

Received: May 3, 1984; accepted: July 10, 1984

PREPARATION DE NOUVEAUX DIFLUORODIOXOPHOSPHATES
A PARTIR DE L'OXYDE DE DIFLUORURE DE PHOSPHORYLE
PARTIE V. REACTIONS sur le TRIOXYDE D'URANIUM

P. VAST et A. SEMMOUD

Spectrochimie Inorganique - Bâtiment C8 - Université des Sciences
et Techniques de Lille - B.P. 36 - 59650 Villeneuve d'Ascq (France)

SUMMARY

$\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ has been synthesized from the action of $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ on UO_3 or uranyl nitrate. The monofluorophosphate $\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{F})$ was obtained by thermal decomposition. Infrared and Raman spectroscopic investigation of $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ suggest a chain structure with oxygen phosphorus-oxygen bridges.

RESUME

$\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ est synthétisé par action de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur UO_3 ou le nitrate d'uranyl. Le monofluorophosphate $\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{F})$ est obtenu par décomposition thermique du difluorophosphate d'uranyl. L'étude Infra-rouge et Raman de $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ suggère une structure en chaîne par pont oxygène-phosphore-oxygène.

INTRODUCTION

Les difluorodioxophosphates peuvent être obtenus par action de l'oxyde de difluorure de phosphoryl sur les oxydes non métalliques [1][2] ou métalliques [3][4]. Nous nous sommes proposés d'appliquer ce même type de réaction afin de préparer le difluorodioxophosphate d'uranyl, jamais signalé avant ce travail, à partir de l'oxyde d'uranium UO_3 .

RESULTATS

L'oxyde de difluorure de phosphoryl est préparé à partir de la déshydratation de l'acide difluorophosphorique [1]. La réaction très exothermique



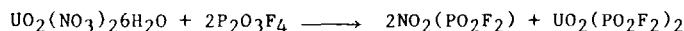
est réalisée, compte tenu de la très haute hygroscopicité de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ dans un réacteur protégé de l'humidité de l'air. Une agitation mécanique est indispensable pour éliminer les phénomènes d'enrobement de l'oxyde d'uranium par le sel formé, empêchant la réaction d'être totale. L'excès de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ est éliminée par distillation sous pression réduite. Le sel d'uranyl obtenu est un solide jaune, amorphe, très hygroscopique mais stable à l'abri de l'humidité.

Le phosphore est dosé, après hydrolyse acide, sous forme de diphosphate de magnésium [5]. Le fluor est déterminé, après distillation, par complexométrie d'un sel de Lanthane suivi à l'aide d'une électrode spécifique. L'uranium quant à lui est d'abord précipité sous forme d'uranate d'ammonium et calciner ensuite à 850-900°C pour aboutir à U_3O_8 .

Les résultats des analyses sont conformes à la formule de $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$

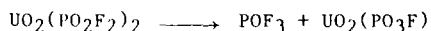
| | P | U |
|--------------|------|--------|
| calculé 13,1 | 16,1 | 50,4 % |
| trouvé 13,8 | 15,5 | 51 % |

Le difluorodioxophosphate d'uranyl peut être également obtenu par action de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur le nitrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nous avons montré la formation préliminaire de HPO_2F_2 due à la déshydratation du sel d'uranyl puis la réaction



Le sel de nitryl formé conjointement étant éliminable aisément par sublimation [1].

Le difluorodioxophosphate d'uranyl chauffé lentement commence à se décomposer dès 180°C, cette décomposition n'est totale qu'à 500°C. L'analyse de la phase gazeuse dégagée montre qu'il s'agit de POF_3 , et la perte de masse est en accord avec la réaction suivante



L'analyse de la phase solide obtenue est en accord avec la formation du monofluorotrioxophosphate d'uranyl composé jamais signalé avant ce travail. Nous retrouvons le même mécanisme de décomposition thermique que celui trouvé pour les sels de zinc, cadmium et mercure [4]. Cette décomposition thermique est donc une bonne méthode de préparation du monofluorotrioxophosphate d'uranyl anhydre. En effet, nos essais d'obtention de ce sel par réaction de double décomposition en phase aqueuse à partir de $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ conduisant toujours à $\text{UO}_2\text{PO}_3\text{F}$, $2\text{H}_2\text{O}$ insoluble.

Les analyses donnent

| | | P | F | U | |
|---|---------|-----|------|---------|----------------------|
| $\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{F})$ | trouvé | 8,6 | 4,8 | 64,9 % | |
| | calculé | 8,4 | 5,16 | 64,67 % | |
| | | P | F | U | H_2O |
| $\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{F})2\text{H}_2\text{O}$ | trouvé | 7,8 | 4,2 | 60,2 % | 2,01 |
| | calculé | 7,6 | 4,7 | 58,9 % | 2 |

Pour H_2O le résultat est rapporté à une millimole de $\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{F})2\text{H}_2\text{O}$

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Le spectre I.R. de $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ a été obtenu à l'aide d'un spectromètre I.R.T.F. IFS 113 V. Seule l'utilisation de l'excitatrice à 647,1 nm nous a permis d'obtenir son spectre Raman étant donné sa fluorescence.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus pour $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$

| I.R. | Raman |
|-----------|---------|
| 1 124 T F | 1 235 |
| 980 T.f | 1 215 |
| 923 m | 1 192 f |
| 854 F.f | 1 147 |
| 498 F | 905 m |
| 260 F | 852 T F |
| | 550 |
| | 525 T.f |
| | 372 |
| | 210 T F |

Les quelques raies observées en I.R. sont attribuables essentiellement aux vibrations et déformations de l'ion UO_2^{++} . Nous n'avons pas pu observer de raies correspondant à l'ion PO_2F_2^- , raies masquées par celles de UO_2^{++} . Ce phénomène a déjà été remarqué pour les spectres de $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$ et $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ où les intensités des raies de l'anion PO_2F_2^- étaient faibles par rapport à celles attribuées aux cations [3][2].

