

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
 LOSOI, T. & VALKONEN, J. (1985). *Finn. Chem. Lett.* Accepted for publication.
 MANDEL, N. S. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1730–1734.
 MATHEW, M., SCHROEDER, L. W., DICKENS, B. & BROWN, W. E. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1325–1333.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 VALKONEN, J. & LESKELÄ, M. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1323–1326.
 WEISS, R., WENDLING, J.-P. & GRANDJEAN, D. (1966). *Acta Cryst.* 20, 563–566.

Acta Cryst. (1985). C41, 654–657

Structure de la Roubaultite, $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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–Service Géologique National, Département MGA, Boîte Postale 6009, 45060 Orléans CEDEX, France

(Recu le 20 novembre 1984, accepté le 15 janvier 1985)

Abstract. $M_r = 1195$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.767$ (3), $b = 6.924$ (3), $c = 7.850$ (3) Å, $\alpha = 92.16$ (4), $\beta = 90.89$ (4), $\gamma = 93.48$ (4)°, $V = 421$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 4.71$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 29.85$ mm⁻¹, $F(000) = 534$, $T = 295$ K, final $R = 0.041$ for 2246 reflections. The crystal structure consists of alternate chains of $[\text{Cu}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6]$ distorted octahedra and $[\text{UO}_8]$ and $[\text{UO}_6(\text{OH})]$ hexagonal and pentagonal dipyramids, all parallel to $[010]$ and linked together by hydrogen bonds to form planes parallel to $(10\bar{1})$. Within both types of dipyramid there are two short U–O bonds with the other U–O approximately equal, mean values 2.44 $[\text{UO}_8]$ and 2.35 Å $[\text{UO}_6(\text{OH})]$.

Introduction. La roubaultite, qui provient de la zone d'oxydation du gisement uranifère de Shinkolobwe, Province du Shaba, Zaïre, avait été décrite originellement comme un uranate de cuivre hydraté de formule $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cesbron, Pierrot & Verbeek, 1970). L'extrême rareté de ce minéral n'avait permis à l'époque qu'une analyse à la microsonde électronique ainsi qu'une analyse thermogravimétrique effectuée seulement sur 4,72 mg: la perte de poids avait alors été attribuée en totalité au départ de molécules d'eau.

La détermination de la structure atomique, effectuée sur le cristal original, a révélé qu'il s'agissait en fait d'un uranyl carbonate hydraté de cuivre de formule $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les deux départs majeurs observés sur le thermogramme (perte totale: 15,04 %) correspondent donc au départ de cinq molécules d'eau puis de deux CO_2 (perte totale: 7,54 + 7,36 = 14,90 %).

Cette modification de formule a été approuvée par la Commission des Nouveaux Minéraux et des noms de minéraux de l'Association Internationale de Minéralogie.

Partie expérimentale. Les paramètres trouvés par Cesbron, Pierrot & Verbeek (1970) étaient: $a = 7,73$, $b = 6,87$, $c = 10,87$ Å; $\alpha = 86,29$, $\beta = 134,12$ et $\gamma = 93,10^\circ$; la matrice de passage aux nouveaux indices est donc

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Les paramètres de maille du cristal, de dimensions $0,050 \times 0,070 \times 0,164$ mm, affinés sur diffractomètre Philips PW 1100 (anticathode au Mo) à partir de 25 réflexions. Angle $\theta \leq 32^\circ$ ($-11 \leq h \leq 11$, $-10 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 11$) avec trois raies de référence ($\bar{3}03$, $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$, $30\bar{3}$) mesurées toutes les heures (sans variation); corrections de Lorentz–polarisation, ainsi que celles dues à l'absorption, faites en suivant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965). Sur 3115 réflexions indépendantes, 2246 retenues ($F_o \geq 22,4$ et $\theta \geq 4,2^\circ$). Méthode de l'atome lourd: la fonction de Patterson tridimensionnelle a placé les atomes U(1), U(2) et Cu; autres atomes positionnés par des synthèses de Fourier successives. Affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température effectué par la méthode des moindres carrés (matrice complète) en minimisant la fonction $\sum w(\Delta F)^2$. Les facteurs de

