Structure cristalline de la schmitterite synthétique UTeO₅

Georges Meunier, Jean Galy

► To cite this version:

Georges Meunier, Jean Galy. Structure cristalline de la schmitterite synthétique UTeO₅. Acta crystallographica Section B: Structural crystallography and crystal chemistry, 1973, 29 (6), pp.1251-1255. 10.1107/S0567740873004334 . hal-00151791

HAL Id: hal-00151791

<https://hal.science/hal-00151791>

Submitted on 5 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Structure Cristalline de la Schmitterite Synthétique UTeO_5

PAR GEORGES MEUNIER ET JEAN GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS,
351 cours de la Libération, 33 405-Talence, France

(Reçu le 15 janvier 1973, accepté le 16 février 1973)

Synthetic schmitterite UTeO_5 crystallizes in the orthorhombic system. The parameters are $a = 10.161$, $b = 5.363$ and $c = 7.862$ Å; the space group is $Pca2_1$. The structure is built up of infinite chains $[\text{UO}_5]_n^{4n-}$ of pentagonal bipyramids sharing edges and running parallel to the c axis. The tellurium (+IV) atoms, coordinated on one side to four oxygen atoms, maintain the rigidity of the network. Structural relations with $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ and UVO_3 are discussed. A hypothetical structure with a $\text{U}_2\text{M}^{2+}\text{O}_7$ formula is proposed.

C'est dans le Sonora, état du nord-ouest du Mexique, dans les mines de Moctezuma que Gaines (1969) découvrait un minerai inédit d'uranium et de tellure. Il baptisait ce minerai la cliffordite et lui attribuait la formule UTe_3O_8 .

Au cours d'une étude chimique et radiocristallographique des systèmes $\text{UO}_2\text{-TeO}_2$ et $\text{UO}_3\text{-TeO}_3$, Galy & Meunier (1971) ont montré que la cliffordite avait pour formule UTe_3O_8 au lieu de UTe_3O_8 . Ces auteurs précisait, dans ce même travail, les conditions de synthèse et les constantes cristallographiques d'une autre phase de formule UTeO_5 .

UTeO_5 avait été préparé pour la première fois par Khodadad (1962).

Plus récemment, en 1971, Gaines découvrait, dans les mines de Moctezuma, une nouvelle espèce naturelle, la schmitterite. La formule chimique annoncée était UTeO_5 . Les paramètres de la maille et le groupe spatial concordaient avec ceux antérieurement publiés pour UTeO_5 de synthèse.

Ce mémoire décrit la détermination structurale de la phase UTeO_5 préparée par synthèse.

Constantes cristallographiques de UTeO_5

Nous rappelons brièvement, au Tableau 1, les constantes cristallographiques de UTeO_5 ; elles sont comparées aux valeurs annoncées par Gaines (1971) pour l'espèce naturelle.

Tableau 1. Constantes cristallographiques de UTeO_5 et de la schmitterite

	UTeO_5 , Galy & Meunier (1971)	Schmitterite, Gaines (1971)
a	$10,161 \pm 0,004$ Å	$7,860 \pm 0,004$ Å
b	$5,363 \pm 0,003$	$10,089 \pm 0,002$
c	$7,862 \pm 0,003$	$5,363 \pm 0,002$
Groupe spatial	$Pca2_1$ ou $Pcam$	$Pmab$
d_{exp}	$6,91 \pm 0,04$ g cm ⁻³	$6,878$ g cm ⁻³
d_x	6,91	6,91
Z	4	4

Détermination de la structure cristalline

De nombreux monocristaux de couleur jaune présentant l'aspect de prismes réguliers ont été obtenus par transport chimique à 600°C en tube de Vycor scellé sous vide. L'agent de transport était le tétrachlorure de tellure TeCl_4 , utilisé à raison de 10 mg pour un volume de 1 cm³ du tube réactionnel.

Le monocristal choisi pour l'étude structurale avait la forme d'un parallélépipède régulier de dimensions 0,06 × 0,04 × 0,10 mm; il était orienté de manière rigoureuse suivant l'axe Oz .

Les intensités des réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD 3 (radiation $\text{Mo K}\alpha$, monochromateur à lame de graphite).

