

Préparation et structure cristalline d'un nouvel oxychlorure d'uranium: Le dioxypentachlorodiuranium, $U_2O_2Cl_5$

J. C. LEVET, M. POTEL, ET J. Y. LE MAROUILLE

Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, Laboratoire de Chimie et Cristallographie des Eléments de Transition, Laboratoire Associé au CNRS n° 254, Avenue de Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

Received March 29, 1979; in revised form July 11, 1979

The preparation of a new uranium oxychloride, $U_2O_2Cl_5$, is described. The compound is orthorhombic, *Cmmm*, with $a = 8.431(3) \text{ \AA}$, $b = 13.663(3) \text{ \AA}$, $c = 4.106(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$, $D_m = 4.76 \text{ g cm}^{-3}$, $D_x = 4.81$. The structure was solved from three-dimensional diffractometer data with Patterson and Fourier syntheses and full-matrix least-squares refinement. The final R value is 0.072 after absorption correction. The structure consists of $(UCl_{4/2}Cl_{1/2}O_{2/2})^{\infty 2}$ layers parallel to the (010) plane and linked in the b direction by bridging Cl atoms. The uranium atoms show noninteger formal valence while they are structurally equivalent; their coordination polyhedra are regular pentagonal bipyramids. Structural relationships among $PaCl_5$, $\beta-U_3O_8$, $U_2O_2Cl_5$, and $RbIn_2F_7$ are discussed in terms of MX_7 entities.

Plusieurs oxychlorures d'uranium sont actuellement connus: $UOCl$ (1), $UOCl_2$ (2), UO_2Cl (3), $UOCl_3$ (4) et UO_2Cl_2 (2), où l'uranium présente les valences 3, 4, 5 et 6 respectivement ainsi que $(UO_2)_2Cl_3$ (5), récemment isolé, où la valence formelle de l'uranium est égale à 5, 5. L'étude du système $UCl_4-U_3O_8$ nous a permis d'isoler le nouvel oxyhalogénure $U_2O_2Cl_5$, de valence formelle égale à 4, 5.

Partie expérimentale

Les mélanges $UCl_4-U_3O_8$ correspondant à la composition $U_2O_2Cl_5$ sont préparés en boîte à gants sous atmosphère inerte. Après broyage, la poudre est comprimée sous forme de pastille et introduite dans des tubes de silice scellés sous vide. Le traitement thermique comporte une montée en température lente jusqu'à $300^\circ C$, où un

palier est observé pendant 48 hr. La température est ensuite élevée jusqu'à $600^\circ C$, et maintenue 72 hr à cette valeur. Dans ces conditions, la réaction conduit à une masse homogène de cristaux noirs brillants. Ceux-ci ont la forme de lamelles qui, sous faible épaisseur, apparaissent rouges par transparence. Ces cristaux sont extrêmement hygroscopiques et immédiatement solubles dans l'eau. La solution est de couleur vert jaune. L'analyse chimique (pourcentages mesurés: $U = 68,90$; $Cl = 25,66$; pourcentages théoriques: $U = 69,46$; $Cl = 25,86$) confirme la stoechiométrie.

$U_2O_2Cl_5$ peut encore être obtenu par réactions en tube scellé sous vide, à $550^\circ C$, dans des mélanges équimolaires $UO_2Cl-UCl_4$ ou UO_2-UCl_5 . Le diagramme X de cette nouvelle phase est représenté sur la Fig. 1. La liste des distances réticulaires est donnée dans le Tableau I.

