

Oxydihalogenures d'uranium IV: Le nouveau composé UOI_2 ; études cristallographique et magnétique de la série UOX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

J. C. LEVET ET H. NOËL

Université de Rennes-Beaulieu, Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 254, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cédex, France

Received April 20, 1978; in revised form July 20, 1978

The new uranium oxydiiodide UOI_2 is prepared by reaction between U_3O_8 , uranium and iodine at $T=450^\circ\text{C}$ in a sealed pyrex tube. X-Ray powder diffraction patterns of UOI_2 , UOBr_2 and of other actinide oxidihalogenides are interpreted on the basis of the orthorhombic unit cell previously reported for UOCl_2 , space group *Pbam*. Infrared spectra and magnetic properties of uranium oxydihalogenides are described. UOCl_2 exhibits magnetic ordering below $T_c=31^\circ\text{K}$.

Introduction

Parmi les oxydihalogénures d'actinides IV MOX_2 ($M = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), on ne connaissait, jusqu'à présent, que deux oxydiiodures: ThOI_2 (1, 2) et PaOI_2 (3). ThOI_2 peut être préparé suivant les méthodes générales de synthèse des oxyhalogénures d'actinides IV: réactions entre l'halogénure MX_4 et l'oxyde MO_2 ou le sesquioxyde d'antimoine Sb_2O_3 (3). PaOI_2 a été obtenu lors de la distillation de PaI_4 en tube de pyrex scellé sous vide (3).

Nous avons obtenu le nouvel oxydiiodure d'uranium IV, UOI_2 , par une méthode qui exclut l'utilisation de UI_4 difficile à isoler à l'état pur, et mis au point de nouvelles méthodes de préparation de l'oxydibromure UOBr_2 qui nous ont fourni un produit mieux cristallisé que celui obtenu par les méthodes habituelles mentionnées plus haut.

Par ailleurs, il est établi que les oxydichlorures MOCl_2 ($M = \text{Th}$ à Np inclus) forment une série isostructurale type PaOCl_2 (2, 4), résultat récemment confirmé pour

UOCl_2 par diffraction de neutrons sur poudre (5).

Les oxydibromures MOBr_2 ($M = \text{Th}$ à Np inclus) n'avaient, quant à eux, fait l'objet d'aucune caractérisation structurale, leurs diagrammes X étant généralement donnés comme plus complexes que ceux des oxydichlorures. La préparation de quelques termes des solutions solides $\text{UOCl}_{2-x}\text{Br}_x$ et $\text{UOBr}_{2-x}\text{I}_x$ nous a permis d'établir que les composés UOI_2 et UOBr_2 sont isotopes de UOCl_2 . Nous avons enregistré les spectres de vibration I.R. de ces oxydihalogénures d'uranium et étudié leurs propriétés magnétiques entre 4,2 et 300°K .

Préparation des Oxydihalogenures d'uranium tetravalent

La plupart des réactifs utilisés ou des composés étudiés manifestent une grande sensibilité vis-à-vis de la vapeur d'eau ou de l'oxygène. Toutes les manipulations-préparations ou échantillonnages-ont donc dû

être effectuées en boîte à gants maintenue sous atmosphère inerte.

1. Préparation de UOI_2

Une étude thermodynamique antérieure (6) avait prévu la possibilité de la formation de ce composé. Nous l'avons obtenu en faisant réagir l'uranium exhydrure et l'iode redistillé sous vide avec l'oxyde U_3O_8 . Un excès d'iode (10%) par rapport à la stoechiométrie est ajouté pour éviter la décomposition partielle du produit à la température de réaction. Ce mélange est placé dans un tube de pyrex scellé sous vide; la température est d'abord maintenue à 150°C pendant 24 heures, puis portée à 450°C pendant cinq jours. Au cours du refroidissement, un gradient de température est établi progressivement pour séparer l'iode en excès. Le produit obtenu se présente sous forme d'une masse feutrée, très peu dense, de couleur brun rose. Il est très hygroscopique et totalement soluble dans l'eau. La solution est verte. Les essais de croissance cristalline, par transport sous atmosphère d'iode, à 800°C , en tube de silice, conduisent à des aiguilles trop fines pour une étude structurale.

L'oxyiodure UOI_2 se décompose lentement, dès la température ambiante, et doit être conservé sous atmosphère d'iode.

