

1/15

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

DIVISION DE CHIMIE

Département de Génie Radioactif

Service d'Hydrométallurgie et de Chimie des Transuraniens

---

6. Journée des actinides. Namur (Belgique), 25 février 1976

CEA-CONF--3467

FR760 2735

LES BLEUS D'URANIUM EN SOLUTIONS AQUEUSES

Cl. MUSIKAS - A.H. NARTEN<sup>\*\*</sup> - R. HENDRICKS<sup>\*\*</sup>

\* Division de Chimie, ORNL, Oak Ridge, Tennessee 37830 - USA.

\*\* Division de Metallurgie, ORNL, Oak Ridge, Tennessee 37830 - USA

### LES DIFFERENTS TYPES DE COMPLEXES A VALENCE MIXTE

Les composés ou complexes où un métal se trouve à plusieurs états d'oxydation sont variés. Leurs propriétés physico-chimiques vont de la simple juxtaposition des propriétés des constituants jusqu'à l'apparition de propriétés physiques nouvelles qui ne rappellent en rien les propriétés des complexes où le métal est à un seul degré d'oxydation. On peut citer les deux exemples extrêmes : les composés  $\text{Cr}_2\text{F}_5$  et les bronzes de tungstène  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . La représentation de la structure cristalline de  $\text{Cr}_2\text{F}_5$  [1] est montrée en figure 1.

Dans ce composé, le chrome est aux états d'oxydation II et III à raison d'un ion chrome divalent pour un ion chrome trivalent. Les sites cristallographiques des ions Cr(II) et Cr(III) sont très différents. Le chrome II est au centre d'un octaèdre déformé avec quatre ions  $\text{F}^-$  à 1,98 Å et deux à 2,57 Å. Les ions Cr(III) par contre, sont situés au centre d'octaèdres réguliers, avec des distances Cr-F de 1,89 Å. Le spectre d'absorption visible de ce composé est le spectre d'un mélange d'ions  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

Sur la figure 2 on peut voir la structure des bronzes de tungstène cubiques de formule  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  où x peut varier de 0,32 à 0,93 sans changement de structure [2]. La structure de base de ce composé est celle de  $\text{ReO}_3$  où chaque atome métallique est entouré par six atomes d'oxygène. Les octaèdres  $\text{MO}_6$  sont liés par leur sommet si bien que chaque atome d'oxygène est commun à deux atomes de tungstène. Les atomes de sodium sont situés dans les canaux que l'on peut voir sur la fig. 2. Les bronzes de tungstène ont des propriétés métalliques. Par exemple, leur résistivité de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  à 25°C pour  $x = 0,75$ , augmente avec la température. L'étude de l'effet Hall a montré que le nombre de porteurs de charges est égal au nombre d'ions alcalins insérés quelque soit la nature de l'ion alcalin.

Une classification des complexes à valence mixte a été proposée par Robin et Day [3]. Elle est reproduite tableau 1. Cette classification est surtout basée sur le degré de délocalisation des électrons qui modifie les propriétés physiques des matériaux comme il est indiqué. Lorsqu'aucune délocalisation n'est observée, on a des composés de la classe I comme  $\text{Cr}_2\text{F}_5$ . Il n'y a aucune bande de transfert de charge dans le spectre visible de ces composés, si bien que leur couleur est la juxtaposition des couleurs des ions qui les constituent. Lorsque la délocalisation est faible, mais non nulle, on a des composés de classe II où on observe des transitions de transfert de charge entre ions métalliques de type  $M_A^{n+} + M_B^{(n-1)+} + hv \rightarrow M_A^{(n-1)+} + M_B^{n+}$ . Souvent, les bandes de transfert de charge sont intenses et larges, et les composés de la classe II sont très colorés.

