

Coordination de l'Uranium par l'Ion Germanate.

I. Structure d'un Uranyl Germanate de Cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{UO}_2\text{HGeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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)

A copper uranyl germanate of formula $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{UO}_2\text{HGeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been prepared. It crystallizes in monoclinic space group $C2/m$ with lattice constants $a = 17.66 \pm 0.02$, $b = 7.148 \pm 0.004$, $c = 6.817 \pm 0.007$ Å, $\beta = 112.8 \pm 0.2^\circ$ and $Z = 2$. 59 independent reflexions have been collected at room temperature with a manual four-circle diffractometer. The refinement has been carried out by a full-matrix least-squares procedure and anisotropic temperature factors to a final conventional R index of 0.109. 153 zero reflexions have been excluded. The structure is made up of infinite sheets $(\text{UO}_2\text{HGeO}_4)_n^{2-}$; between them are water molecules and $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ groups. Chains of uranium atoms which are bonded together in sheets by double asymmetric oxygen bridges ($\text{U}-\text{O} = 2.29$ Å and 2.44 Å) are parallel to b axis. These chains are linked together by GeO_4 tetrahedra which share an edge with one chain and a corner with another. Thus the uranium atom is surrounded by a pentagonal bipyramid of oxygen atoms. Two of these, located on axial apices, form the nearly linear uranyl group ($\text{U}-\text{O} = 1.73$ and 1.78 Å). One of the UO_2 oxygen atoms is, moreover, bonded to a copper atom since the $\text{Cu}-\text{O}$ distance is 2.41 Å. Thus, copper atoms are octahedrally surrounded by four water molecules ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.94 ($\times 2$) and 1.98 ($\times 2$) Å) and two oxygen atoms belonging to two UO_2 groups. Furthermore two water molecules of the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ group are connected by hydrogen bonds to an oxygen atom of a GeO_4 tetrahedron.

Introduction

Depuis quelques années, de nombreuses études, menées principalement par spectroscopie d'absorption infrarouge et par diffraction des rayons X et des neutrons, ont été consacrées aux composés du cation uranyle UO_2^{2+} . La coordination de l'uranium y est de six, sept ou huit. Cependant le groupe UO_2 conserve généralement ses caractéristiques: il est pratiquement linéaire, et une forte liaison unit l'uranium aux deux oxygènes dont il est distant de $1,70$ à $1,80$ Å suivant les cas. Les autres atomes sont coordonnés à l'uranium dans le plan perpendiculaire à l'axe UO_2 et les distances $\text{U}-\text{O}$ correspondantes sont plus allongées, de l'ordre de $2,30$ à $2,40$ Å. Les polyèdres de coordination ont la forme soit d'un octaèdre, soit d'une bipyramide à base pentagonale, soit d'une bipyramide à base hexagonale.

Cette coordination de l'uranium se rencontre dans les oxydes d'uranium(VI) anhydres ou hydratés comme UO_3 (Siegel, Hoekstra & Sherry, 1966), ou $\text{H}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ (Siegel, Viste, Hoekstra & Tani, 1972), dans les sels d'uranyle comme UO_2Cl_2 (Taylor & Wilson, 1973), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hall, Rae & Waters, 1965; Taylor & Mueller, 1965), $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Zachariassen & Plettinger, 1959); ou encore dans les uranates: MgUO_4 (Zachariassen, 1954). On la rencontre aussi dans des composés de coordination formés avec des ligands organiques comme le N, N' -bissalicylidene-1,5-diamino-3-azapentane-dioxouranium(VI) (Akhtar & Smith, 1973).

Des minéraux ont également été étudiés, qui pré-

sentent les mêmes caractéristiques: l'uranophane (Smith, Gruner & Lipscomb, 1957) ou la carnotite (Appleman & Evans, 1965) par exemple.

Les polyèdres de coordination de l'uranium peuvent être isolés, associés en dimères, ou participer à des structures complexes bi- ou tridimensionnelles.

Etendant l'examen de ces problèmes au silicium et au germanium, nous avons voulu aborder l'étude des composés de coordination susceptibles d'exister entre le cation uranyle et les anions silicate et germanate. La présente étude est consacrée à la détermination, par diffraction des rayons X, de la structure cristalline d'un germanate d'uranyle et de cuivre.

Données expérimentales

Les produits de départ utilisés sont des composés commerciaux pour analyses de marque Fluka pour le dioxyde de germanium, Merck pour l'acétate d'uranyle, et B.L.B. pour les sels de cuivre.