2. Nouvelles méthodes de préparation de UOBr_2

Les réactions en tube de silice scellé sous vide entre UBr_4 et l'oxyde UO_3 amorphe, ou l'oxyde U_3O_8 , conduisent à UOBr_2 , selon:



Les vapeurs de brome apparaissent dès 150°C . On porte alors la masse réactionnelle à 650°C en maintenant une extrémité du tube à 500°C . Dans ces conditions, UOBr_2 se condense lentement dans la partie froide sous forme de micro-aiguilles de couleur jaune.

3. Elaboration des solutions solides $\text{UOCl}_{2-x}\text{Br}_x$ et $\text{UOBr}_{2-x}\text{I}_x$

Ces nouvelles solutions solides sont préparées à partir de mélanges $\text{UOCl}_2\text{-UOBr}_2$ et $\text{UOBr}_2\text{-UOI}_2$ traités à 450°C pendant cinq jours en tubes de pyrex scellés sous vide pour les premiers, sous argon et en présence d'iode pour les seconds.

Une variante inattendue pour la préparation des oxychlorobromures consiste à chauffer, à $800\text{-}900^\circ\text{C}$, des mélanges équimolaires UO_2Cl_2 anhydre- UBr_4 , en tubes de silice scellés sous vide, pendant 48 heures. On obtient en effet, dans ces conditions, des produits de couleur verte, pour lesquels l'analyse indique invariablement la valence IV pour l'uranium, et un rapport halogène total-uranium égal à 2. Ces phases répondent donc à la formule $\text{UOCl}_{2-x}\text{Br}_x$. On a observé que la valeur de x dépendait uniquement de la vitesse de refroidissement. La trempe à l'air conduit à UOClBr ($x = 1$), alors qu'un refroidissement lent donne des composés plus riches en brome ($1 < x < 1,5$).

Le composé hypothétique " UOClBr_2 ", qui correspondrait à la composition initiale, ne serait donc pas stable à ces températures. Ce résultat est à rapprocher du comportement de UOBr_3 qui perd du brome dès 200°C pour conduire à UOBr_2 (7).

4. Analyse chimique

Tous les composés préparés sont solubles dans l'eau, les solutions sont vertes. L'uranium a été dosé sous forme d'oxyde U_3O_8 , les halogènes par la méthode de Volhard ou par titrations potentiométriques.

Analyse type pour UOI_2 :

calculée: (U = 46,87%; I = 49,98%)

mesurée: (U = 47,00%; I = 49,80%)

Caractéristiques cristallographiques

Les diagrammes de diffraction X des composés étudiés ont été obtenus par la méthode Debye-Scherrer sur diffractomètre

à compteur proportionnel, en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les échantillons étaient maintenus sous atmosphère inerte, dans une cloche cylindrique étanche à fenêtres de mylar. Le nitrate de plomb a été utilisé comme étalon interne.

L'indexation des diagrammes de diffraction de UOI_2 (Tableau I) et de $UOBr_2$ est rendue plus facile par l'existence des solutions solides $UOBr_{2-x}I_x$ et $UOCl_{2-x}Br_x$. Les compositions intermédiaires sont indexées par isotypie avec $UOCl_2$ dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Pbam$. La Fig. 1 montre, pour la solution solide $UOCl_{2-x}Br_x$, une variation quasi linéaire des paramètres avec le taux de substitution.

Les caractéristiques des mailles cristallines de UOI_2 et $UOBr_2$ sont données avec celles de $UOCl_2$ dans le Tableau II. On constate

TABLEAU I
DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE UOI_2

<i>hkl</i>	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I ₀
020	9,98	10,027	3
200	8,671	8,658	100
130	6,228	6,236	7
230	5,283	5,291	5
040	4,999	5,013	5
240	4,344	4,334	10
021	4,080	4,089	5
420	3,986	3,974	5
221	3,692	3,697	5
250	3,642	3,639	10
231	3,416	3,418	15
141	3,285	3,282	25
241	3,116	3,116	15
411	3,077	3,076	25
421	2,976	2,972	25
450	2,938	2,942	55
600	2,882	2,886	35
540	2,850	2,849	50
620	2,776	2,773	40
511	2,712	2,714	25
550	2,619	2,621	7
261	2,559	2,559	30
470	2,385	2,387	10
650	2,341	2,342	20
380	2,298	2,299	5