A l'état solide, ces composés sont semi-conducteurs. Une condition nécessaire pour obtenir des composés de la classe II est que les sites des ions métalliques soient peu différents car les transitions du spectre mixte situées dans le visible ont approximativement pour énergie :

$$hv = \Delta E_A + \Delta E_B + E_{MAD}$$

où  $\Delta E_A$  et  $\Delta E_B$  sont les changements d'énergie internes aux sites A et B lorsque la charge est modifiée.  $E_{MAD}$  est l'énergie de transfert d'un électron du site A au site B dans le champ électrostatique des ions du crystal ou du complexe.

Pour la classe III A, il y a délocalisation totale des électrons de l'espèce réduite dans son environnement immédiat à l'intérieur d'îlots polynucléaires, mais cette délocalisation n'est pas à assez longue distance pour que l'on observe la conduction métallique ou le ferromagnétisme à température élevée. La délocalisation totale n'est observée que pour la classe III B qui, évidemment, ne comprend que des composés solides. Pour les éléments à électrons d il existe de nombreux complexes à valence mixte solubles en milieux aqueux. Parmi les plus connus, on peut citer les bleus de molybdène et le bleu de Prusse qui sont respectivement : des complexes

Mo(VI) - Mo(V) avec pont oxygène ou hydroxyde et Fe(II)-Fe(III) avec pont  $CN^-$ . Pour en revenir aux actinides, les complexes à valence mixte ont été signalés plusieurs fois à l'état solide. On peut rappeler les oxydes de protactinium, d'uranium, de neptunium, les fluorures  $U_2F_9$  et  $U_4F_{17}$ .

En général, leurs propriétés physiques sont moins bien connues et n'ont pas été étudiées aussi systématiquement que celles des composés des éléments d. Les complexes en solution où l'on observerait des transitions de transfert de charge entre métaux n'ont pas été signalés.

Nous allons décrire les expériences qui ont conduit récemment à la synthèse d'un de ces complexes.

#### Complexes à valence mixte de l'uranium

L'hydrolyse de l'uranium hexavalent conduit à des espèces anioniques solubles en solutions aqueuses lorsqu'on neutralise les ions  $UO_2^{++}$  par des hydroxydes de tétraalkylammonium [4]. Sur la figure 3 on a reproduit la courbe de neutralisation des ions  $UO_2^{++}$  par l'hydroxyde de tétrabutylammonium. On peut voir la zone où des complexes hydroxylés anioniques solubles sont observés.

Des études potentiométriques ont montré que ces complexes étaient polynucléaires. Les principaux résultats sont montrés sur la figure 4. On voit que le nombre moyen d'ions  $OH^-$ , coordonnés à l'uranium,  $\bar{n}$ , varie avec la concentration en uranium à pH constant, ce qui indique la présence de complexes polynucléaires. De plus, on a montré par diffraction de rayons X par les solutions d'uranium (VI) à pH 11 à 12 qu'effectivement les ions U(VI) étaient engagés dans des complexes polynucléaires. Sur la figure 5, on voit la fonction de corrélation  $G(R)$  qui a des maxima à 1,8 Å, 2,2 Å

$$G(r) = 1 + (2\pi^2 \rho_0 r)^{-1} \int_0^M s H(s) \sin(sr) ds$$
$$s = (4\pi/\lambda) \cdot \sin \theta \quad \text{où}$$

$G(r)$  est la fonction de corrélation

$\rho_0$  est la densité de la solution

$r$  est la distance séparant deux centres de diffraction

$M$  la valeur maximum de  $s$ , qui est lié à  $2\theta$  angle de diffraction par la relation donnée plus haut

$\lambda$  la longueur d'onde des rayons X utilisés

$H(s)$  la fonction de structure du liquide qui peut être obtenue à partir des intensités diffractées

et 3,82 Å qui ne peuvent correspondre respectivement qu'aux distances : U-O, U-OH, et U-U. La diffusion des rayons X à petits angles a montré que l'on a affaire à des macromolécules de l'ordre de 50 Å de diamètre, c'est-à-dire comportant une centaine d'atomes d'uranium.