Dans une solution aqueuse saturée de dioxyde de germanium, on dissout de l'acétate d'uranyle, puis du chlorure ou de l'acétate cuivrique en quantité telle que les rapports Ge/Cu et U/Cu soient compris entre 1 et 2. Le $p\text{H}$ de la solution est égal à 4. Cette solution se trouble rapidement mais le germanate d'uranyle et de cuivre ne peut être obtenu cristallisé qu'après chauffage à 70°C pendant 15 h en tube scellé. Le produit obtenu ainsi est pulvérulent. Les cristaux utilisés pour l'étude radiocristallographique ont été obtenus en ajoutant à la solution aqueuse de dioxyde de germanium et d'acétate d'uranyle du bromure cuivreux solide,

insoluble; le tube contenant les réactifs est ensuite scellé et porté à 90°C pendant quinze heures. Dans ces conditions, la cristallisation du germanate d'uranyle et de cuivre s'accompagne de celle du germanate d'uranyle. Les différences de couleur et de forme rendent aisée la séparation des cristaux. Le germanate d'uranyle et de cuivre se présente sous l'aspect d'aiguilles verdâtres et le germanate d'uranyle sous forme de petites navettes jaune-vif.

La composition est établie sur un échantillon pulvérisé par dosages successifs de l'eau, du germanium, du cuivre et de l'uranium. Une prise d'essai de 500 mg environ est chauffée à 900°C dans un courant d'azote sec qui traverse, à la sortie du four, des absorbeurs à perchlorate de magnésium dont l'augmentation de poids permet d'évaluer la quantité d'eau perdue par l'échantillon. Le résidu de calcination est ensuite attaqué à l'acide nitrique. L'uranium et le cuivre passent en solution tandis que l'oxyde de germanium, inattaqué, précipite et peut être déposé par filtration sur un verre fritté. Dans le filtrat, on détermine le cuivre par électrolyse. Dans la solution restante, l'uranium est dosé par gravimétrie de son oxinate. L'oxygène, qui ne peut être dosé en présence d'uranium et de germanium, est évalué par différence; la valeur trouvée est alors entachée d'une incertitude importante. Les résultats trouvés sont regroupés dans le Tableau 1 et s'accordent avec la formule brute, $\text{CuGe}_2\text{U}_2\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$.

Tableau 1. Résultats de l'analyse chimique (rapports en atomes)

U/Cu	2,02 ± 0,03
Ge/Cu	1,98 ± 0,05
H ₂ O/Cu	6,4 ± 0,4
O/Cu	12,3 ± 0,5

Le cuivre doit se trouver au degré d'oxydation (II) car le composé est obtenu en solution rendue oxydante par la présence d'uranium au degré d'oxydation (VI). La coloration verte des cristaux est aussi un argument en faveur du degré d'oxydation (II) du cuivre.

La masse spécifique, mesurée sur une poudre par la méthode de la poussée d'Archimède, est égale à $4,18 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$.

L'étude cristallographique préliminaire est réalisée sur un monocristal monté sur une chambre de précession avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Elle montre que le composé cristallise dans le système monoclinique. L'extinction systématique observée ($h+k=2n$ pour les plans hkl) est compatible avec les groupes d'espace $C2$, Cm , et $C2/m$. Les paramètres cristallographiques

Tableau 2. Paramètres cristallographiques

Monoclinique, groupe d'espace $C2/m$	
$a = 17,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$D_m = 4,18 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$
$b = 7,148 \pm 0,004$	$D_c = 4,13 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 6,817 \pm 0,007$	$Z = 2$
$\beta = 112,8 \pm 0,2^\circ$	$\mu = 365 \text{ cm}^{-1}$

graphiques figurent dans le Tableau 2: ils ont été mesurés sur film à l'aide d'une règle à coïncidence Siemens.

Le cristal utilisé pour la collation des intensités de diffraction a la forme d'une baguette prismatique dont la base est un parallélogramme, allongée selon l'axe binaire de la maille. Sa longueur est de 0,26 mm pour une section de $0,015 \times 0,025 \text{ mm}$. Il est monté sur un diffractomètre manuel à quatre cercles Stoe. Le cercle d'Euler a un diamètre de 30 cm, les distances foyer-cristal et cristal-compteur sont égales à 23 cm. Le rayonnement incident est issu d'un tube à anticathode de molybdène alimenté par un générateur stabilisé Thêta 60 C.G.R.; il traverse un collimateur à deux trous de 0,8 mm de diamètre. L'angle sous lequel on voit le foyer est égal à 3° . Le rayonnement diffracté est monochromatisé par une lame de graphite placée avant le compteur à scintillation dont la fenêtre d'entrée est munie d'un tunnel antidiffusion de 3 mm de diamètre et de 2 cm de longueur. Le compteur est suivi d'un discriminateur d'impulsions centré sur l'énergie $\text{Mo } K\alpha$. 759 réflexions cristallographiquement indépendantes ont été enregistrées à la température ambiante pour des angles de Bragg compris entre 0 et 20° . Les enregistrements sont effectués tandis que cristal et compteur tournent respectivement des angles θ et 2θ . Le balayage angulaire est d'amplitude variable avec l'angle de Bragg pour tenir compte de la dispersion introduite par le doublet $K\alpha_1, K\alpha_2$; il s'effectue à la vitesse de $0,42^\circ$ pour 100 s en angle de Bragg. La correction de fond continu est opérée à partir de deux

