

Synthèse en monocristaux et structure du monouranate de sodium β - Na_2UO_4

MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris, Cédex 05, France

Received January 21, 1985; in revised form May 30, 1985

β - Na_2UO_4 single crystals were synthesized from a melt with U, Nb, and Na ions. They are orthorhombic $Fmmm$ with $a = 5.802(2)$, $b = 5.969(2)$, and $c = 11.699(3)$ Å, and $Z = 4$. The structure was refined to $R = 0.075$ and $R_w = 0.096$ for 603 independent reflexions with $I \geq 3\sigma(I)$. The study shows that Na and O atoms are delocalized and that the structure results from the juxtaposition of four $P2_1/b$ domains. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Malgré l'intérêt que suscitent depuis vingt ans les uranates alcalins—en raison de la présence de sodium comme refroidisseur dans les réacteurs nucléaires—leur synthèse en monocristaux est si difficile qu'ils n'ont pu généralement être étudiés que sur poudre.

C'est le cas de β - Na_2UO_4 , bien connu chimiquement (1), mais dont la structure n'avait jamais pu être déterminée avec précision et dont les spectres d'absorption infra-rouge, différents de ceux de K_2UO_4 de maille voisine, posaient des problèmes d'interprétation (2).

Récemment, au cours de l'étude des composés formés dans le système U_3O_8 - Nb_2O_5 -carbonate alcalin, nous avons obtenu, à la surface d'une préparation hétérogène et hygroscopique, de grands cristaux lamellaires jaunes, transparents, dont la maille correspond à celle de β - Na_2UO_4 . Cet article concerne l'étude structurale pratiquée sur l'un d'eux.

Description du cristal et étude structurale

Le monouranate de sodium est connu pour avoir deux formes allotropiques, la forme α basse température se transformant à 920°C en une forme β de type K_2NiF_4 . C'est à ce dernier type qu'appartiennent les cristaux synthétisés. Ils ont été obtenus par chauffage pendant 15 hr à 1190°C dans un creuset de platine du mélange U_3O_8 , Nb_2O_5 , et Na_2CO_3 dans les proportions molaires 1/4,5/18. Après refroidissement lent, on trouve en surface des cristaux en forme de plaques, souvent multiples dans la direction perpendiculaire aux feuillets. L'un d'eux s'est pourtant révélé utilisable pour des mesures diffractométriques. La maille de symétrie $Fmmm$ déterminée par l'appareil est conforme à cell qui avait été établie d'après les clichés de poudre pour le composé β - Na_2UO_4 (3), les feuillets étant perpendiculaires à la direction [001]. Les caractéristiques du cristal ainsi que les conditions de l'enregistrement diffractométrique sont reportées dans les Tableaux I et II.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES DU CRISTAL

P.M.	1392,2
Système	Orthorhombique
Groupe	<i>Fmmm</i>
<i>a</i> (Å)	5,802(2)
<i>b</i> (Å)	5,969(2)
<i>c</i> (Å)	11,699(3)
Z	4
<i>D</i> (X) (g/cm ³)	5,71
μ_{Mo} (cm ⁻¹)	381
<i>F</i> (000)	541,32
Dimensions principales (μm)	40 × 240 × 110
Faces	(001) (00 $\bar{1}$) (210) ($\bar{2}$ 10) ($\bar{1}$ 20)
Transmission	0,03–0,259

On voit tout de suite sur les sections tridimensionnelles de Patterson que l'uranium est le seul atome lourd de la structure et qu'il est bien situé à l'origine de la maille. On constate également que les pics U–Na sont faibles et déplacés, en *y*, de la position en 00*z* qu'ils devraient avoir dans une structure de type K_2NiF_4 .

Après correction de l'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer et Tompa (5), des séries de Fourier furent exécutées en n'introduisant que l'uranium. Elles montrent bien que les huit atomes de sodium sont situés en 0 0,04 0,34 et par conséquent répartis statistiquement sur un site de multiplicité 16. Après affinement de la position du Na par moindre carrés (4), on a $R = 0,098$. Les séries-différence font alors apparaître les atomes d'oxygène: les 8 O_1 et les 8 O_2 se trouvent chacun en position générale sur des sites de multiplicité 32.