La structure de l' $\alpha$  dihydroxyde d'uranyle [5] a été étudiée et peut être prise comme modèle pour les polyanions. L'uranium est entouré par six ions  $\text{OH}^-$  dans le plan équatorial du groupe  $\text{UO}_2^{++}$ . Les groupes  $\text{UO}_2(\text{OH})_6$  forment des couches de formule  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , un ion  $\text{OH}^-$  étant partagé par trois atomes d'uranium (voir figure 6). Les différentes couches sont liées par liaison hydrogène. Les polyanions sont obtenus en ajoutant des ions  $\text{OH}^-$  à l'hydroxyde, cette addition peut avoir lieu en maintenant la structure en couches du dihydroxyde, la charge acquise par les couches permettant probablement de maintenir des ensembles de taille adéquate en solution.

La taille et les distances interatomiques trouvées pour les polyanions laissent supposer que l'on a affaire à des macromolécules comportant une centaine d'atomes d'uranium (VI). On peut alors calculer une charge d'environ 0,3 Faraday par atome gramme d'uranium en utilisant le modèle structural du dihydroxyde, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux trouvés par potentiométrie (figure 4). Les polyanions ont un spectre d'absorption U.V. visible, caractéristique où on peut observer la structure fine due aux couplages vibroniques de l'ions  $\text{UO}_2^{++}$  (figure 7). La réduction de ces complexes hydroxylés par l'hydrazine à 70°C ou par électrolyse à 35°C conduit à des solutions dont le spectre électronique est représenté en figure 8.

En plus des bandes d'absorption dues à U(VI) non réduit, on voit apparaître deux bandes larges et intenses de maxima 550 et 670 nm. La largeur de la bande à 550 nm est de  $7000 \text{ cm}^{-1}$  à mi-hauteur. De plus, on a des bandes peu intenses de 875, 1410 et 1680 nm.

Quelles que soient les conditions de réduction par l'hydrazine, on obtient toujours des solutions dont le spectre est celui représenté en figure 8. L'intensité des bandes nouvelles est proportionnelle à la concentration en uranium dont le degré d'oxydation dans les solutions

est de 5,75. Le degré d'oxydation trouvé compris entre 4 et 6 peut être soit celui d'un complexe U(VI)-U(V) ou U(VI)-U(IV). L'examen du spectre nous permet d'écarter la présence d'U(IV) car une des bandes intenses caractéristiques de U(IV) vers 1100nm est totalement absente. Par contre, les bandes à 875, 1410 et 1680 nm peuvent être attribuées à U(V), car elles sont proches des bandes observées dans d'autres complexes d'uranium pentavalents [6]. Une analyse précise du spectre serait possible si on connaissait les symétries des environnements des ions U(V) et U(VI) dans le complexe. Cependant, l'intensité et la largeur des bandes centrées à 550 et 670 nm laisse supposer qu'elles sont dues à un transfert de charge  $U(V)_{II} + U(VI)_{II} \xrightarrow{h\nu} U(VI)_I + U(V)_{II}$ .

Etant donné que l'on reconnaît les spectres des ions constituants U(VI) et U(V) et que de nouvelles bandes attribuables à un transfert de charge sont observées, on peut en conclure que les complexes bleus de l'uranium sont des complexes à valence mixte de type II. Pour ces complexes les coefficients  $\alpha$  de délocalisation peuvent être calculés à partir des bandes de transfert, de la structure du complexe et des équations :

$$\mu^2 = 9,17 \cdot 10^{-4} \quad \epsilon \cdot \log \lambda$$

$$\mu_x = \frac{e \alpha g^{1/2}}{NN'} \sum_j C_{lj} C_{mj} x_j$$

Dans ces équations,  $\mu$  est le moment de transition pour le transfert de charge.

