

Levy, 1964). The values so obtained are presented in Table 2 together with the uncorrected values. The differences between the groups did not persist after the correction, but the new values seem somewhat overcorrected. Minimum corrections, based on the individual atomic motions only, gave average S—O distances of 1.440 (4), 1.455 (4), and 1.450 (4) Å for the three groups respectively. Also, this correction cancels the differences, and thus it may be concluded that the short S—O distances in one of the HSO_3^- ions are vibration artefacts.

The three H—S bond lengths are not significantly different according to the significance test of Hamilton (1964). As expected the values refined in this X-ray study are less than that of 1.345 (11) Å found in the neutron diffraction work on CsHSO_3 (Johansson & Lindqvist, 1980). The three H atoms in $\text{K}_5(\text{HSO}_3)_3(\text{S}_2\text{O}_5)$ have O neighbors at distances H(3)—O(22) 2.92 (6), H(4)—O(21) 2.63 (6), and H(5)—O(32) 2.43 (5) Å, with corresponding S—H—O angles of 165 (4), 136 (2), and 136 (3)°. This implies that only very weak or no hydrogen bonding at all exists in the structure.

The authors are indebted to Dr Rita Hazell at the Division of Inorganic Chemistry of Aarhus University, Denmark for performing the calculations on the thermal motion corrections of the distances.

References

BAGGIO, S. (1971). *Acta Cryst.* B27, 517–522.

Acta Cryst. (1983). C39, 822–824

Structure de l'Octasulfure de Pentaindium et de Potassium, $\text{In}_5\text{K}_8\text{S}_8$

PAR D. CARRÉ ET M. P. PARDO

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS (Laboratoire de Chimie Minérale, Laboratoire de Physique), Université René Descartes, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 21 juin 1982, accepté le 3 février 1983)

Abstract. $M_r = 869.7$, monoclinic, $B2/m$, $a = 19.054$ (4), $b = 9.213$ (2), $c = 3.8463$ (4) Å, $\gamma = 103.27$ (2)°, $V = 657.2$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_m = 4.3$, $D_x = 4.4$ Mg m⁻³, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.0$ mm⁻¹, $F(000) = 784$, $T = 293$ K, $R = 0.027$ for 1214 reflexions. The In atoms are in fourfold or sixfold coordination. The K atom is in sixfold prismatic coordination.

Introduction. Un mélange d'oxyde d'indium et de carbonate acide de potassium dans la proportion de

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* 17, 142–146.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORFFE. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* A26, 71–83.
 FOERSTER, F., BROSCHE, A. & NORBERG-SCHULZ, C. (1924). *Z. Phys. Chem.* 110, 435–496.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
 HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*, pp. 74–78. New York: Ronald Press.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 502–510.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol III. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHANSSON, L.-G. & LINDQVIST, O. (1980). 10 *Nordiska Strukturkemistmötet, Program och Abstrakter*, pp. 88–89. Joulukuu: AM-International Oy.
 JOHANSSON, L.-G., LINDQVIST, O. & VANNERBERG N.-G. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2523–2526.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* A30, 580–584.
 LINDQVIST, I. & MÖRTSELL, M. (1957). *Acta Cryst.* 10, 406–409.
 LINDQVIST, O. & LJUNGSTRÖM, E. (1979). *J. Appl. Cryst.* 12, 134.
 LINDQVIST, O. & WENGELIN, F. (1967). *Ark. Kemi*, 28, 179–191.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOLFFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 STRÖMBERG, A., GROPEN, O., WAHLGREN, U. & LINDQVIST, O. (1983). *Inorg. Chem.* To be published.
 Syntex (1973). *XTL Operations Manual*. Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California 95014, USA.
 YAMAGUCHI, T. & LINDQVIST, O. (1982). *Acta Chem. Scand. Ser. A36*, 377–389.

cinq molécules de In_2O_3 pour deux molécules de KHCO_3 est sulfuré à 1073 K par un courant de sulfure d'hydrogène. Les monocristaux ainsi formés se présentent sous la forme de parallépipèdes allongés de couleur jaune.

Partie expérimentale. L'étude a été effectuée sur un monocristal ayant la forme d'une aiguille allongée parallèlement à c , $25 \times 30 \times 100$ µm. Les extinctions systématiques correspondent aux groupes d'espace $B2$, Bm , ou $B2/m$. Le mode de préparation des mono-

cristaux permet d'envisager une formule du type In_5KS_8 .

