O(13)—U—O(12)	75,9 (2)
U—O(13)	2,374 (7)	O(14)—O(15)	2,927 (6)	O(13)—U—O(14)	66,0 (2)
U—O(12)	2,376 (6)			O(1)—U—O(2)	177,4 (1)
U—O(14)	2,429 (4)			O(1)—U—O(11)	92,0 (2)
				O(1)—U—O(12)	89,5 (1)
				O(1)—U—O(13)	90,3 (2)
				O(1)—U—O(14)	95,8 (1)
				O(1)—U—O(15)	90,1 (1)
				O(2)—U—O(11)	86,1 (2)
				O(2)—U—O(12)	91,4 (1)
				O(2)—U—O(13)	92,3 (2)
				O(2)—U—O(14)	85,0 (1)
				O(2)—U—O(15)	87,7 (1)

Géométrie des groupes oxalate

Distances (Å)		Contacts O...O (Å)		Angles (degrés)	
C(1)—O(21)	1,217 (2)	O(12)—O(22)	2,225 (4)	O(21)—C(1)—O(11)	124,5 (2)
C(1)—O(11)	1,320 (3)	O(11)—O(21)	2,245 (3)	O(21)—C(1)—C(2)	123,6 (2)
C(1)—C(2)	1,514 (5)	O(11)—O(12)	2,597 (9)	O(11)—C(1)—C(2)	111,8 (2)
C(2)—O(12)	1,245 (2)	O(21)—O(22)	2,760 (9)	O(12)—C(2)—O(22)	124,9 (2)
C(2)—O(22)	1,265 (3)				
C(3)—O(23)	1,250 (4)	O(14)—O(24)	2,171 (3)	O(23)—C(3)—O(13)	124,4 (2)
C(3)—O(13)	1,300 (2)	O(13)—O(23)	2,256 (3)	O(23)—C(3)—C(4)	121,1 (2)
C(3)—C(4)	1,492 (4)	O(13)—O(14)	2,615 (8)	O(13)—C(3)—C(4)	114,5 (2)
C(4)—O(24)	1,237 (2)	O(23)—O(24)	2,772 (8)	O(14)—C(4)—O(24)	121,6 (2)
C(4)—O(14)	1,250 (3)				
C(5)—O(25)	1,236 (2)	O(15)—O(25)	2,259 (2)	O(25)—C(5)—O(15)	130,3 (2)
C(5)—O(15)	1,254 (2)	O(25)—O(15) ⁱ	2,699 (8)	O(25)—C(5)—C(5) ⁱ	115,7 (2)
C(5)—C(5) ⁱ	1,658 (5)				
				O(22)—C(2)—C(1)	116,7 (2)
				O(12)—C(2)—C(1)	118,3 (2)
				C(1)—O(11)—U	121,8 (2)
				C(2)—O(12)—U	120,2 (2)
				O(24)—C(4)—C(3)	120,7 (2)
				O(14)—C(4)—C(3)	117,7 (2)
				C(3)—O(13)—U	121,7 (2)
				C(4)—O(14)—U	119,6 (2)
				O(15)—C(5)—C(5) ⁱ	113,5 (2)
				C(5)—O(15)—U	134,8 (2)

Environnement des potassiums, distances en Å

K(1)—O(12) ⁱⁱ	2,701 (9)	K(2)—O(25)	2,708 (4)	K(3)—O(25) ^{vii}	2,694 (5)
K(1)—O(2)	2,723 (3)	K(2)—O(22) ^{iv}	2,724 (5)	K(3)—H ₂ O(2) ⁱⁱⁱ	2,696 (5)
K(1)—H ₂ O(1)	2,785 (2)	K(2)—O(21) ^{iv}	2,769 (6)	K(3)—O(15) ⁱⁱⁱ	2,759 (3)
K(1)—H ₂ O(5) ⁱⁱⁱ	2,823 (4)	K(2)—O(1)	2,803 (2)	K(3)—O(24) ^{viii}	2,766 (3)
K(1)—H ₂ O(4) ⁱⁱⁱ	2,825 (7)	K(2)—O(24) ^v	2,897 (8)	K(3)—H ₂ O(3)	2,773 (5)
K(1)—H ₂ O(5)	2,944 (2)	K(2)—O(23) ^{vi}	2,921 (3)	K(3)—H ₂ O(2)	2,925 (4)
		K(2)—O(23) ^v	2,929 (3)		
		K(2)—O(24) ^{vi}	3,059 (6)		

