

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 ^v)	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-

dantes, 3329 réflexions retenues (nous avons retiré les réflexions ayant $F_o < 23$ et 45 réflexions mesurées à des angles $\theta < 5,7^\circ$). La fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser un atome d'uranium fixé à l'origine, le second atome d'uranium et les deux atomes de plomb de la maille. Les autres atomes ont été fixés par des synthèses de Fourier successives. Moindres carrés [matrice complète, fonction minimisée $\sum w(\Delta F)^2$] dans le système triclinique $P\bar{1}$, avec un atome de cuivre en position spéciale sur un centre d'inversion en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Les facteurs de 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). Avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, $R = 0,115$. La correction d'absorption utilisée est celle de Robert, Tézé Hervé & Jeannin (1980). Un dernier affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à $R = 0,060$, $R_w = 0,074$ avec $w = 1$.

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

La structure est composée d'octaédres $[Cu(O,OH,H_2O)_6]$, de pyramides trigonales $[SeO_3]$, de bipyramides pentagonales $[UO_7]$ et de polyèdres nonacoordonnés $[Pb(O,OH,H_2O)_9]$.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des distances interatomiques entre oxygènes et de l'équation du plan moyen ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38464: 25 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 ($\times 10^4$), B équivalents et écarts types

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

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
U	7474,3 (3)	9163 (1)	7608 (1)	0,64 (3)
Pb	1946 (1)	6890 (1)	3282 (1)	1,13 (3)
Se(1)	5121 (1)	1688 (2)	7260 (4)	1,1 (1)
Se(2)	2214 (2)	3749 (2)	5940 (4)	0,9 (1)
Se(3)	9539 (1)	1108 (2)	2123 (4)	0,7 (1)
Cu(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,9 (1)
Cu(2)	3850 (2)	5767 (3)	9350 (5)	1,1 (1)
Cu(3)	9537 (2)	4432 (2)	2080 (5)	0,9 (1)
O(1)	3019 (16)	1365 (17)	9843 (36)	2,2 (7)
O(2)	1974 (15)	302 (18)	4933 (30)	1,9 (6)
O(3)	8381 (11)	1161 (13)	9822 (29)	1,0 (5)
O(4)	6312 (13)	986 (15)	6580 (34)	1,6 (6)
O(5)	5738 (13)	8285 (16)	5454 (35)	1,8 (6)
O(6)	7771 (12)	6924 (14)	6789 (31)	1,3 (5)
O(7)	9372 (11)	8646 (14)	9488 (29)	1,0 (5)
O(8)	4439 (13)	6702 (17)	2607 (31)	1,7 (6)
O(9)	3326 (12)	4828 (16)	6133 (31)	1,5 (6)
O(10)	1134 (11)	4851 (13)	5178 (27)	0,9 (5)
O(11)	565 (11)	7391 (14)	6598 (28)	1,0 (5)
O(H1)	5251 (11)	5931 (14)	8038 (28)	1,0 (5)
O(H2)	7619 (11)	4587 (15)	9689 (28)	1,1 (5)
O(H3)	63 (11)	6171 (14)	965 (27)	1,0 (5)
O(W)	3403 (15)	7971 (20)	7985 (37)	2,5 (7)

Les octaédres de cuivre forment des couches parallèles au plan (010) qui sont reliées entre elles par l'intermédiaire des ions U, Se et Pb (Fig. 1). Ces couches peuvent être décomposées en deux types de chaînes (Fig. 2):

—chaînes formées de tous les octaédres autour de Cu(3), chacun étant relié au suivant par une arête.

—chaînes plus complexes formées par les octaédres autour des deux autres atomes de cuivre, la succession étant $[Cu(2)-Cu(2)]-Cu(1)-[Cu(2)-Cu(2)]-Cu(1)\dots$. Tous ces octaédres sont reliés entre-eux par des arêtes; Cu(1) étant sur un centre d'inversion, il partage quatre arêtes avec ses voisins. Les deux chaînes se développent parallèlement à l'axe c et elles sont reliées entre-elles par des sommets: les atomes d'oxygène

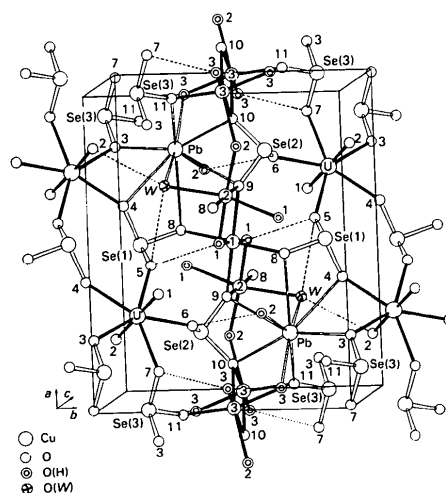


Fig. 1. Numérotation des atomes et représentation des liaisons hydrogène par des traits interrompus.

