

Structure de la Derriksite, $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_6$

PAR DARIA GINDEROW

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET FABIEN CESBRON

BRGM, Département MGA, Boîte Postale 6009, 45060 Orléans CEDEX, France

(Reçu le 7 février 1983, accepté le 16 septembre 1983)

Abstract. $M_r = 880$, orthorhombic, $Pn2_1m$, $a = 5.570$ (2), $b = 19.088$ (8), $c = 5.965$ (2) Å, $V = 634$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 4.61$ (1) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 24.45$ mm⁻¹, $F(000) = 788$, room temperature. The final R value is 0.031 for 1542 observed reflexions. The crystal structure consists of layers of $[\text{Cu}(\text{O},\text{OH})_6]$ octahedra parallel to (010) and linked to each other by two oblique chains of Se–U–Se which cross one another. There are pseudo-centres of symmetry located at the Cu(3) atom and the U atom.

Introduction. La derriksite est le plus rare des uranyl-sélénites trouvés dans la zone d'oxydation du gisement cupro-cobaltifère de Musonoï, province du Shaba, Zaïre (Cesbron, Pierrot & Verbeek, 1971). La formule $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lui avait été primitivement attribuée mais la présente étude a seulement mis en évidence la présence des ions hydroxyles. La faible perte à basse température, observée lors de l'analyse thermogravimétrique et attribuée primitivement à un départ d'eau de cristallisation, correspond donc, en fait, à l'eau d'adsorption.

Partie expérimentale. Cristal de dimensions $0,046 \times 0,180 \times 0,140$ mm, paramètres de maille affinés par moindres carrés à partir de 24 réflexions, diffractomètre Philips PW1100 équipé d'un tube à anticathode de molybdène, $\theta \leq 40^\circ$ ($0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 34$, $0 \leq l \leq 10$), trois raies de référence (004, $18\bar{2}$, $0,12\bar{4}$) mesurées toutes les heures (sans variation), corrections de Lorentz–polarisation ainsi que de l'absorption [méthode analytique de de Meulenaer & Tompa

(1965)], 2155 réflexions indépendantes, 1542 retenues ($F_o \geq 21,3$, $\theta \geq 3,7^\circ$).

En premier lieu les études de la répartition du pouvoir diffusant (méthode *MULTAN*; Germain, Main & Woolfson, 1971) ont mis en évidence une distribution acentrique confirmée par la résolution de la structure (groupe spatial $Pn2_1m$). Méthode de l'atome lourd. La fonction de Patterson tridimensionnelle pour les atomes U, Cu(1) et Cu(3); les autres atomes positionnés par les synthèses de Fourier successives. L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température par la méthode des moindres carrés (matrice complète), en minimisant $\sum w(\Delta F)^2$. Les facteurs de diffusion atomique ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les cations en tenant compte de la contribution de la dispersion anormale; pour l'anion O^{2-} , les valeurs des facteurs de diffusion atomique sont ceux de Tokonami (1965). Avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, le facteur $R = 0,087$. Un dernier affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur R égal à 0,031 pour les 1542 réflexions retenues; $R_w = 0,037$ ($w = 1/\sigma_F^2$), $S = 25,5$ avec 110 paramètres, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,177$, $\Delta\rho = 1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Le Tableau 1 fournit les coordonnées finales des atomes numérotés selon la Fig. 1. Il n'a pas été possible de localiser les atomes d'hydrogène.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des distances interatomiques entre oxygènes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38836: 14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

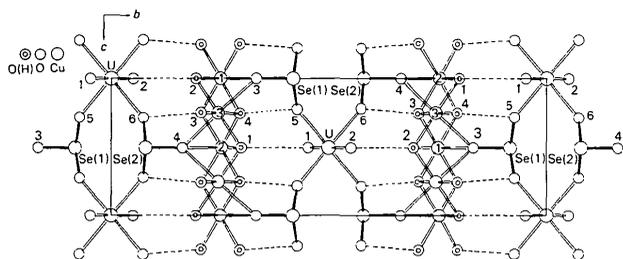


Fig. 1. Projection 0kl avec numérotation des atomes et représentation des liaisons hydrogène par des traits interrompus.

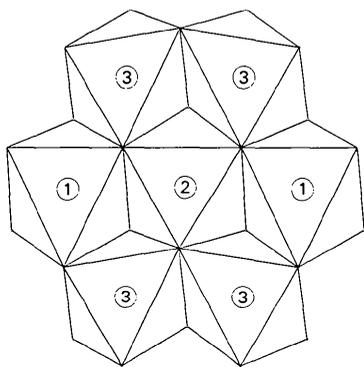


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres environnant les atomes de cuivre représentés par des cercles. Vue suivant b, c étant l'axe horizontal et a l'axe vertical.