Environnement des molécules d'eau, distances en Å

H ₂ O(1)—H ₂ O(1) ⁱⁱⁱ	2,757 (2)	H ₂ O(2)—K(3) ⁱⁱⁱ	2,696 (5)	H ₂ O(3)—O(23) ^x	2,724 (9)
H ₂ O(1)—K(1)	2,785 (2)	H ₂ O(2)—O(22) ⁱⁱ	2,712 (9)	H ₂ O(3)—H ₂ O(4) ^{xi}	2,732 (4)
H ₂ O(1)—H ₂ O(4) ⁱⁱⁱ	2,793 (7)	H ₂ O(2)—H ₂ O(1) ⁱⁱⁱ	2,757 (2)	H ₂ O(3)—K(3)	2,773 (5)
H ₂ O(1)—O(14) ^{viii}	2,837 (6)	H ₂ O(2)—K(3) ^{ix}	2,925 (4)		
H ₂ O(1)—H ₂ O(5)	2,931 (4)				
H ₂ O(4)—H ₂ O(3) ^{xi}	2,732 (4)	H ₂ O(5)—O(21) ^{xii}	2,788 (9)		
H ₂ O(4)—H ₂ O(1) ⁱⁱⁱ	2,793 (7)	H ₂ O(5)—K(1) ⁱⁱⁱ	2,823 (4)		
H ₂ O(4)—O(11) ^{xiii}	2,807 (7)	H ₂ O(5)—H ₂ O(1)	2,931 (4)		
H ₂ O(4)—K(1) ⁱⁱⁱ	2,825 (7)	H ₂ O(5)—K(1)	2,944 (2)		

l'acide oxalique dihydraté les liaisons C=O et C–OH mesurent respectivement 1,29 et 1,21 Å (Delaplane & Ibers, 1969).

Enfin, le mode de liaison bidentate des groupes C₂O₄ entraîne le rapprochement des deux oxygènes liés à l'uranium. La distance O...O est en moyenne inférieure à 2,61 Å si les oxygènes sont liés à l'uranium et supérieure à 2,76 Å dans le cas contraire. Ceci rejoint une fois encore les résultats d'Alcock (1973) relatifs à (NH₄)₂[UO₂(C₂O₄)₂] et (NH₄)₂[(UO₂)₂(C₂O₄)₃] ainsi que ceux de Jayadevan & Chackraburty (1972) sur l'oxalate d'uranyle trihydraté. Cette déformation paraît liée à l'état d'hybridation de l'atome d'oxygène ainsi qu'il a été dit plus haut.

Les liaisons carbone-carbone ont une longueur moyenne de 1,50 Å elles comportent vraisemblablement un certain caractère π . En effet, une carte précise de la répartition électronique dans les cristaux d'acide oxalique dihydraté forme α , établie par la méthode X–N par Coppens, Sabine, Delaplane & Ibers (1969), montre expérimentalement que la liaison C–C, longue de 1,54 Å, possède un caractère π partiel. Ces auteurs indiquent que le raccourcissement qui devrait en résulter est probablement compensé par un allongement dû à des phénomènes secondaires.

Le groupe oxalate en pont

Il est pratiquement plan (Tableau 6); les distances C(5)–O(15) et C(5)–O(25) en accord avec le modèle résonant, sont peu différentes puisqu'égales respectivement à 1,254 et 1,236 Å. Par contre, le pontage entraîne une traction sensible sur la liaison carbone-carbone. Celle-ci possède en effet la longueur inhabituelle de 1,66 Å. Nous ne connaissons pas d'autre exemple d'une telle situation et il serait intéressant de résoudre la structure d'autres complexes *trans*- μ -oxalato afin de confirmer cet allongement de la liaison C–C du pont.

Les molécules d'eau

Le thermogramme (Fig. 5) montre clairement le départ de huit molécules d'eau entre 60 et 110°C et de deux molécules d'eau entre 110 et 220°C (Tableau 7).