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$; $\times 10^3$ pour H) et coefficients d'agitation thermique (\AA^2) avec leurs écarts types

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$ ou B
U(1)	0	0	0	0,81 (2)
U(2)	1377 (1)	5179 (1)	1947 (1)	0,70 (2)
Cu	4994 (2)	2604 (2)	4929 (2)	1,1 (1)
C	2305 (17)	284 (18)	3134 (17)	1,0 (4)
O(1)	1884 (16)	-6 (16)	8649 (16)	1,9 (5)
O(2)	3332 (14)	5375 (18)	721 (14)	1,8 (4)
O(3)	-477 (14)	5010 (17)	3241 (14)	1,7 (4)
O(4)	1659 (16)	-1314 (13)	2480 (15)	1,8 (4)
O(5)	30 (15)	3143 (15)	9977 (14)	1,5 (4)
O(6)	1839 (16)	1789 (15)	2406 (16)	2,2 (5)
O(7)	3411 (13)	345 (14)	4409 (13)	1,2 (4)
O(8)	3219 (12)	5412 (14)	4391 (12)	1,1 (4)
O(9)	4075 (15)	2789 (17)	7261 (14)	1,8 (4)
O(10)	4210 (16)	7470 (17)	7476 (14)	1,9 (5)
H(1)	235 (21)	448 (23)	503 (22)	3,3 (32)
H(2)	354 (22)	208 (24)	779 (22)	2,9 (31)
H(3)	481 (22)	333 (24)	812 (22)	1,5 (32)
H(4)	403 (21)	663 (24)	800 (23)	2,2 (32)
H(5)	321 (21)	831 (24)	739 (23)	3,9 (32)

diffusion atomique sont 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) et, pour l'hydrogène, ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965). Avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, $R = 0,073$. Un affinement avec des facteurs thermiques anisotropes conduit à $R = 0,041$. Des sections de série différence utilisant les réflexions avec $\sin\theta/\lambda \leq 0,50 \text{ \AA}^{-1}$ ont permis de déterminer les positions des atomes d'hydrogène. En fin d'affinement, coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène sont affinés. $R_{\text{final}} = 0,041$ pour 2246 réflexions retenues. $wR = 0,049$ ($w = 1$), $S = 51,0$ avec 123 paramètres, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,005$, $\Delta\rho = 0,41-0,49 \text{ e \AA}^{-3}$. Programmes utilisés: pour l'affinement, une modification du Busing, Martin & Levy (1962); pour les calculs de distances et du plan moyen, la série des programmes *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966); pour les dessins, *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Discussion. Le Tableau 1 fournit les coordonnées finales des atomes numérotés selon la Fig. 1.*

La structure est constituée de deux types de chaînes parallèles à $[010]$. Les premières passent par le centre des mailles et sont formées d'octaèdres $[\text{CuO}_2(\text{OH})_2]$

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des distances interatomiques entre oxygènes, des équations de plans moyens et des distances interatomiques et angles impliquant les atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42027: 19 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.

$(\text{H}_2\text{O})_2]$ mettant deux arêtes en commun. Les secondes passent par les arêtes et sont constituées de dipyramides hexagonales $[\text{U}(1)\text{O}_8]$ et de dipyramides pentagonales $[\text{U}(2)\text{O}_6(\text{OH})]$, deux fois plus nombreuses, mettant respectivement en commun quatre et trois arêtes (Fig. 2). Ces chaînes sont reliées aux précédentes, soit directement par les groupements hydroxyles, soit indirectement par l'intermédiaire des groupements carboxyles: le tout forme ainsi des plans parallèles à $(10\bar{1})$ (Fig. 3). Ces plans sont reliés entre eux seulement par des liaisons hydrogène, provenant des molécules d'eau et des ions OH, reliées exclusivement aux atomes d'oxygène des ions uranyles (sommets des dipyramides); d'où l'existence d'un très bon clivage parallèle à ce plan [il s'agit du clivage (100) dans l'ancienne orientation].