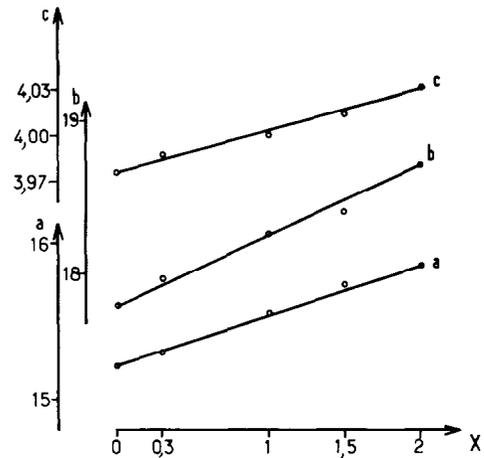


FIG. 1. Variation des paramètres de maille cristallographique dans la solution solide $UOCl_{2-x}Br_x$.

que l'évolution des paramètres a et b est conforme à l'accroissement du rayon ionique de l'halogène, alors que le paramètre c varie très peu de $UOCl_2$ à $UOBr_2$ (3,98 Å et 4,03 Å), mais est nettement plus grand pour UOI_2 (4,48 Å). Nous avons vérifié que les diagrammes de diffraction X de $ThOBr_2$ et $ThOI_2$, composés que nous avons préparés, mais déjà signalés dans la littérature (1, 2), ainsi que ceux publiés pour $PaOBr_2$ (3), $NpOBr_2$ (2) et $PaOI_2$ (3), sont analogues à ceux de $UOBr_2$ et UOI_2 . Leur indexation par isotypie avec $UOCl_2$ (Tableau II) établit ainsi

TABLEAU II
PARAMÈTRES (Å) DES MAILLES CRISTALLINES
DES OXYDIHALOGÉNURES D'ACTINIDES IV
SYSTÈME ORTHORHOMBIQUE,
GROUPE D'ESPACE $Pbam$

	a	b	c
$UOCl_2$	15,210(5)	17,800(7)	3,976(2)
$UOBr_2$	15,853(5)	18,713(8)	4,029(2)
UOI_2	17,316(12)	20,05(2)	4,480(5)
$ThOBr_2$	16,098(9)	19,041(14)	4,134(3)
$ThOI_2$	17,263(17)	20,49(3)	4,615(7)
aPaOBr_2	16,04(2)	18,90(4)	4,075(7)
aPaOI_2	17,29(6)	20,20(6)	4,541(15)
aNpOBr_2	15,927(13)	18,652(16)	4,011(3)

^a Paramètres calculés d'après les diagrammes de diffraction X donnés dans les références (2) et (3).

l'existence d'une famille de composés isostructuraux MOX_2 , avec $M = \text{Th, Pa, U, Np}$ et $X = \text{Cl, Br, I}$, à l'exception de NpOI_2 , non encore signalé.

Ce type structural a été résolu par diffraction X d'un monocristal de PaOCl_2 (4) et les positions atomiques précisées dans UOCl_2 par diffraction de neutrons (5). Les douze atomes d'uranium de la maille élémentaire occupent trois positions cristallographiques de multiplicité 4. Les anions constituent un environnement dodécaédrique autour de U1 (coordination 8). U2 a une coordination 9 avec un environnement de type trigonal prismatique, et U3 a une coordination 7 dérivée du dodécaèdre; en fait, ces polyèdres sont très déformés, et leur seul élément de symétrie est un plan miroir (U1, U2 et U3 sont situés dans les plans m du groupe $Pbam$). Ils constituent des files infinies $(\text{U}_3\text{O}_3\text{Cl}_6)_n$ parallèles à c , liées entre elles par des ponts halogènes. Des chaînes triples uranium-oxygène non colinéaires forment la charpente, la séquence U-O-U correspondant au paramètre c . Le remplacement des atomes de chlore par des atomes de brome semble affecter très peu la géométrie de ces chaînes dans la direction [001]. Cependant, la substitution de l'iode au chlore provoque leur élongation: la valeur de c , 4,48 Å, est voisine du double de la longueur des liaisons uranium-oxygène concernées (2,33 ou 2,22 Å (5)). Ces contraintes introduites dans la structure seraient responsables de l'instabilité de UOI_2 .