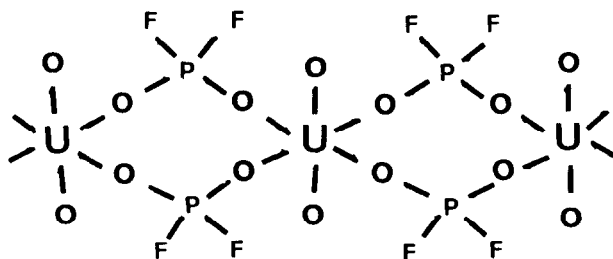
Après de nombreux travaux contradictoires, il est acquis désormais que l'ion UO_2^{++} est linéaire dans les sels non hydratés [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Pour interpréter nos spectres, nous sommes partis de l'hypothèse que l'uranium possède un environnement octaédrique grâce à la participation des oxygènes des deux ions PO_2F_2^- comme ligands.

Deux possibilités s'offrent à notre interprétation. Soit considérer les interactions entre UO_2^{++} et PO_2F_2^- suffisamment faible pour que l'on étudie indépendamment leurs vibrations, ou considérer une cage rigide oxygénée autour de l'uranium.

Dans le premier cas, trois fréquences caractérisent l'ion UO_2^{++} de groupe de symétrie $D_{\infty h}$, une ν_1 , active en Raman et deux ν_2, ν_3 en infra-rouge. La fréquence ν_1 est habituellement attribuée à une valeur comprise entre 800 et 875 cm^{-1} [10] selon l'anion associé. Pour le difluorodioxophosphate d'uranyl nous pourrions attribuer la valeur 852 cm^{-1} à cette vibration et, la vibration antisymétrique, ν_3 , visible uniquement en infrarouge, à 923 cm^{-1} .

La fréquence ν_2 à 260 cm^{-1} en I.R. serait donc attribuable à la déformation de l'ion UO_2^{++} . Mais selon la règle d'exclusion applicable au groupe $D_{\infty h}$, nous ne devrions pas la retrouver en Raman, or, nous y en observons une très intense à 210 cm^{-1} , fréquence non attribuable à l'ion PO_2F_2^- .

La différence entre les deux fréquences obtenues en I.R. (260 cm^{-1}) et Raman (210 cm^{-1}) sont également peu compatibles avec l'existence d'une vibration unique ν_2 d'un groupement UO_2 légèrement angulaire de groupe de symétrie C_{2v} . Par analogie avec les spectres de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ [12], nous pensons que ces deux fréquences peuvent être attribuées en I.R. à une déformation (bend) et en Raman à un balancement (rock) des deux oxygènes axiaux de l'ion uranyl dans une cage octaédrique comportant en outre les quatre oxygènes des deux ligands PO_2F_2^- . Ceci suppose bien entendu une interaction anion-cation suffisante pour obtenir un tel environnement ; donc deux possibilités nous sont offertes pour décrire la structure, l'une correspondant à l'entité $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$, ou, si l'on fait appel à quatre ligands PO_2F_2 par uranium à des chaînes du motif



Le caractère amorphe de $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ nous ferait retenir plutôt cette deuxième structure.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. ADDOU et P. VAST ; J. Fluor. Chem. 14 (1979) 163.
- 2 A. ADDOU et P. VAST ; J. Fluor. Chem. 16 (1980) 89.
- 3 A. ADDOU et P. VAST ; Rev. Chim. Miné., 18 (1981) 184.
- 4 A. SEMMOUD et P. VAST, B. SOMBRET et P. LEGRAND ; Rev. Chim. Miné., 21 (1984) 28.
- 5 G. CHARLOT : Les méthodes de la Chimie Analytique, Analyse quantitative minérale, Masson et Cie (1966).
- 6 N.C. JAYADEVAN et D.M. CHACKRABURTY ; Acta Cryst. B28 (1972) 3178.
- 7 B.F. MENTZEN, J.P. PUAUX et H. LOISELEUR ; Acta Cryst. B33 (1977) 1848.
- 8 B.F. MENTZEN ; Acta Cryst. B33 (1977) 2546.
- 9 J.C. TAYLOR et M.N. MUELLER ; Acta Cryst. 19 (1965) 536.
- 10 C. GORILLER-WALLAND et S. DE JAEGER ; J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 70 (1973) 360.
- 11 A. MATKONSKIĭ et TARASHCHAN ; Mineral Sb (LVOV) 33 (1979) 845.
- 12 R.G. DENNING et T.R. SNELLGROVE ; Molecular physics 32 (1976) 419.