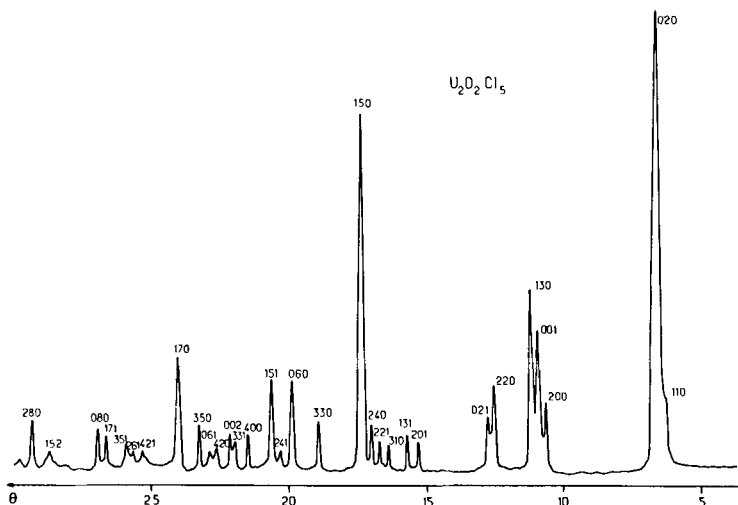


FIG. 1. Diagramme de diffraction X de $U_2O_2Cl_5$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les monocristaux utilisés pour les déterminations cristallographiques ont été introduits dans des capillaires de Lindemann soigneusement scellés sous atmosphère inerte. L'étude cristallographique préliminaire montre que $U_2O_2Cl_5$ cristallise dans le système orthorhombique, avec les paramètres:

$$a = 8,431(3) \text{ \AA}, \quad b = 13,663(3) \text{ \AA},$$

$$c = 4,106(2) \text{ \AA}.$$

Les extinctions systématiques hkl ($h+k = 2n+1$) correspondent aux groupes spatiaux possibles $Cmmm$, $Cmm2$, $C2mm$, $Cm2m$, $C222$. La masse volumique calculée en considérant deux motifs par maille, $\rho = 4,81 \text{ g cm}^{-3}$, est en bon accord avec la valeur expérimentale $4,76 \text{ g cm}^{-3}$.

L'enregistrement des 846 réflexions telles que $\Theta \leq 40^\circ$ ($\lambda MoK\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$) a été effectué à l'aide d'un diffractomètre NONIUS CAD-4. Les 783 intensités non nulles sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les dimensions du cristal ($43 \times 160 \times 300 \mu\text{m}$), ainsi que la valeur du coefficient d'absorption linéaire (443 cm^{-1} pour $\lambda MoK\alpha$) entraînent, pour l'ensemble

de l'enregistrement, une variation du facteur de transmission de 0,004 à 0,174. Les corrections d'absorption ont été effectuées par la méthode d'intégration de Gauss (6).

Resolution et affinement de la structure

La structure de $U_2O_2Cl_5$ a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle a été faite a priori dans le groupe $Cmmm$. Elle conduit à placer les quatre atomes d'uranium dans une seule position cristallographique: la position (4i). Une série de Fourier différence tridimensionnelle permet de placer les dix atomes de chlore dans les positions (2a) et (8p), et les quatre atomes d'oxygène en position (4j).

Après l'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope, l'affinement converge vers la valeur finale de $R = 0,072$. A ce stade, une série différence ne montre plus de pic significatif.

Les affinements conduits dans les autres groupes possibles ne s'avèrent pas significativement différents, corrélativement