Etude infrarouge

Les spectres de vibration IR des oxydihalogénures d'uranium ont été enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1} sur un spectrophotomètre Beckman IR 12, à partir de suspensions dans le nujol, supportées par des lames d'iodure de césium. Ils sont très semblables à ceux déjà publiés (2) pour de nombreux composés MOX_2 : ils ne présentent pas de

bandes au-delà de 600 cm^{-1} , et sont tous caractérisés par la présence d'une bande forte au voisinage de 300 cm^{-1} . La comparaison des spectres de UOI_2 , UOBr_2 et UOCl_2 (Tableau III) montre un déplacement des bandes attribuables aux vibrations uranium-oxygène vers les faibles fréquences, du chlorure au iodure, déplacement en rapport avec l'augmentation des distances interatomiques dans cette série isostructurale.

Propriétés magnétiques

Les susceptibilités magnétiques des oxydihalogénures d'uranium ont été mesurées selon la méthode de Faraday, entre 70 et 300°K, sous un champ de 4 koe. Les échantillons étaient placés dans des nacelles de verre calibrées et scellées sous vide. Entre 4,2 et 100°K, nous avons étudié leur aimantation sur un magnétomètre à échantillon vibrant, permettant l'enregistrement continu de l'aimantation en fonction de la température ou du champ magnétique appliqué disponible (0 à 9 koe).

1. Résultats

Les susceptibilités magnétiques de UOI_2 et de UOBr_2 sont indépendantes du champ magnétique appliqué à $T = 4,2^\circ\text{K}$. Les Figs 2 et 3 représentent les variations thermiques des susceptibilités molaires et de leurs inverses. Au-dessus de 60 et 40°K respectivement, UOBr_2 et UOI_2 obéissent à la loi

TABLEAU III
BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE DES
OXYDIHALOGÉNURES D'URANIUM IV

Composé	Couleur	$\nu\text{U-O}$ (cm^{-1})		
UOCl_2	vert	575(m)	530(F)	315(F)
			460(m)	265(m)
UOBr_2	jaune	545(m)	505(F)	300(F)
			435(m)	260(ep)
UOI_2	brun rose	520(f)	475(f)	280(F)
			420(m)	250(ep)

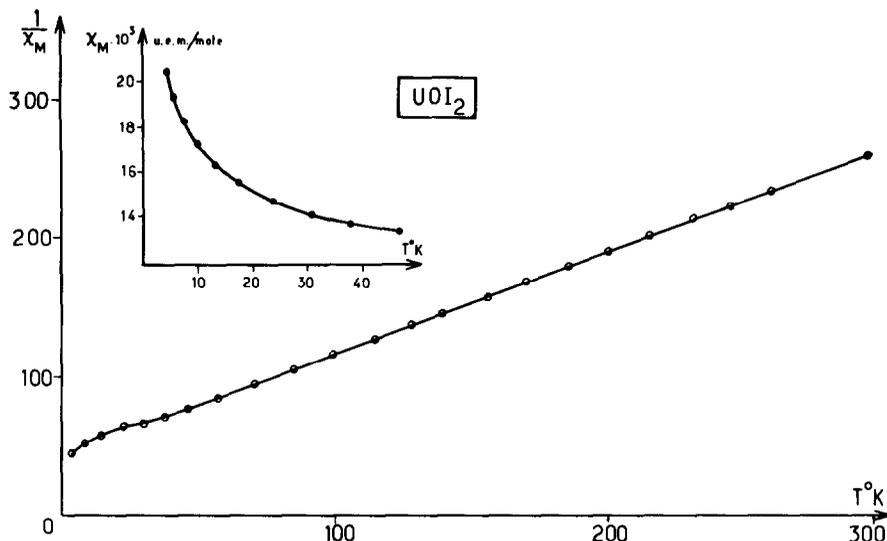


FIG. 2. Variation thermique de la susceptibilité, et de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire, de UOI_2 .

de Curie-Weiss: $\chi = C/(T - \theta_p)$; les moments magnétiques effectifs qui en sont déduits ($\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{C}$) sont égaux respectivement à 3,27 et 3,34 μB avec $\theta_p = -40$ et -60°K . Vers les basses températures, on observe, dans les deux cas, une déviation par rapport à la droite de Curie-Weiss; mais alors que

pour UOBr_2 la susceptibilité devient indépendante de la température entre 10 et 4,2°K, elle augmente très nettement entre 20 et 4,2°K pour UOI_2 .