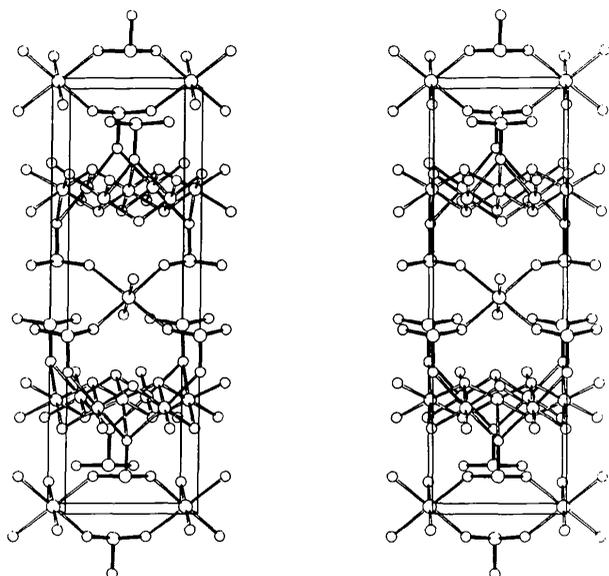


Fig. 3. Représentation stéréoscopique de la derriksite. Vue suivant a, c étant l'axe horizontal et b l'axe vertical.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et écarts types ($\times 10^4$) et B équivalents (Å^2)

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B _{éq}
U	6848 (1)	0	0	1,15 (1)
Se(1)	-79 (3)	4172 (1)	0	1,29 (5)
Se(2)	6389 (3)	5797 (1)	0	1,35 (5)
Cu(1)	6033 (3)	2512 (1)	0	0,83 (4)
Cu(2)	3877 (3)	7535 (1)	0	0,78 (4)
Cu(3)	1080 (2)	2455 (1)	2498 (2)	0,85 (3)
O(1)	4119 (29)	-477 (7)	0	2,8 (6)
O(2)	9525 (33)	509 (7)	0	2,8 (6)
O(3)	9419 (22)	3326 (6)	0	1,3 (3)
O(4)	6926 (24)	6648 (6)	0	1,4 (3)
O(5)	1809 (20)	4271 (4)	2207 (14)	2,2 (3)
O(6)	4420 (20)	5739 (5)	2173 (15)	2,4 (3)
OH(1)	93 (17)	7993 (5)	0	0,9 (3)
OH(2)	2282 (18)	1946 (5)	0	0,9 (3)
OH(3)	7804 (11)	2062 (3)	2467 (12)	0,8 (2)
OH(4)	4292 (11)	2954 (4)	2516 (11)	0,9 (2)

Tableau 2. Valeurs des distances interatomiques (Å) et des angles (°) avec leurs écarts types

Environnement des ions U ⁶⁺			
U—O(1)	1,772 (16)	2 U—O(5 ^{iii,iv})	2,296 (9)
U—O(2)	1,780 (17)	2 U—O(6 ^{iii,iv})	2,310 (9)
	Moyenne	2,303	
Environnement des ions Se ⁴⁺			
Se(1)—O(3)	1,640 (11)	Se(2)—O(4)	1,651 (11)
2 Se(1)—O(5 ^{i,ii})	1,695 (10)	2 Se(2)—O(6 ^{i,ii})	1,701 (10)
	Moyenne	Moyenne	1,684
Environnement octaédrique des ions Cu ²⁺			
Cu(1)—O(3)	2,443 (12)	Cu(2)—O(4)	2,398 (12)
Cu(1)—OH(2)	2,352 (10)	Cu(2)—OH(1)	2,282 (10)
2 Cu(1)—OH(3 ^{iii,iv})	1,968 (7)	2 Cu(2)—OH(3 ^{iii,iv})	1,993 (7)
2 Cu(1)—OH(4 ^{i,ii})	1,976 (7)	2 Cu(2)—OH(4 ^{iii,iv})	1,969 (7)
	Moyenne	Moyenne	2,101
Cu(3)—OH(2)	1,901 (6)	Cu(3)—OH(3)	1,973 (6)
Cu(3)—OH(4)	2,026 (6)	Cu(3)—OH(1 ⁱⁱⁱ)	1,925 (6)
Cu(3)—O(3)	2,416 (9)	Cu(3)—O(4 ⁱⁱⁱ)	2,416 (9)
	Moyenne		2,110
Liaisons hydrogène (Å)			
OH(1)—O(1)	3,682 (18)*	OH(3)—O(6 ⁱⁱⁱ)	2,821 (12)
OH(2)—O(2)	3,143 (18)	OH(4)—O(5)	2,875 (11)

Transformation des coordonnées: (i) x, y, z; (ii) x, y, -z; (iii) -x, $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (iv) -x, $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$.

* Liaison devant plutôt être considérée comme une liaison de van der Waals.