$2\theta \leq 65^\circ$, diffractomètre automatique quatre cercles Syntex, le rayonnement $K\alpha$ du molybdène (monochromateur de graphite), un balayage sur $\omega - 2\theta$ dans l'intervalle angulaire $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène; 1214 réflexions indépendantes dont les intensités I sont telles que $I > 3\sigma(I)$ ont été conservées, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_i sur la variation des réflexions de référence, par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité σ_i , égale à 0,03, a été déterminé à partir de l'intensité des réflexions d'indice 430 et 311 choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les 50 mesures.

Ces intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Les réflexions hkl telles que $l = 2n$ et de mêmes indices h, k ont des intensités semblables. Il en est de même pour les réflexions telles que $l = 2n + 1$. Tous les atomes se trouvent donc obligatoirement dans les miroirs $z = 0$ et $z = 1/2$ des groupes Bm ou $B2/m$, le groupe $B2$ peut donc être éliminé.

La résolution de la structure est effectuée en deux étapes: localisation des atomes d'indium par les méthodes directes puis recherche de la position des atomes de soufre et de potassium par analyse des densités électroniques tridimensionnelles. Les facteurs de structure normalisés E sont calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 1,28 \text{ \AA}^2$. La distribution statistique de ces facteurs de structure normalisés permet de prévoir la présence d'un centre de symétrie, ce qui nous conduit à choisir le groupe d'espace $B2/m$. Les phases des 152 facteurs de structure ayant les plus fortes valeurs normalisées ($E > 1,57$) sont déterminées avec *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971), basé sur la formule de la tangente de Karle & Hauptman (1956). Deux réflexions choisies pour fixer l'origine et quatre phases symboliques sont utilisées comme point de départ. Parmi les 16 solutions proposées, nous calculons à partir des 152 facteurs de structure sélectionnés précédemment la densité de Fourier correspondant à la solution ayant la meilleure combinaison des différentes 'figures de mérite'. Cette densité électronique fait apparaître dans l'unité asymétrique quatre pics de poids à peu près équivalents et répartis dans les sections $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Une première série d'affinements des positions atomiques effectuée avec *ORFLS* (Busing, 1971), en prenant un facteur d'agitation thermique global, converge à $R = 0,26$ pour les 180 plus fortes réflexions. Une nouvelle série d'affinements suivis de densités électroniques permet de localiser trois atomes de soufre, tandis qu'un des

atomes d'indium précédent ayant son facteur d'agitation thermique anormalement élevé est remplacé par un atome de soufre. R est alors égal à 0,09 pour les 1214 réflexions. Un atome de potassium est alors introduit en position $1/2, 1/2, 0$, $R = 0,06$. Un examen de la série de Fourier des différences fait apparaître, au niveau de l'atome de potassium, de très fortes distorsions permettant de supposer que cet atome n'est pas exactement en position $1/2, 1/2, 0$, mais légèrement décentré dans le plan xOy . Un nouvel affinement, en mettant l'atome de potassium en position statistique $1/2$, au voisinage de la position $1/2, 1/2, 0$, permet de diminuer de façon très significative la valeur de R à 0,04. De même, les anomalies constatées au niveau de la série de Fourier des différences disparaissent totalement. Une dernière série d'affinements portant sur les paramètres de position de tous les atomes et sur leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope aboutit à un facteur R de 0,027 pour l'ensemble des 1214 réflexions.

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique équivalents obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.*

La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à l'axe c .

L'atome d'indium In(1), en position particulière 2(a) sur un centre de symétrie, se trouve exactement au centre d'un octaèdre formé par six atomes de soufre. L'atome d'indium In(2) a également la coordinence six et se trouve approximativement au centre d'un octaèdre légèrement déformé d'atomes de soufre. Ces différents octaèdres s'enchaînent entre eux par mise en commun d'un sommet ou d'une arête pour former des plans perpendiculaires à la direction $[110]$.

L'atome d'indium In(3) a la coordinence quatre et occupe le centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38388: 9 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å^2)

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

	x	y	z	B_{eq}
In(1)	0	0	0	1,10 (4)
In(2)	0,21291 (3)	0,33771 (6)	$\frac{1}{2}$	1,33 (4)
In(3)	0,35509 (3)	0,09180 (7)	0	1,50 (5)
S(1)	0,23760 (9)	0,15244 (19)	0	0,93 (5)
S(2)	0,16485 (10)	0,47649 (20)	0	1,14 (7)
S(3)	0,08563 (9)	0,12522 (20)	$\frac{1}{2}$	0,97 (6)
S(4)	0,43108 (10)	0,21718 (20)	$\frac{1}{2}$	1,11 (7)
K	0,52099 (30)	0,48352 (60)	0	3,13 (11)