TABLEAU II
CARACTÉRISTIQUES DE L'ENREGISTREMENT
DIFFRACTOMÉTRIQUE

Diffractionnètre	Philips PW 1100 monochromateur au graphite
Longueur d'onde	$\text{K}\alpha(\text{Mo})$
Vitesse de balayage (°/sec)	0,015
Limites de θ (°)	$4 \leq \theta \leq 50$
Raies de référence	222 113 115
Nombre de réflexions	603 avec $I \geq 3\sigma(I)$
<i>R</i> final	0,075
R_w	0,096

L'utilisation des groupes non centrés *F2mm* ou *Fm2m* permettrait de réduire ces anomalies en mettant les atomes de sodium dans des sites de bonne multiplicité et les atomes d'oxygène dans des sites de multiplicité 16 au lieu de 32. Ils n'ont pas été retenus pour deux raisons: l'abaissement du facteur *R* est minime et identique et surtout ces deux groupes obligent la liaison uranyle $\text{O}_1\text{--U--O}_1$ à n'être plus linéaire, fait encore jamais rencontré dans les uranates.

L'affinement a donc été conduit dans le groupe *Fmmm*. Avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes, on obtient $R = 0,075$ et $R_w = 0,096$ pour les 603 réflexions mesurées non nulles telles que $I \geq 3\sigma(I)$.

Le résidu de la dernière série-différence est localisé sur les positions de l'atome d'uranium. Les facteurs de diffusion sont ceux de "International Tables for X-Ray Crystallography" (7) et la dispersion anormale a été prise en compte pour l'atome d'uranium. (La liste des facteurs de structure peut être obtenue auprès de l'auteur.)

Discussion

Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont reportés dans le Tableau III.

La Fig. 1 et le Tableau IV montrent respectivement les plans de composition $(\text{UO}_2)\text{O}_2$ et l'entourage des cations dans les positions théoriques que devraient occuper

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS
D'AGITATION THERMIQUES ÉQUIVALENTS

Multiplicité par rapport au site	$B = \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_j$			B_{eq} (Å ²)
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
1,0	U	0	0	0,4(0,1)
0,5	Na	0	0,0496(28)	1,4(1,2)
0,25	O_1	0,1065(54)	0,0339(40)	0,9(0,1)
0,25	O_2	0,2049(58)	0,2916(47)	1,0(0,1)

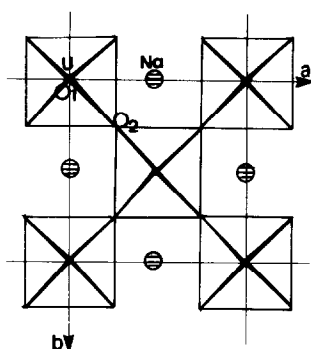


FIG. 1. Projection de la structure entre les niveaux $z = 0$ et $z = \frac{1}{4}$ dans les positions théoriques du groupe $Fmmm$.

les atomes dans le groupe $Fmmm$ s'ils n'étaient pas délocalisés, soit:

4 U	0	0	0
4 Na	0	0	0,3377
8 O ₁	0	0	0,1532
8 O ₂	0,25	0,25	0

On voit sur le Tableau IV que l'entourage du sodium est très disymétrique: un oxygène très proche à 2,16 Å et huit autres relativement éloignés, avec une moyenne Na-O = 2,80 trop élevée. C'est peut-être la cause de la distorsion rencontrée.

Si l'on part de l'une des positions statistiques trouvées pour l'oxygène et que l'on impose deux conditions pour positionner les autres anions: une liaison O₁-U-O₁ rectiligne et des distances O-O ≥ 2,60 Å, on arrive à une configuration centrée de symétrie $P2_1/b$ représentée par Fig. 2. Les trois autres configurations possibles sont facilement déductibles et symétriques par rap-

TABLEAU IV

ENTOURAGE THÉORIQUE DES CATIONS DANS LE GROUPE $Fmmm$ (Å)

U-O1	1,792 (×2)	
-O2	2,081 (×4)	
Na-O1	2,158	
-O2	2,812 (×4)	(Na-O) = 2,80
-O1	2,902 (×2)	
-O1	2,986 (×2)	

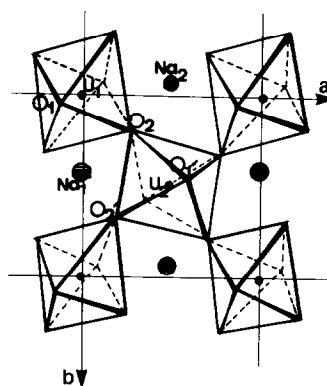


FIG. 2. Projection de la structure entre les niveaux $z = 0$ et $z = \frac{1}{4}$ dans un des quatre domaines de symétrie $P2_1/b$.

port à la position d'équilibre de la Fig. 1, l'ensemble de ces quatre possibilités redonnant la symétrie $Fmmm$.

Le cristal étudié est donc le résultat de la juxtaposition de domaines de symétrie $P2_1/b$ pouvant prendre quatre orientations différentes, l'axe c jouant le rôle d'axe de maclage. Ces différents domaines sont certainement petits puisqu'aucune trainée de diffusion n'est visible sur des clichés de Weissenberg ayant subi une exposition normale.