TABLEAU I
DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE $U_2O_2Cl_5$

<i>h k l</i>	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0
1 1 0	7,172	7,175	10
0 2 0	6,841	6,831	100
2 0 0	4,214	4,215	10
0 0 1	4,106	4,106	25
1 3 0	4,007	4,007	30
2 2 0	3,587	3,587	15
0 2 1	3,520	3,519	5
0 4 0	3,411	3,416	2
2 0 1	2,940	2,941	5
1 3 1	2,866	2,868	7
3 1 0	2,753	2,753	5
2 2 1	2,703	2,702	7
2 4 0	2,654	2,654	9
1 5 0	2,598	2,599	70
3 3 0	2,390	2,391	10
0 6 0	2,278	2,277	20
2 4 1	2,230	2,229	5
1 5 1	2,197	2,196	20
4 0 0	2,109	2,108	7
3 3 1	2,067	2,066	7
0 0 2	2,056	2,053	10
4 2 0	2,014	2,014	5
0 6 1	1,992	1,991	6
3 5 0	1,959	1,959	10
1 7 0	1,902	1,901	30
4 2 1	1,809	1,808	4
3 5 1	1,768	1,768	5
1 7 1	1,726	1,725	8
0 8 0	1,709	1,708	15
3 1 2	1,645	1,646	
4 4 1	1,645	1,644	6
1 5 2	1,613	1,611	6
2 8 0	1,583	1,581	10
3 3 2	1,557	1,558	3
3 7 1	1,493	1,493	3
5 5 0	1,418	1,417	4
1 9 1	1,404	1,404	3
0 0 3	1,369	1,369	7

à l'augmentation du nombre de paramètres variables. Les valeurs des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des facteurs B équivalents donnés par la relation $B_{eq} = \frac{4}{3} (\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2)$ sont rassemblées dans le Tableau II.

Description de la structure

La structure de $U_2O_2Cl_5$ est constituée de feuillets de composition $(UCl_{4/2}Cl_{1/2}O_{2/2})^{\infty 2}$ parallèles au plan (010). Le polyèdre de coordination de l'uranium (Fig. 2) est une bipyramide pentagonale dont la base est constituée par des atomes de chlore, les sommets étant occupés par des atomes d'oxygène. La mise en commun de ces sommets conduit à la formation de chaînes infinies U–O–U–O dans la direction de c . Dans les plans (001) (Fig. 3) les bases pentagonales s'associent selon deux arêtes, et forment ainsi, dans la direction de a , des files de pentagones disposés tête-bêche. Cette disposition ménage entre deux feuillets voisins des tunnels à section hexagonale; la cohésion inter-feuillets est assurée par la mise en commun des atomes de chlore restés libres (Fig. 4).

Les principales distances interatomiques, ainsi que les angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau III. Celui-ci montre une homogénéité des valeurs des distances U–Cl et des angles Cl–U–Cl qui correspond à une géométrie proche de celle du pentagone régulier. Les distances U–Cl sont voisines de celles observées (2,70 à 2,79 Å) dans les composés $PaCl_5$ (7) et UO_2Cl_2 (8) où la coordinence de l'actinide est aussi de type bipyramide pentagonale. Les distances U–O sont très proches de celles rencontrées dans les chaînes simples infinies U–O–U–O de l'oxybromure pentavalent UO_2Br (9) ou de l'oxyde $\beta-U_3O_8$ (10) (2,054 et 2,08 Å, respectivement).

Dans les tunnels, existent des lacunes pseudo-cubiques centrées sur la position cristallographique $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$: la distance site-chlore y est égale à 3,22 Å.

Discussion de la structure

La structure de $U_2O_2Cl_5$ présente de nettes analogies avec celle de $\beta-U_3O_8$ et avec celles des composés MIn_2F_7 ($M = Rb, NH_4^+$)

TABLEAU II
POSITIONS ATOMIQUES, FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ET B_{eq}^a

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	B_{eq}
U	0	0,19957(6)	0	0,00097(7)	0,00144(3)	0,0103(4)	0,684
O	0	0,2009(17)	0,5	0,0035(19)	0,0045(13)	0,030(12)	2,124
Cl ₁	0	0	0	0,0021(8)	0,0022(4)	0,098(12)	2,931
Cl ₂	0,3103(5)	0,1387(3)	0	0,0023(4)	0,0019(2)	0,060(4)	2,015

^a $\beta_{ij} = 0, i \neq j$ pour tous les atomes.