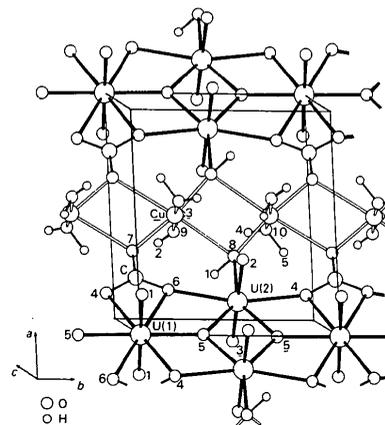


Fig. 1. Numérotation des atomes.

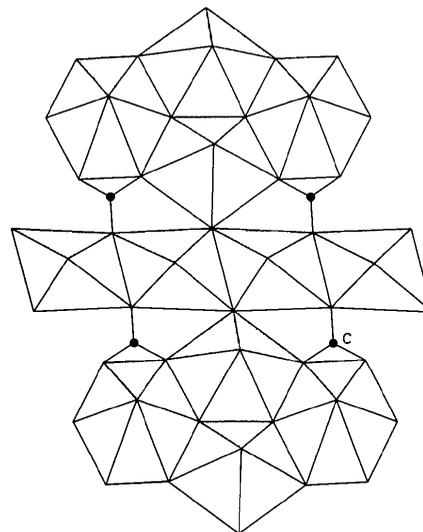


Fig. 2. Enchaînement des dipyramides hexagonales et pentagonales entourant les atomes d'uranium avec les octaèdres entourant les atomes de cuivre et les groupements $(\text{CO}_3)^{2-}$; projection sur le plan (001) avec l'axe b horizontal.

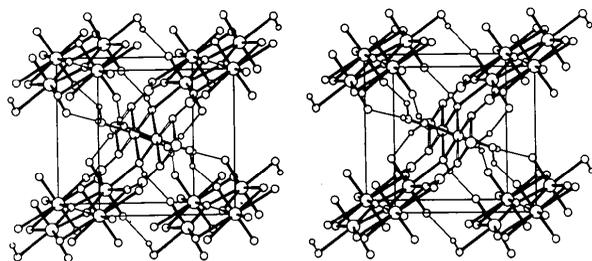


Fig. 3. Représentation stéréoscopique de la roubaultite. Vue suivant b , c étant l'axe horizontal et a l'axe vertical.

Environnement des ions U^{6+} . Il y a huit atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium $U(1)$, formant une dipyramide hexagonale que l'on peut considérer comme étant un polyèdre hexacoordonné de l'ion uranyle UO_2^{2+} (Evans, 1963). Les liaisons uranyles sont les plus courtes avec une distance de 1,82 (1) Å (Tableau 2) tandis que les distances $U-O$ dans le plan de l'hexagone ont une valeur moyenne de 2,44 Å; les distances $O-O$ sont de 2,58 (2) et de 2,15 (1) Å, et ces liaisons forment des angles de 88,1 (5), 90,0 (5) et 90,9 (5)° avec l'axe de l'ion uranyle. Les écarts au plan moyen passant par les six atomes d'oxygène et l'atome de carbone varient de $-0,094$ (12) à $0,069$ (12) Å et les atomes $U(1)$ et $O(8)$ se trouvent sur le même plan.

Par ailleurs, lorsque l'hexagone a des distances $O-O$ très courtes de l'ordre de 2,15 Å et qu'il est plan, cela implique que ces atomes d'oxygène doivent être également liés à des groupes anioniques bidentés hautement polarisés qui les rapprochent très près l'un de l'autre (Evans, 1963). En l'absence de ces groupes, dans le cas de $Ca(UO_2)_2O_2$ par exemple (Zachariasen, 1948), les six atomes d'oxygène sont situés alternativement à $\pm 0,49$ Å par rapport à un plan passant par l'atome d'uranium, avec des distances $O-O$ toutes égales à 2,44 Å. En accord avec cette théorie, un pic resté indéterminé sur la synthèse de Fourier a été interprété comme étant un atome de carbone présent sous la forme de groupement carboxyle: ainsi la formule $Cu_2(UO_2)_3(OH)_{10} \cdot 5H_2O$ initiale (Cesbron *et al.*, 1970) devient maintenant $Cu_2(UO_2)_3 \cdot (CO_3)_2O_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