- $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde  $\lambda$
- $\mu_x$  est la composante de  $\mu$  suivant  $x$
- $g$  est la dégénérescence de la transition
- $e$  la charge de l'électron
- $N$  et  $N'$  des coefficients de normalisation
- $C_{lj}$  et  $C_{mj}$  sont des coefficients que l'on connaît d'après les symétries des sites du métal oxydé et réduit
- $x_j$  est la coordonnée du site  $j$

Pour les bleus de molybdène, la valeur de  $\mu^2$  est environ 10 fois plus grande que celle du bleu d'uranium et sauf s'il y a des différences importantes dans les valeurs inconnues des coefficients déduits de la structure, cela correspondrait à une délocalisation plus forte de l'électron d de Mo(V). Cela est en accord avec la différence observée pour d'autres propriétés physico-chimiques, des ions des éléments 4d et 5f, les éléments 4d ayant une plus grande tendance à former des liaisons covalentes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] STEINFINK H, BURNS J.H.  
*Acta Cryst.* 17 823 (1964)
- [2] HAGENMULLER P.  
*Tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compounds*  
*Comprehensive inorg. Chem.* Vol IV, p 541, Pergamon Press (1973)
- [3] ROBIN M., DAY P.  
*Mixed valence chemistry*  
*Adv. in Inorg. Chem. Radiochem.* 10.248 (1967)
- [4] MUSIKAS C.  
*Radiochem. Radioan. Lett.* 11. 5. 307 (1972)
- [5] TAYLOR J.C.  
*Acta Cryst.* B 27.1088 (1971)
- [6] SELBIN J., ORTEGO J.D.  
*Chem. Rev.* 69657 (1969)



TABLEAU I

COMPLEXES A VALENCE MIXTE

(M.B. ROBIN - P. DAY)

PROPRIETES	I	II	III A	III B
Structures	Sites différents	Sites voisins	Sites identiques mais îlots polynucléaires	Sites identiques
Délocalisation des électrons	$\alpha = 0$	$\alpha > 0$	$\alpha$ maximum (localement)	$\alpha$ maximum
Résistivité	Isolant	Semi-conducteur $10 < R < 10^7 \Omega \text{ cm}$	Isolant	$10^{-6} < R < 10^{-2} \Omega \text{ cm}$
Spectre mixte	Aucune transition dans le visible	Une ou plusieurs transitions	Une ou plusieurs transitions	Réflexion
IR, UV Mössbauer	Spectres des constituants	Spectres avec déplacements	Spectres des const. indiscernables	Spectres des const. indiscernables
Magnétisme	Paramagnét. ou diamagn.	Interactions ferro ou anti-ferro ( $\theta$ peu élevée)	Paramagn. ou diamagn.	Ferro ou diamagn. (Tc élevée)

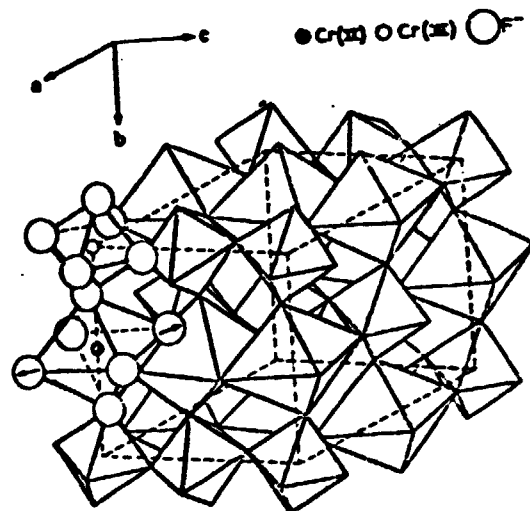


Figure 1 - Structure cristalline de  $\text{Cr}_2\text{F}_5$  [1]  
 Les flèches dans les cercles figurant  $\text{F}^-$  indiquent  
 le sens de la déformation des octaèdres fluorés  
 autour de Cr(II)

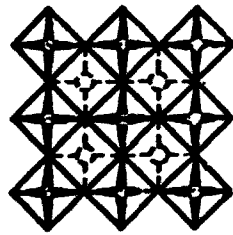


Figure 2 - Structure cristalline des  
bronzes de tungstène cubiques  $WO_3M_x$  [2]  
Les cercles en pointillé représentent les  
ions alcalins