La susceptibilité magnétique de UOCl_2 (Fig. 4) suit la loi de Curie-Weiss au-dessus de 40°K environ, avec $\mu_{\text{eff}} = 3,13 \mu\text{B}$ et $\theta_p =$

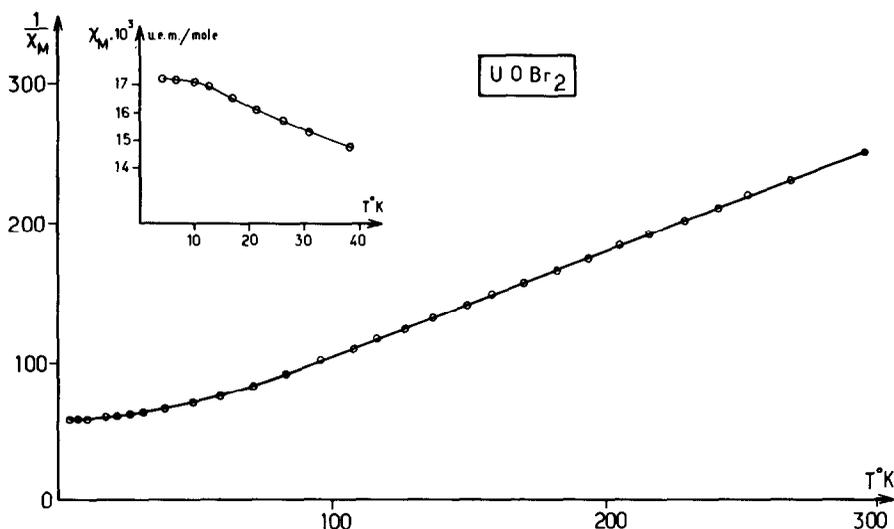


FIG. 3. Variation thermique de la susceptibilité, et de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire, de UOBr_2 .

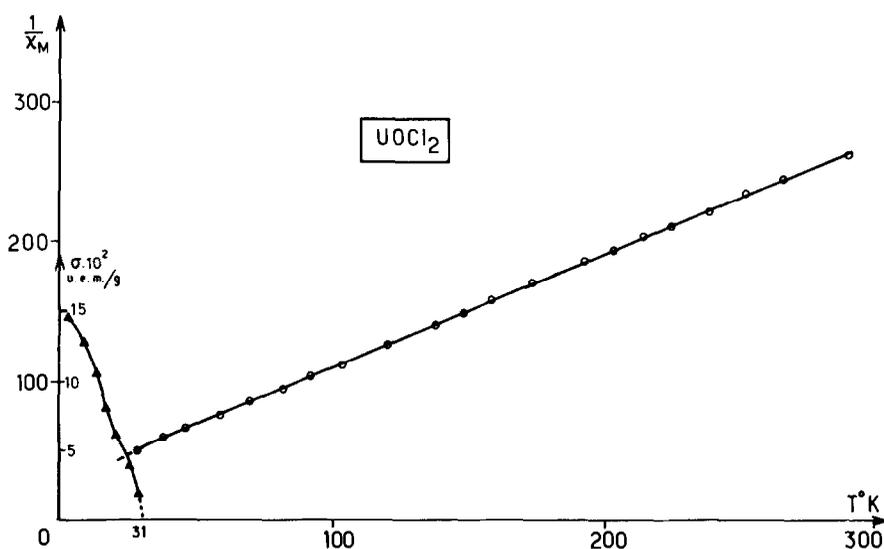


FIG. 4. Variation thermique de l'aimantation et de l'inverse de la susceptibilité de UOCl_2 .

-40°K . Par contre, au-dessous de cette température, le comportement magnétique de UOCl_2 diffère des cas précédents. En effet, l'aimantation isotherme ($T=4,2^\circ\text{K}$) de UOCl_2 n'est pas une fonction linéaire du champ appliqué et la rémanence observée ($\sigma \approx 15 \cdot 10^{-2}$ u.e.m./gr) indique l'existence d'une faible composante ferromagnétique. La variation thermique sous champ faible ($H=50$ oersteds) de cette aimantation rémanente est représentée sur la Fig. 4, et permet de préciser la température d'ordre: $T_c=31^\circ\text{K}$. La littérature ne signale pas de composé ferromagnétique, avec cette même température de transition, dans le système ternaire uranium-oxygène-chlore. Aussi, en l'absence de diffraction de neutrons à basse température, le faible ferromagnétisme observé est-il considéré comme étant caractéristique de UOCl_2 .