Discussion. La structure est composée d'octaèdres $[\text{Cu}(\text{O},\text{OH})_6]$, de pyramides trigonales $[\text{SeO}_3]$ et d'octaèdres $[\text{UO}_6]$.

Les octaèdres de cuivre forment des couches parallèles au plan (010) et reliées entre-elles par l'intermédiaire des ions U et Se (Fig. 1). Dans ces couches, tous les octaèdres sont reliés entre-eux en partageant six arêtes avec leurs voisins (Fig. 2). A mi-distance entre les couches d'octaèdres de cuivre, se trouvent les ions uranyles reliés, par l'intermédiaire de quatre atomes d'oxygène, à quatre atomes de sélénium. Ces atomes de sélénium, en alternance avec les ions uranyles, forment deux chaînes en zigzag, parallèles à la direction de l'axe *c*, et qui se croisent au niveau de l'ion uranyle (Fig. 3). On voit immédiatement que cette structure rend compte du clivage parfait selon (010).

La structure orthorhombique non centrosymétrique présente un pseudo-centre de symétrie en Cu(3) et en U.

Environnement des ions U^{6+} . Il y a six atomes autour de l'atome d'uranium formant une bipyramide tétragonale que l'on peut considérer comme étant un polyèdre tétra-coordonné de l'ion uranyle UO_2 (Evans, 1963). Les liaisons uranyles sont les plus courtes avec une distance moyenne de 1,776 Å, l'angle O—U—O étant égal à 177,8° (Tableau 2). Les distances U—O dans le plan carré ont une valeur moyenne de 3,303 Å. Ces valeurs se trouvent dans les limites acceptables et sont compatibles avec celles trouvées pour la demesmaeckerite, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_6(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ginderow & Cesbron, 1983) bien que l'atome d'uranyle y forme une bipyramide pentagonale.

Environnement des ions Se^{4+} et des ions Cu^{2+} . Comme pour la demesmaeckerite, le groupement $[\text{SeO}_3]$ forme une pyramide trigonale avec l'atome de sélénium au sommet de la pyramide, les atomes d'oxygène étant ceux des octaèdres $[\text{Cu}(\text{O}, \text{OH})_6]$, dont deux sur les trois sont très distordus; les angles O—Cu—O varient de 76 à 104° autour de Cu(1) et de 75 à 109° autour de Cu(2), mais l'octaèdre autour de Cu(3) est moins distordu avec des angles compris entre 84 et 101° comme pour la bayldonite $(\text{Cu},\text{Zn})_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Ghose & Wan, 1979).

Liaisons hydrogène. Les atomes d'hydrogène n'ayant pu être localisés, l'interprétation des liaisons hydrogène a été faite sur une base géométrique. Les liaisons hydrogène proposées sont représentées sur la Fig. 1.

Tableau 3. Valeurs des liaisons électrostatiques et leurs sommes autour des anions

$\text{H}(d)$ = liaison hydrogène donneur; $\text{H}(a)$ = liaison hydrogène accepteur.

Anions	Cu^{2+}			$\text{H}(d)$	$\text{H}(a)$	Σ
	U^{6+}	Se^{4+}				
O(1)	1,91				$\frac{1}{6}$	2,08
O(2)	1,87				$\frac{1}{6}$	2,04
O(3)		1,44	0,12		$\frac{1}{6}$	1,82
O(4)		1,40	0,14		$\frac{1}{6}$	1,80
O(5)	0,63	1,26			$\frac{1}{6}$	2,06
O(6)	0,61	1,24			$\frac{1}{6}$	2,02
OH(1)			0,18	$2 \times 0,51$	$\frac{1}{6}$	2,03
OH(2)			0,15	$2 \times 0,54$	$\frac{1}{6}$	2,06
OH(3)			0,44	0,41	0,44	2,12
OH(4)			0,43	0,44	0,37	2,07
Moyenne = 2,01						

Dans le Tableau 3 sont groupées les valeurs des liaisons électrostatiques arrivant aux différents atomes d'oxygène, calculées selon la formule de Brown & Wu (1976) pour les atomes lourds, tandis qu'il a été attribué à la valence électrostatique des atomes d'hydrogène donneurs O—H, une valeur égale à $\frac{5}{6}$ et à celle des atomes d'hydrogène accepteur $\text{H} \cdots \text{O}$, une valeur égale à $\frac{1}{6}$. La somme des valences électrostatiques afférentes à chaque atome d'oxygène reste voisine de deux avec une valeur moyenne de 2,01.

Références

- BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1957–1959.
 CESBRON, F., PIERROT, R. & VERBEEK, T. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 94, 534–537.
 EVANS, H. T. (1963). *Science*, 141, n° 3576, 154–157.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
 GHOSE, S. & WAN, C. (1979). *Acta Cryst.* B35, 819–823.
 GINDEROW, D. & CESBRON, F. (1983). *Acta Cryst.* C39, 824–827.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* 19, 486.