L'angle maximum de mesure était $\theta_{\text{max}} = 35^\circ$; le balayage en ω était effectué. Seules ont été retenues les réflexions hkl dont l'intensité satisfaisait au test $I_{hkl} > 1,5\sigma(I_{hkl})$. 641 réflexions indépendantes ont ainsi été sélectionnées. Ces intensités ont été corrigées tout d'abord du facteur de Lorentz-polarisation.

Mais étant donné la valeur importante du coefficient d'absorption linéaire $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 640$ cm⁻¹, il s'avérait nécessaire de procéder à une seconde correction. Après indexation des faces du monocristal, la correction d'absorption a été effectuée à l'aide du programme *DATAP* 1 (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965). Les coefficients d'absorption massique des éléments ont été tirés de l'ouvrage de Bragg (1966).

Les facteurs de diffusion des atomes d'uranium, de tellure et d'oxygène ont été relevés dans les tables publiées par Cromer & Waber (1965). Les deux premiers facteurs ont été corrigés de la dispersion anormale [$\Delta f' = 9,19$, $\Delta f'' = 9,09$ pour l'uranium; $\Delta f' = -0,69$, $\Delta f'' = 2,00$ pour le tellure; Cromer (1965)].

Les calculs ont été effectués sur I.B.M. 360-44 à l'aide de programmes mis au point au laboratoire par M. Saux.

Les positions atomiques de l'uranium et du tellure ont été obtenues à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle $P(u, v, w)$:

U en 4(a): 0, 0, 0

Te en 4(d): $x, y, \frac{1}{4}$ avec $x=0,25$ et $y=0,37$.

Un premier calcul d'affinement utilisant les blocs diagonaux, dans le cas du groupe spatial $Pcam$, n'a pas permis d'abaisser l'indice R en-dessous de 0,45. Nous avons donc abandonné le groupe centrosymétrique $Pcam$ pour $Pca2_1$. Les tests statistiques de Wilson (1949), de Howells, Phillips & Rogers (1950) et de Srinivasan (1960) permettent d'ailleurs de prévoir une structure non centrée.

Les calculs ont donc été repris en mettant les atomes lourds dans la position générale 4(a): x, y, z . La coordonnée z de l'uranium était fixée à la valeur $z=0$ afin de donner une origine à la structure suivant la direction de l'axe Oz . Après quelques cycles d'affinement, l'indice R est abaissé jusqu'à 0,10.

Une synthèse de Fourier $\rho(x, y, z)$ a permis de déduire des valeurs obtenues les coordonnées atomiques des cinq atomes d'oxygène.

Un affinement de la structure a alors été entrepris faisant intervenir la matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962). L'indice R est alors de 0,058.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique de l'uranium, du tellure et des oxygènes sont rassemblés au Tableau 2. Les distances interatomiques et les principaux angles de liaison figurent au Tableau 3.*

* La liste des facteurs de structure observés et calculés a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30076). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

	U	Te	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
x	0,0148 (1)	0,250 (2)	0,214 (3)	0,103 (4)	0,392 (5)	0,615 (3)	0,590 (3)
y	0,0302 (2)	0,3662 (4)	0,270 (5)	0,161 (6)	0,120 (8)	0,241 (6)	0,306 (6)
z	0,0000	0,247 (2)	-0,026 (4)	0,284 (6)	0,233 (7)	0,027 (4)	0,531 (4)
$B(\text{\AA})^2$			0,82 (53)	0,30 (62)	0,84 (80)	0,75 (55)	1,00 (60)
β_{11}	0,0020 (1)	0,0008 (1)					
β_{22}	0,0080 (3)	0,0029 (5)					
β_{33}	0,0044 (2)	0,0028 (4)					
β_{12}	-0,0004 (2)	-0,0009 (17)					
β_{23}	-0,0001 (10)	0,0001 (2)					
β_{13}	-0,0021 (10)	-0,0029 (14)

Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010).

Description de la structure et discussion

La projection de la structure sur le plan (010) est donnée à la Fig. 1. Les cotes y sont indiquées à l'intérieur des cercles figurant les atomes ($100y$).

L'atome d'uranium est lié à 7 atomes d'oxygène; cette coordination 7 est du type bipyramidal à base pentagonale (Fig. 2). Cinq atomes d'oxygène, à une distance moyenne U-O = 2,39 Å, forment un pentagone plan légèrement distordu. De part et d'autre de ce plan, deux oxygènes à des distances beaucoup plus courtes U-O(41) = 1,79 Å et U-O(51) = 1,84 Å forment avec l'uranium un groupement uranyle UO_2^{2+} .