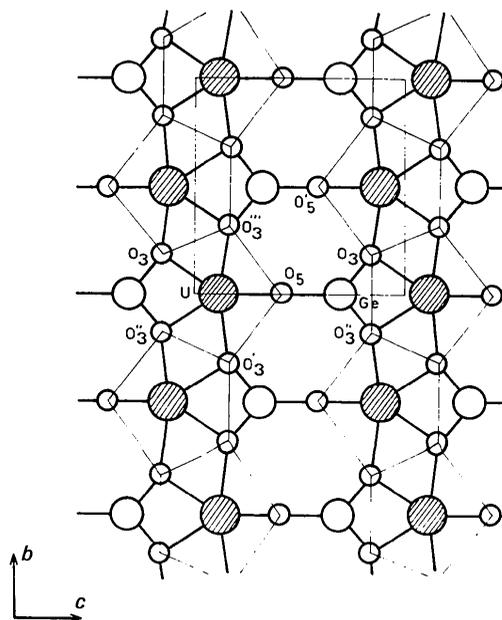


Fig. 1. Structure du feuillet $(\text{UO}_2\text{GeO}_4)_n$. La figure est une projection sur le plan $x = \frac{1}{4}$ des atomes constituant le feuillet. Les atomes d'oxygène des groupes UO_2 , situés de part et d'autre du feuillet ne sont pas représentés. Les traits fins soulignent les arêtes du polyèdre de base de l'environnement bipyramide à base pentagonale de l'uranium.

mesures effectuées pendant 20 s avant et après le balayage, pour une position fixe du cristal et du compteur. Les trois réflexions 400, 040 et 001, choisis comme étalons sont mesurées toutes les six heures et ne révèlent aucune anomalie au cours de l'enregistrement.

Les intensités de diffraction mesurées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Des corrections d'absorption sont également apportées en utilisant la méthode préconisée par Wehe, Busing & Levy (1962), car le coefficient est élevé et égal à 365 cm⁻¹. Le facteur de transmission varie de 0,39 à 0,70 pour les réflexions enregistrées. Pour chaque facteur de structure $F(h, k, l)$ un écart standard $\sigma(F)$ est calculé par la relation:

$$\sigma(F) = \frac{\sigma(I)}{2F(h, k, l)} \times L_p$$

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

$$\sigma(I) = \sqrt{C + kFC + p^2I^2}$$

dans laquelle C représente le comptage total de la tache considérée, k est le rapport de la durée du balayage à la durée du comptage du fond continu; FC est le comptage correspondant au fond continu; p^2I^2 est un terme permettant de tenir compte des erreurs non statistiques, I étant l'intensité intégrée et p une constante dont la valeur, déduite de la dispersion des étalons, est égale à 0,02.

Sur les 759 réflexions enregistrées, 153 sont nulles et 204 ont une intensité comprise entre 0 et $\sigma(I)$.

Détermination et affinement de la structure

Une série tridimensionnelle de Patterson permet de localiser les atomes lourds: U, Ge, Cu. Tous les trois occupent des positions particulières situées dans les plans $y=0$ et $y=\frac{1}{2}$; le cuivre occupe en outre la position 0,0,0 qui n'est une position particulière que pour le groupe centré $C2/m$. L'affinement est donc conduit selon cette hypothèse; un test effectué *a posteriori* et portant sur les deuxième et troisième moments des intensités, en tenant compte des positions particulières occupées par les atomes (Foster & Hargreaves, 1963) confirme ce choix (Tableau 3).

Les paramètres sont affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant un programme de calcul dérivé de celui de Busing, Martin & Levy (1962). Le facteur R non pondéré est défini par la relation

$$R = \sum |F_o - k|F_c| / \sum F_o$$

et le facteur R_w pondéré par la relation

$$R_w = [\sum (F_o - k|F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$$

avec

$$w = \frac{1}{[\sigma(F)]^2}$$

L'affinement est conduit par minimisation de R_w . La totalité de la matrice des équations normales est inversée. Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux proposés par Cromer & Waber (1965); ils sont corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965) et les atomes sont supposés neutres.