(11). La Fig. 4 illustre la position charnière occupée par $U_2O_2Cl_5$ dans l'évolution du mode d'association de bipyramides pentagonales ($MX_5 \rightarrow M_2X_7 \rightarrow M_3X_8$ ou $M'M_2X_7$), qui conduit du réseau monodimensionnel de $PaCl_5$ aux réseaux tridimensionnels de $\beta-U_3O_8$ et de $RbIn_2F_7$.

Dans les composés MX_5 , tels que $PaCl_5$, les bipyramides pentagonales ML_7 ne sont associées que par la mise en commun d'arêtes dans le plan de base selon $(M(XX_{4/2})X_2)^{\infty 1}$. Les files ainsi obtenues sont uniquement liées entre elles par des interactions $X-X$ de type van der Waals.

L'évolution vers M_2X_7 correspond au glissement d'une file sur deux, avec, d'une part, mise en commun des sommets laissés libres dans le plan des pentagones, et d'autre part, partage des sommets des bipyramides dans la direction perpendiculaire.

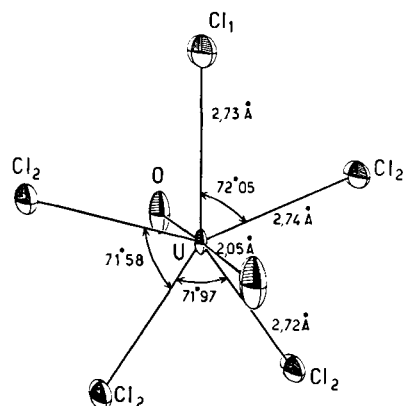


FIG. 2. Polyèdre de coordination de l'uranium.

L'empilement devenu tridimensionnel peut s'écrire: $(MX_{1/2}X_{4/2}X_{2/2})^{\infty 3}$. Ce mode d'association ménage dans la structure de vastes tunnels hexagonaux qui donnent à $U_2O_2Cl_5$ le caractère d'une structure d'accueil dans laquelle la distance site- X s'élève jusqu'à 3,22 Å. L'occupation de ce site peut alors être envisagée de deux façons:

— soit par l'introduction d'un cation M de grand rayon ionique conduisant au type $M'M_2X_7$ de $RbIn_2F_7$,

— soit par l'introduction d'un anion X supplémentaire faisant ainsi apparaître, dans le plan des pentagones, une lacune octaédrique dont l'occupation par un ion uranium conduit au réseau M_3X_8 . L'oxyde $\beta-U_3O_8$ présente cependant une structure plus complexe qui oblige à doubler le

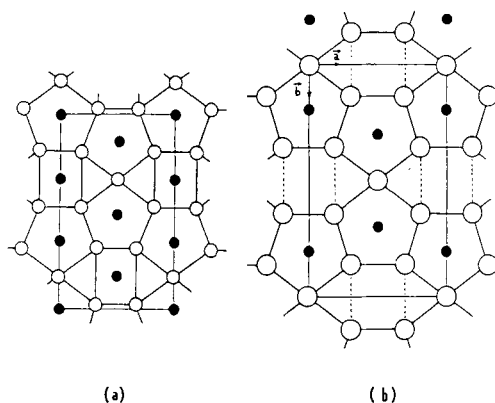


FIG. 3. Dispositions comparées des atomes d'uranium, d'oxygène et de chlore dans les plans (001) des structures de $\beta-U_3O_8$ (a) et de $U_2O_2Cl_5$ (b).

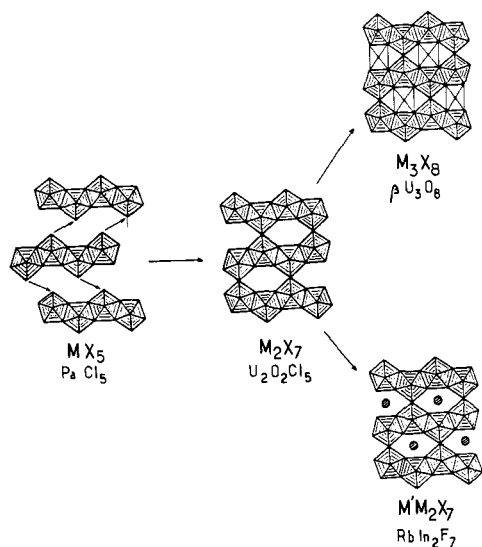


FIG. 4. Evolution du mode d'association de bipyramides pentagonales $MX_5 \rightarrow M_3X_8$ ou $M'M_2X_7$ via M_2X_7 .