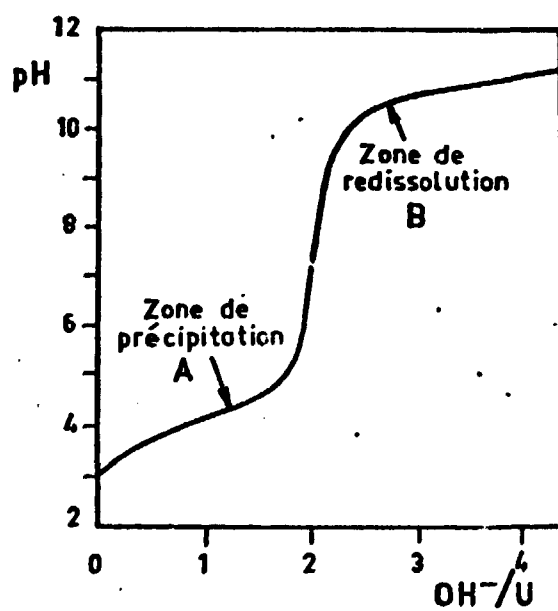


Fig.3. — Titrage acide-base des ions U/VI/  
avec l'hydroxyde de tétrabutylammo-  
nium /  $\text{U} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$  /

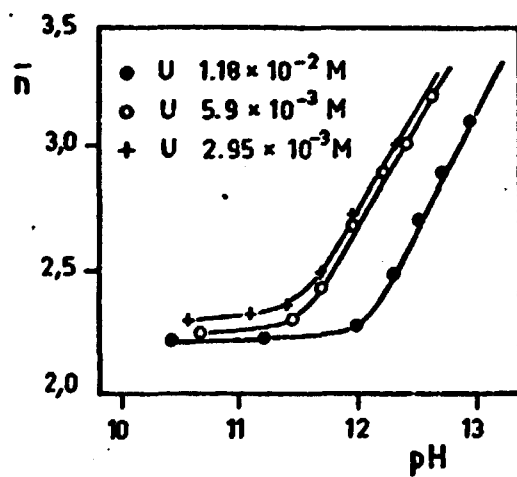


Fig. 4 - Variation du nombre de coordinats  $\text{OH}^-$  de U/VI/ en fonction du pH