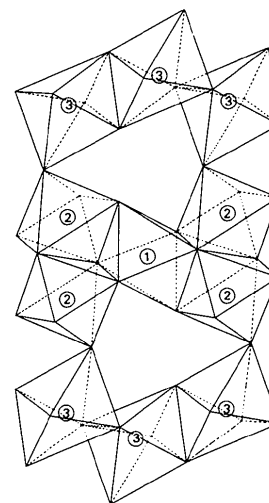


Fig. 2. Enchaînement des octaédres environnant les atomes de cuivre représentés par des cercles. Vue suivant b, c étant l'axe horizontal et a l'axe vertical.

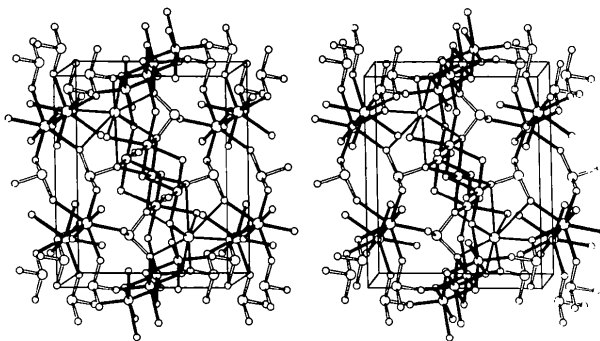


Fig. 3. Représentation stéréoscopique de la demesmaekerite. Vue suivant *c*, *b* étant l'axe horizontal et *a* l'axe vertical.

O(H2). Cette structure en couche explique probablement l'aplatissement de nombreux cristaux suivant le plan (010), cependant l'absence de clivage net suivant cette direction s'explique par les nombreuses liaisons existant entre ces couches. En effet, à mi-distance entre les couches d'octaédres de cuivre, se trouvent les ions uranyles reliés, par l'intermédiaire de cinq atomes d'oxygène, à cinq atomes de sélénium. Deux des trois atomes de sélénium sont liés à deux atomes d'oxygène associés à l'atome de plomb et à l'atome d'uranium respectivement, le troisième oxygène étant lié à un atome de plomb et de cuivre: ces atomes de sélénium, en alternance avec les ions uranyles, forment des chaînes obliques par rapport à la maille et orientées selon la direction de l'axe *a* (Fig. 3). Le troisième atome de sélénium est relié par l'intermédiaire des atomes d'oxygène à un atome d'uranium et deux atomes de cuivre.

Environnement des ions U^{6+}

Il y a sept atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium formant une bipyramide pentagonale que l'on peut considérer comme étant un polyèdre pentacoordonné de l'ion uranyle UO_2^{2+} (Evans, 1963). Les liaisons uranyles sont les plus courtes avec des distances moyennes respectives de 1,73 et 1,76 Å (Tableau 2), l'angle O—U—O étant égal à 178° , ces valeurs se trouvent dans les limites acceptables. Les distances U—O dans le plan du pentagone ont une valeur moyenne de 2,38 Å; les écarts à leur plan moyen U—O(3) à O(7) sont significatifs, ils varient de 0,02 à 0,21 Å.

La configuration en bipyramide pentagonale est classique dans de nombreux minéraux d'uranium: la famille de la becquerelite $CaO \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O$, la famille des uranyl-vanadates avec la carnotite $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$ (Appleman & Evans, 1965) et la curienite $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (Borène & Cesbron, 1971), la moctezumite $Pb_2(UO_2)(TeO_3)_3$ (Brandstätter, 1981) en sont des exemples. Elle est cependant loin d'être générale et d'autres polyèdres sont connus comme $[UO_8]$ ou $[UO_6]$ (famille des uranyl-phosphates et uranyl-arséniates).