La configuration en dipyramide hexagonale était déjà connue pour la liebigite $Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 10H_2O$ (Appleman, 1956), ainsi que pour les composés $NaK_3UO_2(CO_3)_3$ (Mazzi & Rinaldi, 1960) et $NaUO_2(O_2CCH_3)_3$ (Zachariasen & Plettinger, 1959). L'atome d'uranium $U(1)$ se trouvant sur un centre d'inversion dans la roubaultite, il n'est entouré que de deux groupements carboxyles alors que, dans les composés cités plus haut, il est entouré de trois groupements carbonates ou carboxyles; il est même entouré de quatre groupements carboxyles dans la rutherfordine UO_2CO_2 (Christ, Clark & Evans, 1955).

Dans la dipyramide pentagonale, les liaisons uranyles sont également les plus courtes avec une distance

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

Environnement des ions U^{6+}			
$2 \times U(1)-O(1)$	1,82 (1)	$U(2)-O(2)$	1,81 (1)
$2 \times U(1)-O(4)$	2,55 (1)	$U(2)-O(3)$	1,78 (1)
$2 \times U(1)-O(5)$	2,18 (1)	$U(2)-O(4)$	2,45 (1)
$2 \times U(1)-O(6)$	2,58 (1)	$U(2)-O(5)$	2,25 (1)
Moyenne	2,44	$U(2)-O(5)$	2,25 (1)
		$U(2)-O(6)$	2,44 (1)
		$U(2)-O(8)$	2,37 (1)
		Moyenne	2,35

Environnement des ions Cu^{2+} et des atomes de carbone			
$Cu-O(7)$	1,96 (1)	$C-O(4)$	1,27 (2)
$Cu-O(7')$	2,52 (1)	$C-O(6)$	1,28 (2)
$Cu-O(8')$	1,95 (1)	$C-O(7)$	1,31 (2)
$Cu-O(8)$	2,50 (1)	Moyenne	1,29
$Cu-O(9)$	1,98 (1)		
$Cu-O(10)$	2,00 (1)		
Moyenne	2,15		

Transformation des coordonnées: (i) $-x, -y, -z$.

moyenne de 1,80 Å, l'angle $O-U-O$ étant égal à 177,2 (5)°. Les distances $U-O$ dans le plan du pentagone ont une valeur moyenne de 2,35 Å et les distances $O-O$ sont de 2,58 (2) et 3,05 (2) Å; ces liaisons forment avec l'axe uranyle des angles qui varient de 86,1 (4) à 92,4 (5)°. Les écarts des atomes d'oxygène au plan moyen ne sont pas significatifs ($\pm 0,02$ Å). Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées pour la demesmaekerite $Pb_2Cu_5(SeO_3)_6 \cdot (UO_2)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ (Ginderow & Cesbron, 1983a) et la derriksite $Cu_4(UO_2)(SeO_3)_2(OH)_6$ (Ginderow & Cesbron, 1983b) bien que l'atome d'uranium y forme une dipyramide tétragonale.

Environnement de l'ion Cu^{2+} et de l'atome de carbone. L'ion Cu^{2+} possède la coordination (4 + 2) et présente un entourage octaédrique pseudo-quadratique [$CuO_2(OH)_2(H_2O)_2$]. Le plan carré est formé par deux molécules d'eau, un groupement hydroxyle et un atome d'oxygène appartenant à un groupe carboxyle, avec des distances $Cu-O$ qui varient de 1,95 (1) à 2,00 (1) Å; les deux autres liaisons sont plus faibles et de l'ordre de 2,51 Å (Tableau 2). Ces liaisons forment un octaèdre très distordu avec des angles $O-Cu-O$ variant de 73,0 (4) à 103,9 (4)°. Une distorsion analogue avait été également observée dans la derriksite et la demesmaekerite citées plus haut.

Les groupements carboxyles sont plans; les distances $C-O$ varient de 1,27 (2) à 1,31 (2) Å et les distances $O-O$ de 2,15 (1) à 2,27 (2) Å, ce qui est tout à fait conforme aux valeurs trouvées par exemple dans l'azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ par Zigan & Schuster (1972).

Liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène (Fig. 3) relie entre elles toutes les couches parallèles au plan (101) avec des distances $O \cdots O$ qui varient de 2,74 (2) à 3,05 (2) Å et des angles $O-H \cdots O$ compris entre 132 (13) et 167 (17)°. Ces angles sont conformes aux valeurs répertoriées par Schuster, Zundel & Sandorfy (1976).

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

Anion	U(1) ⁶⁺	U(2) ⁶⁺	Cu ²⁺	C ⁴⁺	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	Σ
O(1)	1,70					0,18			0,19	2,07
O(2)		1,73						0,19	0,05	1,97
O(3)		1,89			0,14					2,03
O(4)	0,40	0,48		1,38						2,26
O(5)	0,79	2×0,68								2,15
O(6)	0,38	0,49		1,37						2,24
O(7)			0,45	1,24						1,79
			0,10							
O(8)		0,55	0,47		0,86					1,99
			0,11							
O(9)			0,43			0,82	0,81			2,06
O(10)			0,40					0,95	0,81	2,16
										Moyenne 2,07

Enfin, 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 et selon celle de Brown (1976) pour les liaisons hydrogène. La somme des valences électrostatiques afférentes à chaque atome d'oxygène reste voisine de deux à l'intérieur des limites généralement acceptées, la valeur moyenne étant égale à 2,07.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. World List of Crystallographic Computer Programs*, 2^e éd., Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.

APPLEMAN, D. E. (1956). *Geol. Soc. Am. Bull.* **67**, 1666.

BROWN, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.

BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS. Rapport ORNL-TM305*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

CESBRON, F., PIERROT, R. & VERBEEK, T. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 550–554.

CHRIST, C. L., CLARK, J. R. & EVANS, H. T. (1955). *Science*, **121**, n° 3144, 472–473.

EVANS, H. T. (1963). *Science*, **141**, n° 3576, 154–157.

GINDEROW, D. & CESBRON, F. (1983a). *Acta Cryst.* **C39**, 824–827.

GINDEROW, D. & CESBRON, F. (1983b). *Acta Cryst.* **C39**, 1605–1607.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

MAZZI, F. & RINALDI, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1139.

MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

SCHUSTER, P., ZUNDEL, G. & SANDORFY, C. (1976). *The Hydrogen Bond*, p. 406. New York: North-Holland.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.

ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 281–285.

ZACHARIASEN, W. H. & PLETINGER, H. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 526–530.

ZIGAN, F. & SCHUSTER, H. D. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 416–436.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 657–660

Room-Temperature Structure of Ammonium Tetrafluoroferrate(III), NH₄[FeF₄]

BY M. LEBLANC, G. FERREY AND R. DE PAPE

Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques, ERA 609, Faculté des Sciences, 72017 Le Mans CEDEX, France

AND J. TEILLET

Laboratoire Mössbauer, ERA 682, Faculté des Sciences, 72017 Le Mans CEDEX, France

(Received 4 July 1984; accepted 1 January 1985)

Abstract. $M_r = 149.9$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 7.559(4)$, $b = 7.575(4)$, $c = 12.754(8)$ Å, $V = 730(2)$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 2.75$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 4.03$ mm⁻¹, $F(000) = 584$, $R = 0.026$, 444 unique reflections, hydrothermal growth. The room-temperature structure of NH₄FeF₄ was solved after correction of the intensities affected by the twinning of the crystal. It is derived from the TlAlF₄ type ($P4/mmm$): infinite [FeF_{4/2}F₂]_nⁿ⁻ layers of corner-

sharing FeF₆ octahedra are connected by ammonium ions. The distortion from the aristotype is due to correlated ($a_p^- b_p^+ c^-$) tilts of the FeF₆ octahedra.

Introduction. Most of the AMF_4 compounds found in the $AF-MF_3$ systems ($A = K, Rb, Cs, NH_4, Tl$; $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Ga, Sc, In$) crystallize with structures derived from the perovskite layer TlAlF₄ type (Brosset, 1938; Nouet, Pannetier & Fourquet, 1981).