L'affinement des positions des atomes lourds avec

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	12	1,81	2,75	2,79	4,81	9,54	12,05
0,1-0,2	75	1,80	2,63	2,78	4,75	9,74	11,95
0,2-0,3	191	1,79	2,64	2,77	4,67	9,47	11,79
0,3-0,4	368	1,78	2,66	2,75	4,59	9,55	11,63
Moyenne pondérée		1,79	2,65	2,76	4,64	9,55	11,72

Tableau 4. Coordonnées atomiques et composantes des facteurs de température

Les écarts standards sont indiqués entre parenthèses: ils portent sur le dernier chiffre significatif. La numérotation des atomes d'oxygène est indiquée sur les Figs. 1 et 2.

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
U	0,2392 (3)	0	0,1147 (5)	0,0418 (8)	0,0180 (5)	0,0187 (5)	0	0,0154 (5)	0
Ge	0,2766 (5)	0	0,6876 (9)	0,062 (3)	0,019 (2)	0,026 (2)	0	0,024 (2)	0
Cu	0	0	0	0,050 (4)	0,028 (2)	0,042 (3)	0	0,010 (3)	0
O(1)	0	0,271 (5)	0	0,11 (3)	0,02 (1)	0,12 (2)	0	0,05 (2)	0
O(2)	0,061 (3)	0	0,312 (7)	0,08 (2)	0,028 (9)	0,06 (1)	0	0,02 (1)	0
O(3)	0,261 (2)	0,183 (3)	0,839 (3)	0,10 (1)	0,025 (6)	0,017 (7)	0,013 (7)	0,031 (8)	0,007 (4)
O(4)	0,376 (5)	0	0,711 (6)	0,24 (5)	0,05 (1)	0,02 (1)	0	0,04 (2)	0
O(5)	0,218 (2)	0	0,419 (5)	0,07 (1)	0,020 (8)	0,023 (9)	0	0,03 (1)	0
O(6)	0,344 (4)	0	0,265 (8)	0,12 (1)	0,029 (5)	0,055 (8)	0	0,069 (9)	0
O(7)	0,131 (4)	0	-0,033 (8)	*	*	*	*	*	*
O(8)	0	0,280 (8)	$\frac{1}{2}$	0,22 (5)	0,06 (2)	0,15 (3)	0	0,15 (3)	0

* Indéterminés.

des facteurs de température isotropes conduit aux valeurs suivantes: $R=25,9$; $R_w=18,6\%$.

Une série de Fourier différence permet de localiser huit atomes d'oxygène. Tous les facteurs de température étant isotropes, les valeurs du facteur R deviennent $R=23,2$; $R_w=13,2\%$.

A ce stade, les 153 taches pour lesquelles l'intensité intégrée mesurée est nulle sont retirées de l'affinement, et tous les facteurs de température sont rendus anisotropes.

Une difficulté apparaît alors: les paramètres atomiques de l'un des atomes d'oxygène du groupe UO_2 se stabilisent mal et certains déterminants de son tenseur de vibration thermique restent négatifs. Les variations des paramètres de cet atome d'oxygène sont alors prises égales à celles des paramètres de l'autre atome d'oxygène du groupe UO_2 , de telle sorte que ce groupe reste linéaire et symétrique. Cette contrainte externe est justifiée par les travaux antérieurs sur les complexes de l'ion uranyle (voir par exemple la revue effectuée par Evans, 1963). Après 4 cycles de moindres carrés, il est possible de supprimer la contrainte portant sur les paramètres de position, les paramètres de vibration thermique restant égaux entre eux.

Dans ces conditions, R et R_w prennent les valeurs suivantes: $R=12,0$; $R_w=7,6\%$.

Après élimination de 8 réflexions manifestement aberrantes, dues sans doute à des erreurs lors de l'enregistrement manuel, $R=10,9$; $R_w=7,1\%$.*

Au cours du dernier cycle de moindres carrés, les variations des paramètres restent inférieures à 2/1000 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.