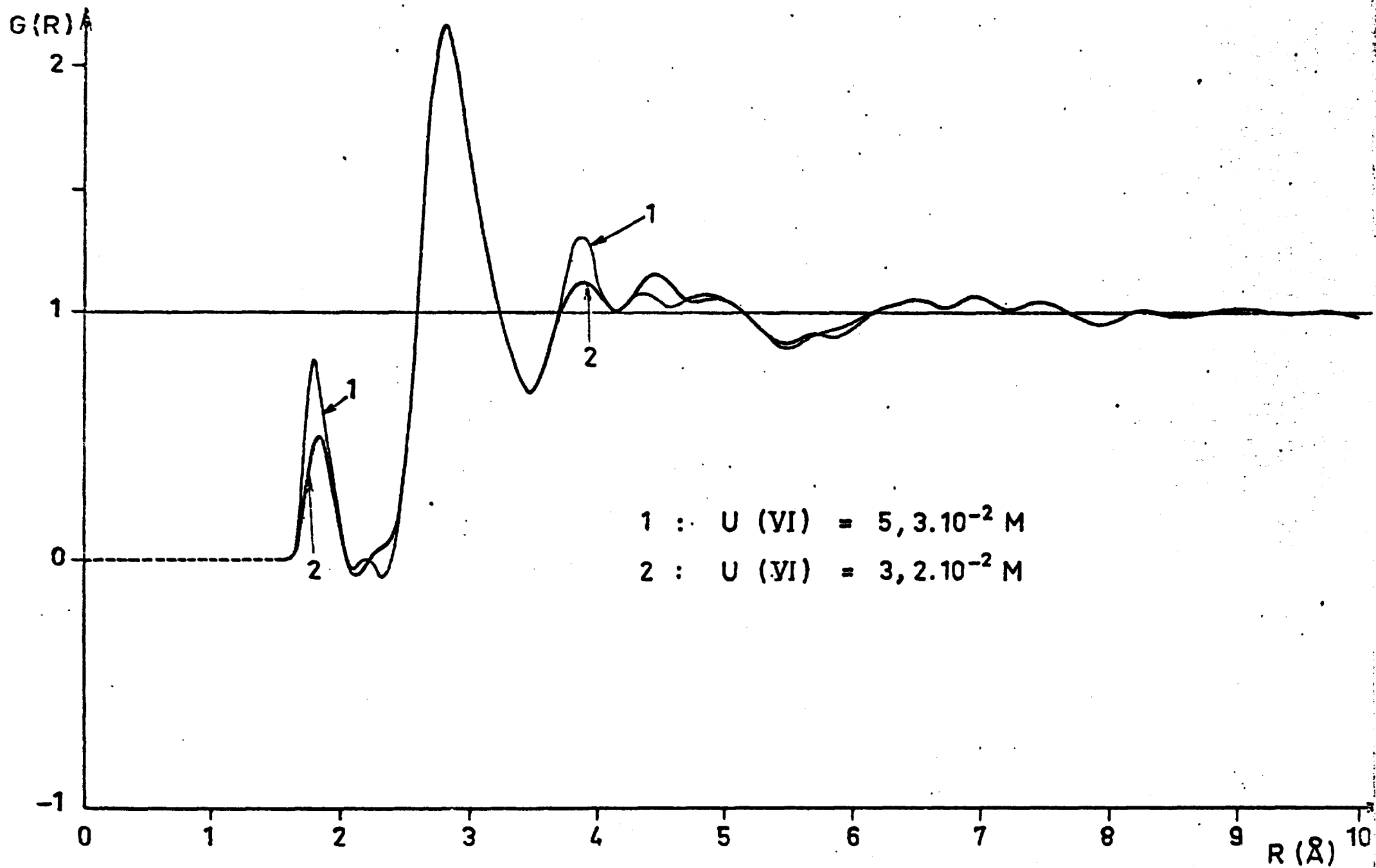


Fig.5 \_ Fonction de corrélation pour deux solutions d'uranium

pH ~ 12,3

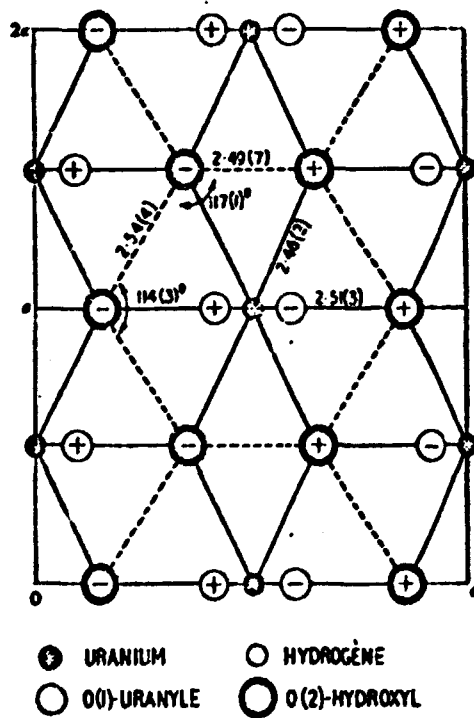


Fig. 6 - Polyèdre de coordination de l'uranium  
dans  $\alpha$   $\text{UO}_2(\text{OH})_2$