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

Environnement des ions U^{6+}		Environnement des ions Pb^{2+}	
U—O(1)	1,73 (2)	Pb—O(3)	2,61 (1)
U—O(2)	1,76 (2)	Pb—O(4)	2,94 (2)
U—O(3)	2,49 (1)	Pb—O(W)	3,09 (2)
U—O(4)	2,33 (2)	Pb—O(8)	3,08 (2)
U—O(5)	2,36 (2)	Pb—O(H2)	2,38 (2)
U—O(6)	2,34 (1)	Pb—O(9)	2,96 (2)
U—O(7)	2,39 (1)	Pb—O(10)	2,56 (1)
Moyenne	2,38	Pb—O(H3)	2,48 (1)
		Pb—O(11)	2,76 (1)
		Moyenne	2,76

Environnement des ions Se^{4+}

Se(1)—O(4)	1,71 (2)	Se(2)—O(10)	1,71 (1)	Se(3)—O(3)	1,72 (2)
Se(1)—O(5)	1,68 (2)	Se(2)—O(9)	1,68 (2)	Se(3)—O(11)	1,69 (1)
Se(1)—O(8)	1,69 (2)	Se(2)—O(6)	1,69 (2)	Se(3)—O(7)	1,73 (1)
Moyenne	1,69	Moyenne	1,69	Moyenne	1,71

Environnement des ions Cu^{2+}

2 Cu(1)—O(8)	2,21 (2)	Cu(2)—O(9)	2,04 (2)	Cu(3)—O(10)	2,38 (1)
2 Cu(1)—O(9)	2,21 (1)	Cu(2)—O(H1)	1,95 (1)	Cu(3)—O(H3)	1,98 (1)
2 Cu(1)—O(H1)	1,93 (2)	Cu(2)—O(W)	2,38 (2)	Cu(3)—O(H2)	2,45 (1)
		Cu(2)—O(8)	2,07 (2)	Cu(3)—O(10')	2,00 (1)
		Cu(2)—O(H1')	2,39 (1)	Cu(3)—O(11)	1,98 (1)
		Cu(2)—O(H2)	1,95 (1)	Cu(3)—O(H3')	1,97 (2)
Moyenne	2,12	Moyenne	2,13	Moyenne	2,13

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

Environnement des ions Pb^{2+}

L'atome de plomb est lié à neuf atomes d'oxygène. La liaison Pb—O est comprise entre 2,38 et 3,09 Å avec une moyenne de 2,76 Å. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans $Pb_2(UO_2)(TeO_3)_3$ déjà cité mais dont les deux atomes de plomb sont liés respectivement à huit et sept atomes d'oxygène.

Environnement des ions Se^{4+}

Le groupement $[SeO_3]$ forme une pyramide trigonale avec l'atome de sélénium au sommet de la pyramide. Les distances Se—O varient de 1,68 (2) à 1,73 (1) Å, avec des distances moyennes comprises entre 1,69 et 1,71 Å, nous pouvons les considérer en accord avec les distances des 1,72 (5) et 1,78 (5) Å trouvées dans la chalcomérite $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ (Gottow, 1958). Quant aux angles O—Se—O, ils varient de $98,6$ à $103,5^\circ$, ce qui est en accord avec l'angle de $99,3^\circ$ trouvé dans le composé cité ci-dessus.

Environnement des ions Cu^{2+}

L'octaèdre $[CuO_4(OH)_2]$ autour de Cu(1), placé sur un centre de symétrie, montre une distorsion de Jahn—Teller habituelle dans cette condition. Dans le plan carré, les distances Cu—O(H1) de 1,93 Å sont nettement plus courtes que les distances Cu—O(8) de 2,21 Å; les angles O—Cu—O varient de $76,9$ à $88,4^\circ$. Les deux autres ions de cuivre indépendants sont entourés d'octaédres très distordus; les angles O—Cu—O varient de $74,6$ à $104,5^\circ$ pour l'octaèdre $[CuO_2(OH)_3H_2O]$ autour de Cu(2) et de $75,7$ à $113,6$ pour l'octaèdre $[CuO_3(OH)_3]$ autour de Cu(3). La liaison moyenne Cu—O est comprise entre 2,12 et

2,13 Å. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles trouvées dans la bayldonite $(\text{Cu,Zn})_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Ghose & Wan, 1979) bien que les octaèdres y soient moins distordus car les angles varient entre 82 et 98°.