Tableau 6. *Volumes des ellipsoïdes de vibration thermique en Å³ (probabilité de 50%)*

U	0,014
Ge	0,019
Cu	0,034
O(1)	0,066
O(2)	0,049
O(3)	0,018
O(4)	0,061
O(5)	0,019
O(6)	0,036
O(8)	0,116

Tableau 7. *Polyèdre de coordination de l'uranium*

Equation du plan moyen passant par les atomes

$$U, O(3), O(3'), O(3''), O(3'''), O(5) \\ -0,84888X - 0,52859Z + 3,73802 = 0$$

Distances des atomes à ce plan (Å)

$$U: 0,028 \quad O(3): 0,004 \quad O(3'): -0,025 \quad O(3''): 0,004 \quad O(3'''): -0,025 \quad O(5): 0,015$$

Angle entre la droite O(6), O(7) et la normale à ce plan: 5,4°

Discussion de la structure

L'atome d'uranium est environné d'une bipyramide à base pentagonale dont les sommets apicaux sont occupés par les deux atomes d'oxygène du groupe uranyle. Deux pentagones équatoriaux voisins mettent en commun une arête pour former une chaîne infinie dirigée selon l'axe b de la maille (Fig. 1). Ces chaînes sont, de plus, reliées entre elles pour former des feuillets par l'intermédiaire des tétraèdres GeO_4 dont une arête appartient à l'une des chaînes et un sommet à la chaîne adjacente, le quatrième sommet restant libre.

Les paramètres finaux sont regroupés dans le Tableau 4, les angles et distances interatomiques dans le Tableau 5, et le Tableau 6 donne les volumes des ellipsoïdes de vibration thermique. Le polyèdre de

Tableau 5. *Distances interatomiques (Å) inférieures à 3 Å et principaux angles (°) entre les liaisons*

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

Environnement de l'uranium

U-O(6)	1,73 (4)	O(3)-O(3''')	2,56 (2)	O(3)-U-O(3'')	64,8 (6)
U-O(7)	1,78 (4)	O(3)-O(3'')	2,62 (2)	O(3'')-U-O(3')	65,4 (4)
U-O(5)	2,24 (2)	O(6)-O(5)	2,80 (4)	O(3')-U-O(5)	82,2 (3)
U-O(3')	2,29 (1)	O(6)-O(3')	2,83 (2)	O(6)-U-O(7)	178 (1)
U-O(3)	2,44 (1)	O(7)-O(5)	2,86 (4)		
		O(7)-O(3')	2,93 (3)		
		O(3')-O(5)	2,97 (2)		

Environnement du germanium

Ge-O(4)	1,70 (5)	O(3)-O(3'')	2,62 (2)	O(3)-Ge-O(3'')	96,4 (7)
Ge-O(5)	1,72 (2)	O(4)-O(5)	2,73 (5)	O(4)-Ge-O(5)	106 (1)
Ge-O(3)	1,75 (1)	O(3)-O(4)	2,83 (4)	O(3)-Ge-O(4)	109,9 (7)
		O(3)-O(5)	2,98 (2)	O(3)-Ge-O(5)	117,4 (6)

Environnement du cuivre

Cu-O(1)	1,94 (2)	O(1)-O(2)	2,78 (2)	O(1)-Cu-O(2)	90
Cu-O(2)	1,98 (2)			O(7)-Cu-O(1)	90
Cu-O(3)	2,41 (4)			O(7)-Cu-O(2)	87 (1)

Contacts entre polyèdres

O(2)-O(5)	2,58 (4)	O(1'')-O(4)	2,83 (4)
O(2)-O(8)	2,81 (3)	O(4)-O(6)	2,87 (4)

coordination de l'uranium est décrit dans le Tableau 7.

Tous les atomes d'uranium d'une même chaîne sont reliés entre eux par un double pont asymétrique utilisant les atomes d'oxygène de deux tétraèdres GeO_4 de telle sorte que les distances U-O sont égales à 2,29 et 2,44 Å. De la sorte, chaque groupe GeO_4 voit trois de ses atomes d'oxygène liés à l'uranium. Deux sont tricoordonnés parce que liés chacun à deux atomes d'uranium d'une même chaîne, le troisième atome d'oxygène est bicoordonné; ainsi chaque tétraèdre s'appuie-t-il de deux pieds sur une première chaîne et d'un seul sur la seconde.

Les feuillets ainsi constitués sont parallèles au plan (100) et correspondent aux cotes moyennes $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{3}{4}$. Les pentagones équatoriaux des polyèdres de l'uranium s'inclinent de 10° par rapport au plan moyen du feuillet (Fig. 2).