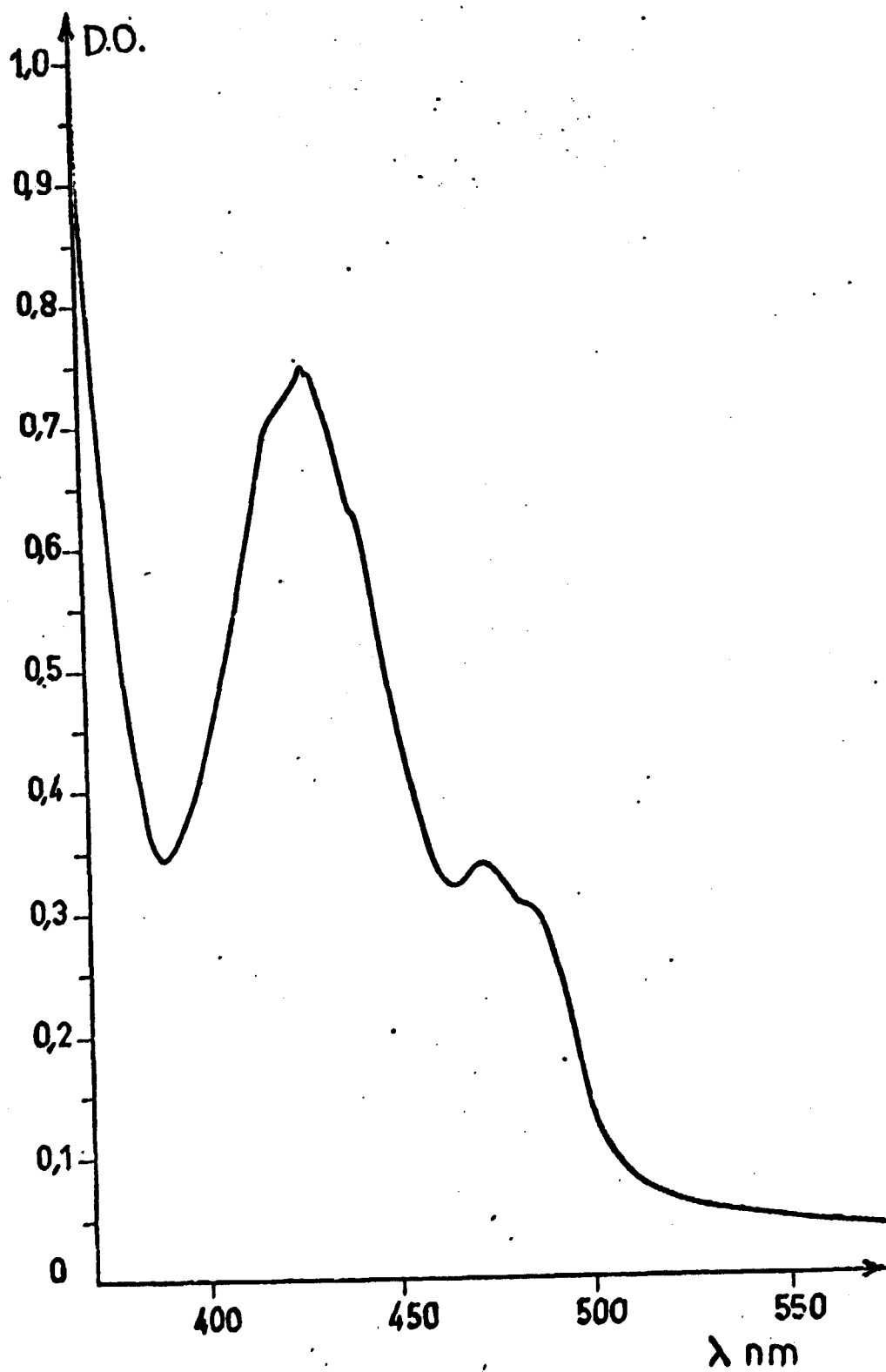


Fig. 7 - Spectre d'absorption des complexes hydroxo-anioniques d'U(VI) U=0,093M, TMA OH = 0,034 M