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 résumées dans le Tableau 3 et représentées sur la Fig. 1. L'angle entre les liaisons hydrogène venant de la molécule d'eau O(W) a une valeur égale à 96,9°.

Dans le Tableau 4 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 accepteurs $\text{H}\cdots\text{O}$, une valeur égale à $\frac{1}{6}$. La somme des valences électrostatiques afférentes à chaque atome d'oxygène reste voisine de deux à l'intérieur des limites généralement acceptées, la valeur moyenne étant égale à 1,99.

Tableau 3. Liaisons hydrogène (Å) et angles (°) avec leurs écarts types

O(H1)—O(5)	2,88 (2)		
O(H2)—O(6)	2,88 (2)		
O(H3)—O(7)	2,72 (2)		
O(W)—O(2)	3,23 (3)	O(2)—O(W)—O(5)	96,9
O(W)—O(5)	3,36 (3)*		

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

Acta Cryst. (1983). **C39**, 827–829

Redetermination of the Structure of Tetrasulphurtetranitrogen Dioxide,* $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$

BY PETER G. JONES, WALTRAUD PINKERT AND GEORGE M. SHEDRICK

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany

(Received 18 January 1983; accepted 6 April 1983)

Abstract. $M_r = 216.28$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.359$ (4), $b = 8.100$ (2), $c = 8.687$ (3) Å, $\beta = 113.81$ (2)°, $U = 666.9$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.15$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 13$ cm⁻¹, $F(000) = 432$, $T = 298$ K. Final $R = 0.063$ for 2090 unique observed reflections. The molecular structure is qualitatively identical to that reported briefly by Roesky [*Z. Naturforsch. Teil B* (1976). **31**, 680–683], but the

* Alternative name: 1 λ^4 ,3,5 λ^4 ,7-tetrathia-2,4,6,8-tetraaza-1,4,5,8-cyclooctatetraene 3,3-dioxide.

Tableau 4. Valeurs des liaisons électrostatiques et de leurs sommes autour des anions

H(d) = liaison hydrogène donneur; H(a) = liaison hydrogène accepteur.

Anions	U ⁶⁺	Pb ²⁺	Se ⁴⁺	Cu ²⁺	H(d)	H(a)	Σ
O(1)	2,11						2,11
O(2)	1,96					$\frac{1}{6}$	2,13
O(3)	0,44	0,26	1,19				1,89
O(4)	0,59	0,14	1,22				1,95
O(5)	0,56		1,31			$2 \times \frac{1}{6}$	2,20
O(6)	0,58		1,28			$\frac{1}{6}$	2,03
O(7)	0,53		1,16			$\frac{1}{6}$	1,86
O(8)			1,28	0,22+0,33			1,93
O(9)			1,31	0,22+0,36			2,02
O(10)			1,22	0,14+0,40			2,05
O(11)			1,28	0,43			1,90
O(H1)				0,50+0,47+0,14			1,94
O(H2)				0,47+0,12			1,85
O(H3)				0,43+0,44			2,05
O(W)				0,14		$2 \times \frac{5}{6}$	1,91

Références

- APPLEMAN, D. E. & EVANS, H. T. (1965). *Am. Mineral.* **50**, 825–842.
 BORÈNE, J. & CESBRON, F. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 8–14.
 BRANDSTÄTTER, F. (1981). *Z. Kristallogr.* **155**, 193–200.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 CESBRON, F., BACHET, B. & OOSTERBOSCH, R. (1965). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **88**, 422–425.
 EVANS, H. T. (1963). *Science*, **141**, n° 3576, 154–157.
 GHOSE, S. & WAN, C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 819–823.
 GOTTOW, G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 377–383.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 ROBERT, F., TÉZÉ, A., HERVÉ, G. & JEANNIN, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 11–15.
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.

previously assigned space group *Abm2* is probably incorrect due to twinning, resulting in an imprecise determination.

Introduction. The structure of $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ has been referred to briefly in the literature (Roesky, 1976; Roesky, Grosse Böwing, Rayment & Shearer, 1975); the space group was given as *Abm2*, and 'imperfections in the crystals' were mentioned. It therefore seemed worthwhile to redetermine the structure with a view to obtaining more accurate results.