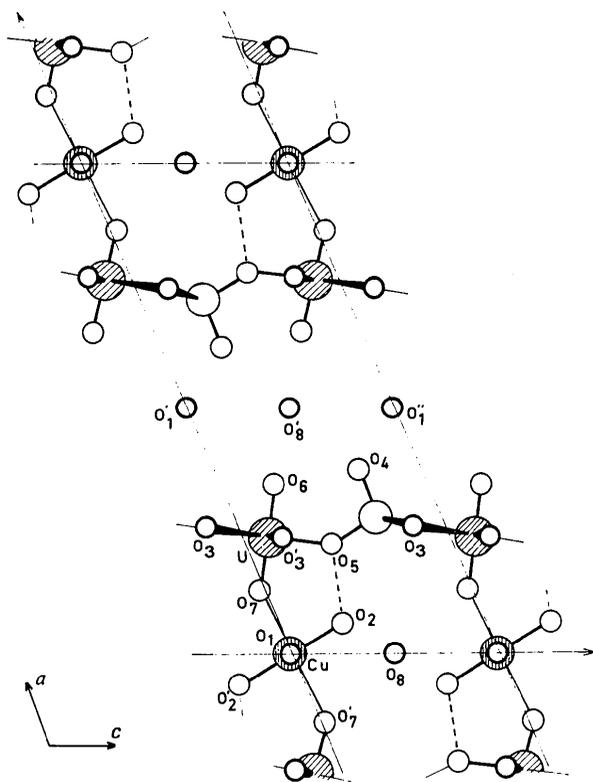


Fig. 2. Projection selon Oy sur le plan $y=0$ des atomes contenus dans une demi-maille ($0 \leq y < \frac{1}{2}$). Les atomes d'oxygène dessinés en traits forts sont situés au-dessus du plan $y=0$.

Entre les feuillets, dans les plans $x=0$ et $x=\frac{1}{2}$ se trouvent les molécules d'eau et les ions Cu^{2+} entourés chacun de quatre molécules d'eau formant approximativement un carré.

La neutralité électrique n'est pas respectée si, aux deux feuillets $(\text{UO}_2\text{GeO}_4)_2$ contenus dans la maille ne correspondent que deux ions Cu^{2+} . On est donc conduit à admettre l'existence de quatre protons par maille qu'il faut situer.

Pour répondre à cette question, on peut dresser un parallèle entre la structure du germanate d'uranyle et de cuivre telle que nous venons de la décrire et celle de l'uranophane naturelle $\text{Ca}(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2\text{SiO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Smith *et al.*, 1957). Bien que ce minéral cristallise dans un groupe d'espace différent, les feuillets $(\text{UO}_2\text{SiO}_4)_n$ qui le constituent ont une structure identique à celle des feuillets $(\text{UO}_2\text{GeO}_4)_n$ du germanate d'uranyle et de cuivre. Les ions Ca^{2+} situés entre les feuillets ne suffisent pas à rétablir la neutralité électrique et les auteurs ont alors admis la présence dans le réseau d'ions H_3O^+ . Il semble plus plausible d'associer les protons aux feuillets surtout si l'on remarque que le germanate d'uranyle et de cuivre se forme en milieu peu acide ($pH=4$). Chaque tétraèdre GeO_4 a à l'un de ses sommets libre; il est probable que ce sommet porte le groupe OH. Aussi décrivons-nous le germanate d'uranyle et de cuivre par la formule



L'environnement de l'uranium présente la configuration bipyramide pentagonale aplatie fréquente dans les complexes du groupe uranyle. Les deux distances axiales (1,73 et 1,78 Å) ne sont pas égales, nous reviendrons plus loin sur ce point. Mais de même que les distances équatoriales (2,24 à 2,44 Å), elles sont comparables à celles observées dans d'autres composés de l'uranium.

Des cinq liaisons équatoriales uranium-oxygène, trois sont 'courtes' (2,24 et 2,29 Å): il s'agit de la liaison du simple pont U-O-Ge unissant deux chaînes et des deux liaisons unissant l'uranium à deux tétraèdres GeO_4 différents. Les deux autres sont 'longues' (2,44 Å); elles unissent l'uranium à un même tétraèdre GeO_4 . Les atomes d'oxygène O(3), O(3'), O(3''), O(3''') sont tricoordonnés car ils sont chacun liés à deux atomes d'uranium. Ainsi le groupe GeO_4 présente toutes les caractéristiques d'un ligand bidentate vers un premier atome d'uranium et monodentate vers trois autres atomes d'uranium. On retrouve ce phénomène dans

Tableau 8. Exemples de coordination octaédrique du cuivre

Composé	Longueur des liaisons primaires (Å)	Longueur des liaisons secondaires (Å)	Références
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,96 à 2,09	2,22	Montgomery & Lingafelter (1966)
$\text{Cu}_2\text{Zr}_2\text{F}_{14} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1,95 et 2,05	2,34	Fischer & Weiss (1967)
$\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,92 à 2,00	2,38	Fischer, Elchinger & Weiss (1967)
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,94 à 1,98	2,40 à 2,45	Zahrobsky & Baur (1968)
CuUO_4	1,95 et 1,96	2,59	Siegel & Hoekstra (1968)

les structures de l'uranophane, de la carnotite, et du germanate d'uranyle (article suivant).