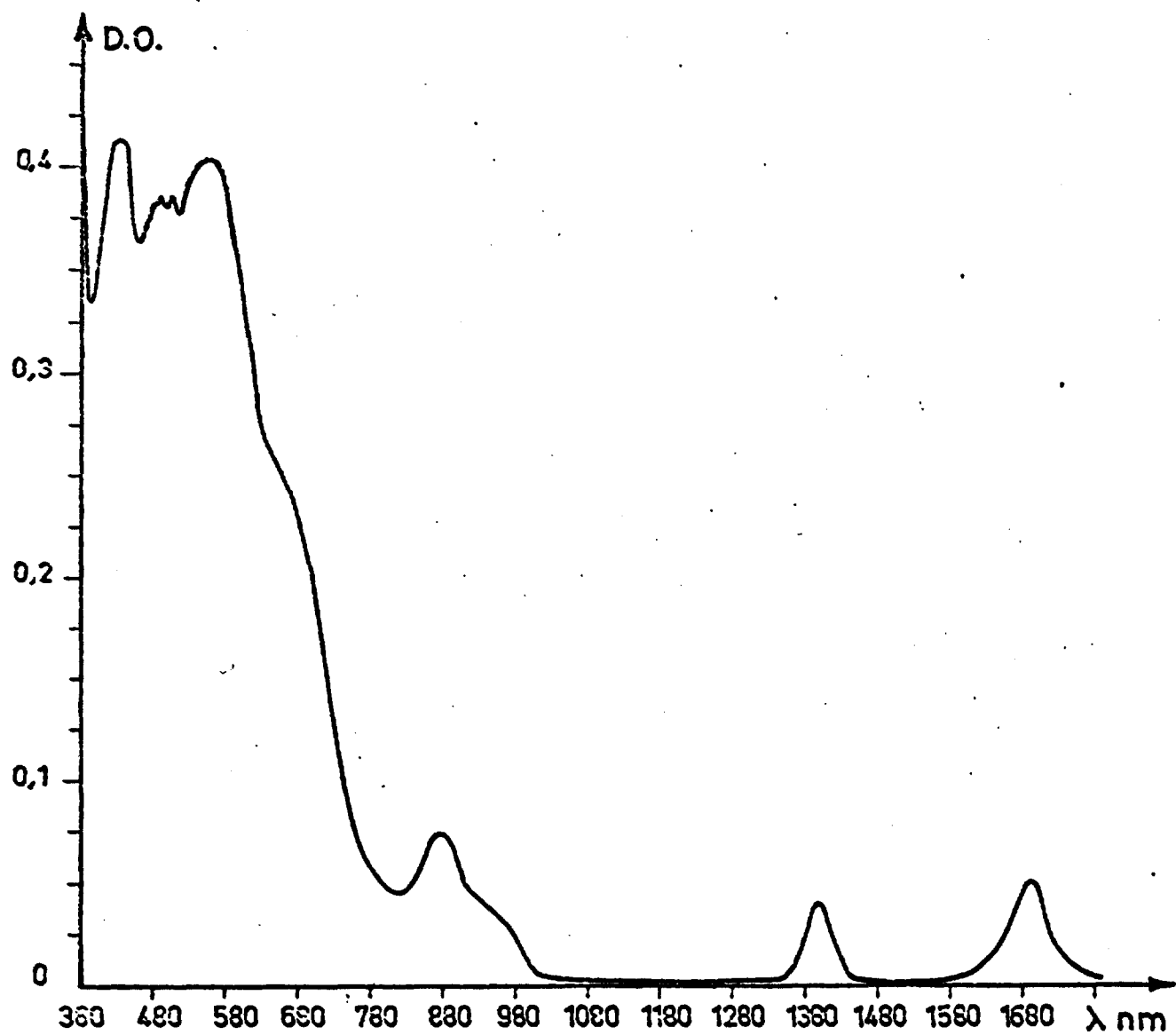


Fig 8 - Spectre d'absorption des complexes hydroxo anioniques d'U (VI) réduits par l'hydrazine à 70°C  
U = 0,0046 M, TMAOH = 0,017M