Tableau 7. *Thermogravimétrie du complexe*

Intervalle de température (°C)	Perte de poids mesurée (%)	Perte de poids calculée (%)
60–110	10,4	Pour 8H ₂ O: 10,3
110–220	2,2	Pour 2H ₂ O: 2,6
300–570	19,5	Pour 4CO ₂ +3CO: 18,6

[d'après Shchelokov & Belomestnykh (1967)]

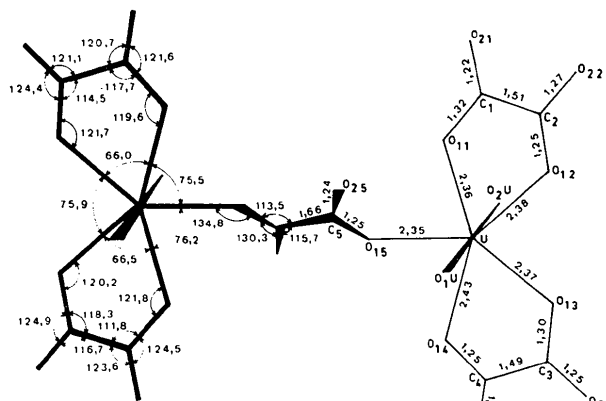


Fig. 3. Géométrie de l'ion [(UO₂)₂(C₂O₄)₅]¹⁶⁻.

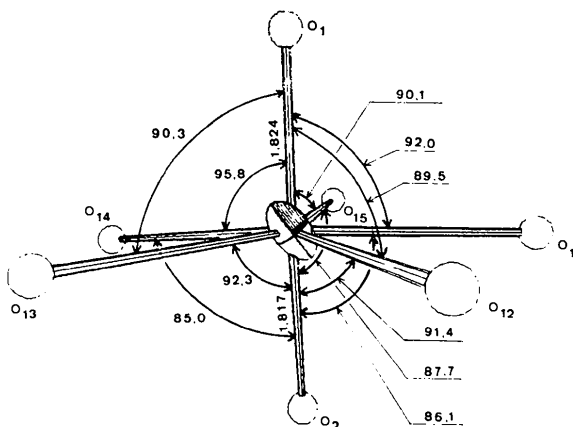


Fig. 4. Environnement de l'uranium.

Tableau 6. *Plans moyens calculés par moindres carrés*

	I		II		III		IV	
Atomes définissant le plan	U, O(11), O(12), O(13), O(14), O(15)		C(1), O(11), O(21), C(2), O(12), O(22)		C(3), O(13), O(23), C(4), O(14), O(24)		C(5), O(15), O(25), C(5) ⁱ , O(15) ⁱ , O(25) ⁱ	
Coefficients de l'équation du plan AX+BY+CZ+D=0 (système d'axes cartésien)	A	0,5381	B	0,3869	C	0,5807	D	-0,7942
	B	0,8920	C	0,8875	D	0,7728		-0,2993
	C	-0,1354		-0,2513		-0,2560		-0,5289
	D	0,6888		2,0624		0,7602		4,0579
Déviations des atomes par rapport au plan moyen (Å)	U	-0,044	C(1)	-0,023	C(3)	0,079	C(5)	0,034
	O(11)	0,032	O(11)	-0,006	O(13)	-0,135	O(15)	-0,009
	O(12)	-0,008	O(21)	0,016	O(23)	0,254	O(25)	-0,011
	O(13)	0,013	C(2)	0,013	C(4)	0,073	C(5) ⁱ	-0,034
	O(14)	0,176	O(12)	0,009	O(14)	-0,252	O(15) ⁱ	0,009
	O(15)	-0,103	O(22)	-0,015	O(24)	0,360	O(25) ⁱ	0,011
Angle dièdre avec le plan I (°)				11,4		8,1		52,8

C'est en s'appuyant, entre autres raisons, sur un tel argument que Shchelokov & Belomestnykh (1967) avaient primitivement prévu la présence d'eau dans la sphère de coordination de l'uranium. Puisque ce n'est pas le cas, on doit en déduire que l'une des cinq molécules d'eau de l'unité asymétrique est plus fermement liée que les autres. Or, chacune de ces molécules a dans son voisinage immédiat (entre 2,7 et 3 Å) (1) un atome d'oxygène d'un groupe C_2O_4 , (2) un ou deux atomes de potassium, (3) une, deux ou même trois autres molécules d'eau (Tableau 5).

On peut admettre que chacune des molécules d'eau échange une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène d'un groupe C_2O_4 ce qui la lie au réseau. De plus, des liaisons hydrogène peuvent s'établir de l'une à l'autre d'entre elles. Mais il existe aussi une interaction ion-dipôle entre les ions K^+ et les molécules d'eau. Or la distance potassium-oxygène est plus petite (2,7 Å) pour $H_2O(2)$ que pour les autres molécules d'eau (2,8 Å en moyenne). De plus son facteur d'agitation thermique ($4,7 \text{ \AA}^2$) est plus faible que celui des autres molécules d'eau ($6,2 \text{ \AA}^2$ en moyenne); c'est donc elle qui paraît le plus fermement liée, et qui doit partir en dernier lors du chauffage.