Cet environnement est en tout point comparable avec celui rencontré dans $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (Zachariasen, 1954), dans $\text{H}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ (Siegel, Viste, Hoekstra & Tani, 1972) et dans UVO_5 (Chevalier & Gasperin, 1970).

Fig. 2. Environnement oxygéné de l'uranium.

Fig. 3. Environnement oxygéné du tellure.

Tableau 3. Distances interatomiques (erreur maximum $\pm 0,03$ Å) et angles de liaison principaux O-Te-O

U-O(41)	1,79 Å	Te-O(2)	1,88 Å
U-O(51)	1,84	Te-O(11)	1,89
U-O(21)	2,32	Te-O(3)	1,96
U-O(31)	2,35	Te-O(1)	2,24
U-O(32)	2,36	Te-O(52)	2,95
U-O(1)	2,41	Te-O(42)	3,05
U-O(2)	2,51		
O(1)-O(2)	2,75	O(2)-O(3)	2,97
O(1)-O(31)	2,32	O(1)-O(11)	4,00
O(21)-O(31)	3,54	O(1)-O(2)	2,75
O(2)-O(32)	2,65	O(1)-O(3)	2,84
O(21)-O(31)	2,65	O(2)-O(11)	2,46
O(32)-O(41)	2,86	O(3)-O(11)	2,32
O(21)-O(41)	2,96		
O(1)-O(41)	2,95		
O(2)-O(41)	2,96		
O(31)-O(41)	3,02		
O(32)-O(51)	2,79		
O(21)-O(51)	3,17		
O(1)-O(51)	3,13		
O(2)-O(51)	2,90		
O(31)-O(51)	3,25		

Angles principaux O-Te-O (erreur maximum $\pm 1^\circ$)
 O(2)-Te-O(3) $101,5^\circ$ O(1)-Te-O(11) $150,8^\circ$

L'atome de tellure comporte la coordination 4 (Fig. 3). Quatre oxygènes sont situés tous d'un même côté du tellure, à des distances Te-O comprises entre 1,88 et 2,24 Å. Ce polyèdre $[\text{TeO}_4]$ est à rapprocher de celui mis en évidence par Leciejewicz (1961) et Lindqvist (1968) dans la paratellurite TeO_2 , par Meunier & Galy (1971) dans les phases MTe_3O_8 où M était le titane, le zirconium, le hafnium et l'étain, et également dans la cliffordite UTe_3O_9 (Galy & Meunier, 1971).

L'environnement du tellure peut être décrit comme une bipyramide à base triangulaire, l'un des sommets du triangle équatorial étant constitué par le doublet non engagé du tellure. Il faut remarquer que trois distances sont inférieures à 2 Å et que la quatrième est égale à 2,24 Å. Le tellure marque donc ici une certaine tendance à la coordination 3+1, tendance que l'on retrouve dans la mackayite $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ étudiée par Pertlik (1969) et la poughite $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pertlik, 1971).

L'agencement de la structure se réalise tout d'abord au niveau des bipyramides pentagonales (UO_7); celles-ci, accolées les unes aux autres par l'intermédiaire d'arêtes communes, forment des chaînes de formule $(\text{UO}_5)_n^{4n-}$ parallèles à la direction de l'axe Oz. Ces chaînes parallèles se répètent dans la direction Oy avec une période b et dans la direction Ox avec une période a/2. Le tellure assure la cohésion du réseau en pontant les chaînes entre elles.

Relations structurales

A la Fig. 4(a) est représentée la structure idéalisée de $\text{U}_3\text{O}_8\alpha$ d'après Andresen (1958). Cette structure consiste en feuillets plissés formés de bipyramides penta-

gonales (UO_7) mettant en commun des arêtes dans la direction Ox et des sommets dans la direction Oy . Ces feuillets parallèles au plan xOz sont liés les uns aux autres par mise en commun du cinquième sommet de la base pentagonale. L'arête opposée à ce sommet est commune à un octaèdre UO_6 inséré entre les feuillets. Les octaèdres, comme d'ailleurs les bipyramides pentagonales, forment des files infinies dans la direction Oy .