Les positions des atomes dans le domaine représenté par fig. 2 sont listées dans le Tableau V, les distances cation-anion qui en découlent figurent dans le Tableau VI. A l'intérieur d'un même domaine, toutes les distances O-O ont été calculées. La plus courte: O₂-O₁, = 2,677 Å.

TABLEAU V

CONFIGURATION D'UN DOMAINE DE SYMÉTRIE $P2_1/b$

		x	y	z
UI	2(a)	0	0	0
U2	2(b)	0,5	0	0,5
Na1	4(e)	0	0,9504	0,3377
Na2	4(e)	0,5	0,4504	0,3377
O1	4(e)	-0,1065	0,0339	0,1532
O1'	4(e)	0,6065	0,4661	0,1532
O2	4(e)	0,2951	0,2087	0,0470
O2'	4(e)	0,7951	0,7913	0,5470

TABLEAU VI
 ENTOURAGE DES CATIONS DANS UN DOMAINE
 DE SYMÉTRIE $P2_1/b$ (Å)

U1-O1	1,907(2) (×2)	
-O2'	2,177(3) (×2)	
-O2	2,188(3) (×2)	
U2-O1'	1,907(2) (×2)	
-O2	2,177(3) (×2)	
-O2'	2,188(3) (×2)	
Na1-O1'	2,287(3)	
-O1	2,300(3)	
-O2'	2,369(3)	
-O1	2,534(3)	$\langle \text{Na1-O} \rangle = 2,503$
-O2	2,614(3)	
-O2'	2,883(3)	
Na2-O1'	2,247(3)	
-O1	2,339(3)	
-O2	2,369(3)	$\langle \text{Na2-O} \rangle = 2,568$
-O2'	2,614(3)	
-O2	2,883(3)	
-O1'	2,958(3)	

On constate sur la Fig. 2 que les octaèdres aplatis qui entourent l'uranium pivotent dans deux plans. Cette distorsion a pour effet de rapprocher les atomes de sodium de six atomes d'oxygène à des distances plus homogènes et plus normales que dans la structure théorique $Fmmm$: on a en effet une moyenne de 2,54 Å, conforme à la valeur admise pour la liaison Na-O (Tableau VI). Enfin, l'entourage de l'uranium est tout à fait classique puisque dans le composé MgUO₂O₂, isotype de α -Na₂UO₄, dans lequel l'enchaînement des octaèdres est pourtant différent, on trouve U-O₁ = 1,91 Å et U-O₂ = 2,14 et 2,20 Å (7).

En conclusion, comme le suggérait sa maille de type K₂NiF₄, β -Na₂UO₄ est bien composé de couches [(UO₂)O₂]²⁻ comme BaUO₄ (8), mais ces couches ne sont plus rigoureusement planes: les octaèdres qui entourent l'uranium, bien que tous identi-

ques sont légèrement pivotés dans quatre positions possibles dont l'ensemble donne la symétrie globale $Fmmm$.

Il semble que cette description soit susceptible d'aider à l'interprétation des spectres d'absorption infra-rouge puisque Hoekstra note que, d'après ces spectres, les feuilletts [(UO₂)O₂]²⁻ de β -Na₂UO₄ semblent "pliés" (2).

Enfin, signalons que depuis la fin de ce travail, nous avons obtenu une confirmation expérimentale de cette structure à quatre domaines identiques. En effet, le spectre Mössbauer du composé isotype β -Na₂NpO₄ recueilli à 77 K montre que l'entourage du neptunium y est identique dans tout le cristal, la finesse du spectre déniait toute distribution statistique. Ce résultat, qui sera présenté à l'*International Conference on the Applications of Mössbauer Effect* (Louvain, septembre 1985), est en parfait accord avec notre description.

Références

1. E. H. P. CORDFUNKE ET B. O. LOOPSTRA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2427 (1971).
2. H. R. HOEKSTRA, *J. Inorg. Chem.* **27**, 803 (1965).
3. L. M. KOVBA, Y. P. SIMANOV, E. A. IPPOLITOVA, ET V. J. SPITSYN, *Doklad. Akad. Nauk. SSSR*, **100**, 1042 (1958).
4. BUSING, MARTIN, ET LEVY, "AFINE," Modification du programme, ORFLS Report ORNL-TM 305, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee (1963).
5. J. DE MEULENAER ET H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, L814 (1965).
6. "International Tables for X-Ray Crystallography" Tome IV, Kynoch, Birmingham (1974).
7. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **7**, 782 (1954).
8. S. SAMSON ET L. G. SILLEN, *Ark. Kemi Min. Geol. A*, **25**(21), 1 (1947).