Une conséquence de cette coordination des tétraèdres est la déformation des groupes GeO_4 : les liaisons qui unissent le germanium aux oxygènes tricoordonnés $\text{O}(3)$, $\text{O}(3')$, $\text{O}(3'')$, $\text{O}(3''')$ sont plus longues que celles qui l'unissent aux oxygènes bicoordonnés (1,72 et 1,70 Å) et l'angle entre ces liaisons est nettement inférieur à $109,5^\circ$. La tricoordination des atomes d'oxygène affaiblit donc leur liaison au germanium, ce qui se traduit par un allongement.

Les vibrations thermiques des atomes d'oxygène des tétraèdres GeO_4 sont de faible amplitude lorsqu'ils sont liés à l'uranium et le volume de leur ellipsoïde de vibration thermique est alors comparable à celui des ellipsoïdes de atomes d'uranium et de germanium. Par contre, le volume de l'ellipsoïde de vibration thermique du quatrième oxygène tétraédrique, auquel est associé le proton, est notablement plus important.

Les ions Cu^{2+} forment, avec quatre molécules d'eau un complexe plan carré légèrement déformé. Les distances $\text{Cu}-\text{O}$ mesurées sont normales (Tableau 8). Deux atomes d'oxygène: $\text{O}(2)$ et $\text{O}(2')$ sont distants de 2,58 Å des atomes d'oxygène $\text{O}(5)$ des tétraèdres GeO_4 qui ne sont liés qu'à un seul atome d'uranium. Cette longueur est compatible avec l'existence de liaisons hydrogène. A l'appui de cette hypothèse, on peut remarquer que la liaison qui unit le cuivre à une molécule d'eau [$\text{O}(2)$], engagée dans la liaison hydrogène, est plus longue que celle qui unit le cuivre à une molécule d'eau non engagée dans une telle liaison hydrogène, par exemple à l'oxygène $\text{O}(1)$. De plus l'ellipsoïde de vibration thermique de $\text{O}(1)$ a un volume plus important que celui de $\text{O}(2)$. Enfin, l'atome d'oxygène $\text{O}(5)$ du groupe GeO_4 participant à cette liaison hydrogène, bien que lié à un seul atome d'uranium, a un ellipsoïde de vibration thermique de volume comparable à celui des atomes d'oxygène tricoordonnés (Tableau 6).

La distance qui sépare l'atome de cuivre de l'atome d'oxygène $\text{O}(7)$ apical du polyèdre de coordination de l'uranium est égale à 2,41 Å. L'environnement du cuivre se présente ainsi comme un octaèdre étiré. Cette configuration n'est pas exceptionnelle et la distance $\text{Cu}-\text{O}$ de 2,41 Å traduit une interaction que l'on

qualifie parfois de semi-coordination (Brown, Lee, Melsom, Hathaway, Proctor & Tomlinson, 1967).

Il peut sembler surprenant de voir un atome d'oxygène d'un groupe UO_2 engagé dans une liaison autre que la liaison $\text{U}-\text{O}$; cependant certains composés présentent cette particularité (Tableau 9). Un exemple de liaison entre les atomes d'oxygène du groupe uranyle et un atome de cuivre est fourni par l'uranate de cuivre CuUO_4 (Siegel & Hoekstra, 1968): l'environnement du cuivre est un octaèdre allongé, chaque atome d'oxygène du groupe UO_2 est tricoordonné et participe à la fois à une liaison $\text{U}-\text{O}$, à une liaison $\text{Cu}-\text{O}$ normale (1,96 Å) et à une liaison $\text{Cu}-\text{O}$ allongée (2,59 Å).

Deux autres cas sont fournis par UO_2Cl_2 (Taylor & Wilson, 1973) dans lequel un atome d'oxygène d'un groupe uranyle participe au pentagone équatorial d'un second groupe uranyle, et par $\text{H}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ (Siegel *et al.*, 1972) où l'un des oxygènes apicaux d'une bipyramide fait également partie d'un octaèdre environnant un second atome d'uranium.

Notons pour terminer cette discussion que l'on peut rechercher la valence de l'uranium dans cet uranylgermanate de cuivre en utilisant le diagramme de Zachariasen & Plettinger (1959). La somme des 'forces de liaison' (exprimées en unité de valence) autour de l'uranium est égale à 6,3 (Tableau 10); l'écart par rapport à la valeur théorique de 6 peut être raisonnablement attribué aux erreurs expérimentales sur les longueurs de liaisons. La 'force de liaison' $\text{U}-\text{O}$ engagé dans l'interaction avec le cuivre est de 1,64 unité de valence, ce qui permettrait de chiffrer à environ $\frac{1}{3}$ d'unité de valence la liaison unissant l'oxygène du groupe uranyle au cuivre.