Conclusion

Au fur et à mesure que s'accumulent les résultats d'études structurales, la bipyramide pentagonale apparaît comme la forme la plus courante de coordination dans les complexes de dioxouranium(VI). A cet égard, on peut noter une certaine analogie entre les oxalato-complexes et les fluorocomplexes.

Le premier exemple connu de coordination sept de l'uranium(VI) a été $K_3UO_2F_5$ (Zachariasen, 1954). Récemment des études radiocristallographiques ont montré que les bipyramides pentagonales $(UO_2)F_5$

peuvent se condenser pour former des entités dinucléaires pontées $[(UO_2)_2F_9]$ ou $(UO_2)_2F_8$, trinucléaires $[(UO_2)_3F_8H_2O]$, ou des complexes à chaînes infinies (Chourou, 1975). Les oxalato-complexes de dioxouranium(VI) paraissent adopter des structures semblables; chaînes infinies dans $(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$, $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2]$, et $(UO_2C_2O_4H_2O) \cdot 2H_2O$; complexes dinucléaires pontés dans $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$; ions discrets dans $(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_3]$. D'autres formes de condensation sont certainement à prévoir pour les oxalato-complexes et la détermination des structures des complexes fluorooxalato (Shchelokov & Belomestnykh, 1968, 1969a, b) devrait permettre de préciser cette idée.

Références

- ALCOCK, N. W. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1610–1620.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 287–299.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
- CHERNYAEV, I. I. (1966). *Complex Compounds of Uranium*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- CHOUROU, S. (1975). Thèse, Paris.
- COPPENS, P., SABINE, T. M., DELAPLANE, R. G. & IBERS, J. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2451–2458.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DELAPLANE, R. G. & IBERS, J. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2423–2437.
- EVANS, H. T. (1963). *Science*, **141**, 154–158.
- FOSTER, F. & HARGREAVES, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1133–1139.
- HALL, D., RAE, A. D. & WATERS, T. N. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 389–395.
- JAYADEVAN, N. C. & CHACKRABURTTY, D. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3178–3182.
- PANATTONI, C., GRAZIANI, R., BANDOLI, G., ZARLI, B. & BOMBIERI, G. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 320–325.
- PANATTONI, C., GRAZIANI, R., CROATTO, U., ZARLI, B. & BOMBIERI, G. (1968). *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 43–48.
- ROBERTSON, J. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 410–417.
- SHCHELOKOV, R. N. & BELOMESTNYKH, V. I. (1967). *Russ. J. Inorg. Chem.* **18**, 45–50.
- SHCHELOKOV, R. N. & BELOMESTNYKH, V. I. (1968). *Russ. J. Inorg. Chem.* **13**, 733–736.
- SHCHELOKOV, R. N. & BELOMESTNYKH, V. I. (1969a). *Russ. J. Inorg. Chem.* **14**, 1491–1494.
- SHCHELOKOV, R. N. & BELOMESTNYKH, V. I. (1969b). *Russ. J. Inorg. Chem.* **14**, 123–126.
- SHCHELOKOV, R. N., BELOMESTNYKH, V. I. & ORLOVA, I. M. (1969). *Dokl. Chem.* **186**, 430–431.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-229.
- ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 783–787.

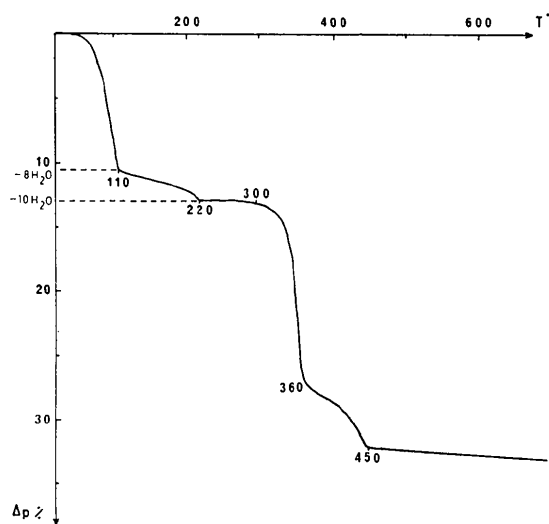


Fig. 5. Thermogramme du complexe $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$.