2. Discussion

Dans le schéma de couplage Russel-Saunders, l'état fondamental de l'ion U^{4+} est $^3\text{H}_4$, et son moment magnétique effectif théorique $\mu_{\text{eff}} = g[J(J+1)]^{1/2} = 3,58 \mu\text{B}$. Les moments des oxydihalogénures sont

inférieurs à cette valeur, mais comparables à ceux des tétrahalogénures UCl_4 et UBr_4 (8, 9).

Il est connu que, compte tenu de l'extension spatiale des orbitales $5f$, l'énergie de champ cristallin est importante chez les actinides. Ce champ cristallin, agissant sur des ions U^{4+} situés dans des sites de basse symétrie ponctuelle, lève complètement la dégénérescence des neuf niveaux de l'état fondamental, et la valeur du moment effectif dépend alors des positions relatives et du peuplement des niveaux fondamental et excités.

L'existence, pour UOBr_2 , de paramagnétisme indépendant de la température au-dessous de 10°K , indique qu'effectivement le niveau fondamental y est, pour chaque ion uranium, un singulet non magnétique, et la variation de χ au-dessus de 10°K rend compte du peuplement de Boltzman des niveaux excités. L'évolution de la susceptibilité magnétique de UOI_2 à basse température peut résulter d'une structure de niveaux serrés et proches du fondamental, de l'un des ions U^{4+} , en accord avec le fait que le moment magnétique effectif moyen de

l'uranium est, dans UOI_2 , le plus proche du moment théorique de l'ion libre.

Par ailleurs, les distances uranium-uranium, dont dépendent les interactions d'échange, varient notablement du chlorure au iodure, et entre des ions à niveau fondamental singulet, un ordre magnétique ne peut s'établir que si l'énergie d'échange est suffisamment importante par rapport à l'énergie de champ cristallin (10, 11), ce qui semble donc être le cas dans UOCl_2 . L'occupation de trois sites cristallographiques par l'uranium permet alors d'y envisager une structure ferrimagnétique; cependant, compte tenu de sa très faible valeur ($\approx 10^{-2} \mu\text{B}/\text{U}$), la composante ferromagnétique ne peut résulter que d'un arrangement non colinéaire de moments, formant une structure essentiellement anti-ferromagnétique. D'autres composés de l'uranium, et plus particulièrement des chalcogénures à grande anisotropie magnéto-cristalline (12, 13), sont aussi de faibles ferromagnétiques.

Remerciements

Nous remercions Monsieur P. Wolfers, Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S., Grenoble, pour son aide dans les mesures d'aimantation.

References

1. D. E. SCAIFE, A. G. TURNBULL, ET A. W. WYLIE *J. Chem. Soc.* **1432** (1965).
2. K. W. BAGNALL, D. BROWN, ET J. F. EASY, *J. Chem. Soc. A*, **288** (1968).
3. D. BROWN ET J. J. JONES, *J. Chem. Soc. A*, **719** (1967).
4. R. P. DODGE, G. S. SMITH, Q. JOHNSON, ET R. E. ELSON, *Acta Crystallogr. B* **24**, **304** (1968).
5. J. C. TAYLOR ET P. W. WILSON, *Acta Crystallogr. B* **30**, 175 (1974).
6. S. A. SHCHUKAREV, L. V. VASILKOVA, V. M. DROZDOVA, ET N. S. MARTYNOVA, *Zh. Neorg. Khim.* **4**, 33 (1959).
7. J. PRIGENT, *C. R. Acad. Sci., Paris* **236**, 710 (1953).
8. W. TRZEBIATOWSKI ET J. MULAK, *Bull Acad. Pol. Ser. Sci. Chim.* **3**, 121 (1970).
9. J. K. DAWSON, *J. Chem. Soc.* **429** (1951).
10. B. BLEANEY, *Proc. Roy. Soc. Ser. A. (London)* **276**, 19 (1963).
11. B. COOPER, *Phys. Rev.* **163**, 2, 444 (1967).
12. P. WOLFERS, G. FILLION, M. BACMANN, ET H. NOEL, *J. Phys.* **37**, 233 (1976).
13. H. NOEL, Thèse, Rennes 1977.