Tableau 10. Répartition des forces de liaison autour de l'uranium d'après le diagramme de Zachariasen & Plettinger (1959)

Liaison	Force
$\text{U}-\text{O}(6)$	1,81
$\text{U}-\text{O}(7)$	1,64
$2 \times \text{U}-\text{O}(3)$	$2 \times 0,41$
$2 \times \text{U}-\text{O}(3')$	$2 \times 0,65$
$\text{U}-\text{O}(5)$	0,75
Total	6,30

Tableau 9. Longueur des liaisons $\text{U}-\text{O}$ (Å) du groupe uranyle dans des composés où les atomes d'oxygène du groupe uranyle participent à d'autres liaisons

Composé	Liaison		Liaison dans laquelle est engagé l'oxygène	Références
	$\text{U}-\text{O}$ libre	$\text{U}-\text{O}$ engagé		
CuUO_4		1,90	$\text{Cu}-\text{O}$ 1,96 $\text{Cu}-\text{O}$ 2,59	Siegel & Hoekstra (1968)
UO_2Cl_2	1,73	1,78	$\text{U}-\text{O}$ 2,52	Taylor & Wilson (1973)
$\text{H}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$	1,74*	1,78*	$\text{U}-\text{O}$ 2,42	Siegel <i>et al.</i> (1972)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{UO}_2\text{HGeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,73	1,83† 1,78	$\text{U}-\text{O}$ 2,48 $\text{Cu}-\text{O}$ 2,41	

* Bipyramide pentagonale.

† Octaèdre.

Enfin, les atomes d'oxygène O(8) qui appartiennent à des molécules d'eau apparaissent isolés dans la structure car ils ne participent à aucune liaison hydrogène. Ceci se traduit par un volume important de leur ellipsoïde de vibration thermique.

Conclusion

La réaction du dioxyde de germanium en solution aqueuse sur l'acétate d'uranyle en présence de chlorure cuivrique, d'acétate cuivrique ou de bromure cuivreux conduit à un composé très proche de l'uranophane, composé naturel de l'uranium. Sa structure est constituée de feuillets infinis $(\text{UO}_2\text{HGeO}_4)_n$ entre lesquels se trouvent des groupes $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ et des molécules d'eau. La structure des feuillets fait apparaître un double pontage uranium-oxygène conduisant à des chaînes liées entre elles par des tétraèdres germanate.

Les groupes $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ sont liés aux feuillets de deux manières: d'une part par liaison hydrogène entre une molécule d'eau et un atome d'oxygène bicoordonné d'un tétraèdre GeO_4 , d'autre part par une liaison faible entre le cuivre et un oxygène apical du polyèdre de coordination de l'uranium.

Références

- AKHTAR, M. N. & SMITH, A. J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 275-279.
- APPLEMAN, D. E. & EVANS, H. T. (1965). *Amer. Min.* **50**, 825-842.
- BROWN, D. S., LEE, J. D., MELSON, B. G. A., HATHAWAY, B. J., PROCTER, I. M. & TOMLINSON, A. A. G. (1967). *Chem. Commun.* pp. 369-371.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- EVANS, H. T. (1963). *Sciences*, **141**, 154-158.
- FISCHER, J., ELCHINGER, R. & WEISS, R. (1967). *Chem. Commun.* pp. 329-330.
- FISCHER, J. & WEISS, R. (1967). *Chem. Commun.* pp. 328-329.
- FOSTER, F. & HARGREAVES, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1133-1139.
- HALL, D., RAE, A. D. & WATERS, T. N. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 389-395.
- MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 659-662.
- SIEGEL, S. & HOEKSTRA, H. R. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 967-970.
- SIEGEL, S., HOEKSTRA, H. R. & SHERRY, E. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 292-295.
- SIEGEL, S., VISTE, A., HOEKSTRA, H. R. & TANI, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 117-121.
- SMITH, D. K., GRUNER, J. W. & LIPSCOMB, W. N. (1957). *Amer. Min.* **42**, 594-618.
- TAYLOR, J. C. & MUELLER, M. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 536-543.
- TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1073-1076.
- 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**, 788-792.
- ZACHARIASEN, W. H. & PLETTINGER, H. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 526-530.
- ZAHROBSKY, R. F. & BAUR, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 508-513.