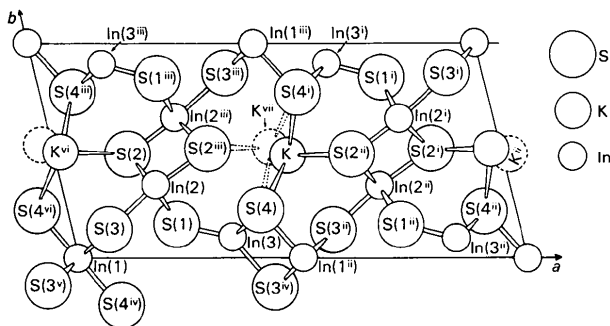


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction [001].
Code des opérations de symétrie: nul x, y, z ; (i) $1-x, 1-y, 1-z$;
(ii) $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}+z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}-z$; (iv) $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}-z$;
(v) $-x, -y, -z$; (vi) $x-\frac{1}{2}, y, z-\frac{1}{2}$; (vii) $1-x, 1-y, -z$.

Les environnements tétraédriques et octaédriques de l'indium correspondent à ce qu'on a l'habitude d'observer dans ce genre de composés.

L'atome de potassium est entouré par huit atomes de soufre. Ces atomes constituent un parallélépipède pratiquement régulier dont le centre se trouve exactement en position particulière 2(d) sur un centre de symétrie. L'atome de potassium, légèrement décentré par rapport à cette position particulière, occupe de façon statistique l'une ou l'autre des deux positions qui

se correspondent par ce centre de symétrie, ces deux sites étant distants de 0,92 Å (Tableau 2). Il en résulte que l'environnement de l'atome de potassium est en fait pratiquement un prisme à base triangulaire. Les distances potassium-soufre entre l'atome de potassium et les six atomes de soufre constituant ce prisme sont de l'ordre de 3,30 Å [3,275 (5) → 3,361 (5) Å] et correspondent aux valeurs habituellement rencontrées dans ce type de liaison. Les deux autres distances correspondant aux deux derniers sommets du parallélépipède sont nettement plus longues (3,77 Å) et proviennent du décentrage de l'atome de potassium par rapport à la position particulière 2(d).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

In(1)—S(3)	2,610 (1) × 2	In(3)—S(1)	2,428 (2)
In(1)—S(3 ^v)	2,610 (1) × 2	In(3)—S(3 ^{iv})	2,515 (2)
In(1)—S(4 ^{iv})	2,633 (2)	In(3)—S(4)	2,522 (1) × 2
In(1)—S(4 ^{vi})	2,633 (2)	K—K ^{vii}	0,918 (12)
In(2)—S(1)	2,684 (1) × 2	K—S(2 ⁱⁱ)	3,361 (5) × 2
In(2)—S(2)	2,590 (1) × 2	K—S(4)	3,275 (5) × 2
In(2)—S(2 ⁱⁱⁱ)	2,554 (2)	K—S(4 ⁱ)	3,314 (5) × 2
In(2)—S(3)	2,749 (2)	K—S(2 ⁱⁱⁱ)	3,776 (6) × 2

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* 9, 635–651.

Acta Cryst. (1983). C39, 824–827

Structure de la Demesmaekerite, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_6(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

(Reçu le 26 avril 1982, accepté le 8 mars 1983)

Abstract. $M_r = 2172$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.955 (5)$, $b = 10.039 (4)$, $c = 5.639 (2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.78 (4)$, $\beta = 100.36 (4)$, $\gamma = 91.34 (4)^\circ$, $Z = 1$, $V = 666 \text{ \AA}^3$, $D_x = 5.42 (5)$, $D_m = 5.28 (4) \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 36.57 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1217$, $T = 295 \text{ K}$. The final R value is 0.060 for 3329 observed reflexions. The crystal structure consists of layers of $[\text{Cu}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6]$ octahedra parallel to (010) and linked to each other by oblique chains which are formed by oxygen bridges linking uranyl and selenium ions.

Introduction. La demesmaekerite $\text{Pb}_2\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_6(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uranyl-sélénite hydraté de cuivre

et de plomb, a été découverte dans la partie inférieure de la zone d'oxydation du gisement cuprifère de Musonoi, près de Kolwezi, province du Shaba, Zaïre (Cesbron, Bachet & Oosterbosch, 1965). Elle y était accompagnée par d'autres uranyl-sélénites de cuivre et de baryum, l'association U—Se étant rencontrée pour la première fois dans un minéral. Cette structure est également la première concernant un uranyl-sélénite.

Partie expérimentale. Cristal $0,08 \times 0,09 \times 0,08 \text{ mm}$, diffractomètre Philips PW 1100 équipé d'un tube à anticathode de molybdène, $\theta_{\text{max}} < 30^\circ$, facteurs de Lorentz et de polarisation; 4267 réflexions indépen-