paramètre c . Les plans de base restent identiques aux précédents, mais le glissement d'une couche sur deux, parallèlement à b , conduit à une alternance régulière pentagone-octaèdre dans deux chaînes uranium-oxygène sur trois.

Notons enfin que, parmi les quelques composés actuellement connus, où l'uranium présente une valence formelle non entière, ceux dont la structure cristalline a été

déterminée sont: les formes basse et haute température de l'oxyde $\alpha-U_3O_8$ (12, 13), l'oxyde $\beta-U_3O_8$, le sulfure U_3S_5 (14), le "fluorure noir" U_2F_9 (15, 16) et le nouvel oxychlorure $U_2O_2Cl_5$. Dans les mailles cristallines de $\alpha-U_3O_8$ basse température, de $\beta-U_3O_8$ et de U_3S_5 , l'uranium occupe des sites cristallographiques différents, alors que la structure de $U_2O_2Cl_5$, comme celles de U_2F_9 et de U_3O_8 haute température, ne montre qu'un site unique pour l'uranium. Ce résultat permet d'envisager, dans ces composés, l'existence d'une fluctuation de la valence du cation, phénomène plus particulièrement étudié jusqu'à présent dans des chalcogénures de terres rares (17).

Références

1. B. A. SHUKAREV ET A. I. EFIMOV, *Zh. Neorg. Khim.* **2**, 2304 (1957).
2. J. J. KATZ ET E. RABINOWITCH, "The Chemistry of Uranium," McGraw-Hill, New York (1951).
3. J. C. LEVET, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **268**, 703 (1969).
4. D. BROWN, "Halides of the Lanthanides and Actinides," Wiley, London/New York (1968).
5. E. H. P. CORDFUNKE, G. PRINS ET P. VAN VLAANDEREN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 2189 (1977).
6. P. COPPENS, *Acta Crystallogr.* **18**, 1035 (1965).
7. R. P. DODGE, G. S. SMITH, Q. JOHNSON, ET R. E. ELSON, *Acta Crystallogr.* **22**, 85 (1967).
8. J. C. TAYLOR ET P. W. WILSON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 1073 (1973).
9. J. C. LEVET, M. POTEL, ET J. Y. LE MAROUILLE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 2542 (1977).
10. B. O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 656 (1970).
11. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, B. FRIT, ET B. GAUDREAU, *Rev. Chim. Mineral.* **15**, 328 (1978).
12. B. O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr.* **17**, 651 (1964).
13. B. O. LOOPSTRA, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 94 (1970).
14. M. POTEL, R. BROCHU, J. PADIOU, ET D. GRANDJEAN, *C. R. Acad. Sci. Paris* **275**, 1419 (1972).
15. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **2**, 388 (1949).
16. J. LAVEISSIERE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 308 (1967).
17. C. M. VARMA, *Rev. Mod. Phys.* **48**(2), 219 (1976).

TABLEAU III

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) DANS $U_2O_2Cl_5$

U-2U	4,100(1)
U-2O	2,050(1)
U-Cl	2,729(1)
U-2Cl ₂	2,725(2)
U-2Cl ₂	2,742(2)
Cl ₁ -2Cl ₂	3,232(4)
Cl ₂ -Cl ₂	3,197(3)
Cl ₁ -U-Cl ₂	72,0(1)
Cl ₂ -U-Cl ₂	71,6(1)
Cl ₂ -U-Cl ₂	72,0(1)