Les feuillets plissés sont schématisés en projection à la Fig. 4(b). La période de répétition suivant la direction Ox est u . Comme l'a développé récemment Jahnberg (1971), on peut faire subir à deux feuillets consécutifs un glissement $u/2$; le motif obtenu est alors représenté à la Fig. 4(c). Les nouveaux feuillets peuvent alors être connectés dans la direction Oz par des files infinies d'octaèdres UO_6 selon la disposition indiquée à la Fig. 4(d), qui est celle du réseau de UVO_5 . Les similitudes entre les structures UVO_5 et UTeO_5 [figure idéalisée en 4(e)] apparaissent immédiatement. Les positions des atomes d'uranium sont comparables (même environnement également) et le tellure se place sensiblement dans la même position que le vanadium. Cependant, la présence du doublet non engagé du tellure ne permet pas la présence, à ce niveau, d'un atome d'oxygène comme dans UVO_5 . La formule devrait donc être en fait UTeO_4 . Celle de la phase étudiée étant en réalité UTeO_5 , un changement doit nécessairement se produire dans les feuillets de bipyramides pentagonales. Il résultera de la rupture de la liaison entre bipyramides pentagonales suivant l'axe Oy ; il est illustré à la Fig. 5. A la Fig. 5(a) sont représentées les chaînes infinies (UO_6) de UVO_5 . Leur projection apparaît à la Fig. 5(b). La Fig. 5(c) montre que dans UTeO_5 il n'y a plus selon l'axe des chaînes de sommets communs; ce simple fait explique que l'on conserve la formule ABO_5 malgré le remplacement du vanadium par le tellure. La projection idéalisée selon l'axe Oy des nouvelles bipyramides pentagonales est donnée à la Fig. 5(d). La structure idéalisée de UTeO_5 apparaît à la Fig. 4(e).

Ces remarques résultant de la comparaison entre les structures de UTeO_5 et UVO_5 nous ont amené à proposer une nouvelle structure [Fig. 4(f)] en partant d'une disposition de chaînes $(\text{UO}_5)_n^{4n-}$ identique à celle de $\text{U}_3\text{O}_8\alpha$. L'uranium placé en site octaédrique et l'oxygène en position axiale sont remplacés, comme dans UTeO_5 , par un élément comportant comme le tellure un doublet non engagé. La formule cristallographique obtenue est U_2MO_7 ; tenant compte du degré d'oxydation +VI de l'uranium, l'élément M est donc au degré d'oxydation +II. La structure hypothétique proposée à la Fig. 4(f) pourrait donc correspondre à une phase ' $\text{U}_2\text{Sn}^{2+}\text{O}_7$ ' ou ' $\text{U}_2\text{Pb}^{2+}\text{O}_7$ '.

Références

- ANDRESEN, A. F. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 612–614.
BRAGG, W. L. (1966). *The Crystalline State*. Vol. 1, p. 327. London: Bell.

Fig. 4. Relations structurales entre $\text{U}_3\text{O}_8\alpha$, UVO_5 , UTeO_5 et $\text{U}_2\text{M}^{2+}\text{O}_7$.

Fig. 5. Chaînes d'uranium dans UVO_5 et UTeO_5 .

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHEVALIER, R. & GASPERIN, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 18–22.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *DATAPI*. Institute of Chemistry, Uppsala; Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee.
- CROMER, T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–27.
- CROMER, T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GAINES, R. V. (1969). *Amer. Min.* **54**, 697–701.
- GAINES, R. V. (1971). *Amer. Min.* **56**, 411–415.
- GALY, J. & MEUNIER, G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 608–616.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- JAHNBERG, L. (1971). *Chem. Commun.* p. 13.
- KHODADAD, P. (1962). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **255**, 1617–1618.
- LECIEJEWICZ, J. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 345–353.
- LINDQVIST, O. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 977–982.
- MEUNIER, G. & GALY, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 602–608.
- PERTLIK, F. (1969). *Tschermaks Min. Petrogr. Mitt.* **13**, 219–232.
- PERTLIK, F. (1971). *Tschermaks Min. Petrogr. Mitt.* **15**, 279–290.
- SIEGEL, S., VISTE, A., HOEKSTRA, H. R. & TANI, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 117–121.
- SRINIVASAN, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 388–394.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.
- ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 783–787.