

spective definitions. In the Fourier analysis, the lattice strain is a function of the distance  $L$  in the crystal. The Fourier analysis strain listed in Table 1 represents the root-mean-squared strain averaged over the dimension of the effective particle size, a value independent of  $L$ . The variance strain, also independent of  $L$ , is observed to have the magnitude of the Fourier analysis strain at  $L \rightarrow 0$ , and would be consistently larger than the average Fourier-analysis strain. The integral-breadth strain has been shown (Wagner & Aqua, 1964) to be approximately 25% larger than the Fourier analysis root-mean-squared strain as averaged over the particle size dimension.

Another measure of the lattice strain may be obtained from the variation of the variance with the range. The value of the range  $\Delta 2\theta$  over which the peak profile is defined is critical. As Langford & Wilson (1963) have demonstrated, the variance of the peak is properly chosen when the ratio  $W(2\theta)/\Delta(2\theta)$  is a constant. To ascertain whether the range used for the Fourier analysis and integral breadth also satisfied the requirements for the variance analysis, the dependence of the variance as the range was investigated. One example is shown in Fig. 4 for the 111 reflexion. One notes that points  $A$  and  $B$ , the values used for the particle size and strain determination, are certainly in the region of constant slope. Using the difference in the intercept values of  $W_0$  for deformed and annealed powders, one can compute the root-mean-square strain (see Langford & Wilson, 1963) using the following equation:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(W_0)^{\frac{1}{2}} \cot \theta. \quad (7)$$

For the (111) reflexion the strain  $\bar{\varepsilon} = 1.4 \times 10^{-3}$ , a value that agrees with those computed by the other methods.

In summary, one sees that when the proper angular range is chosen the variance, Fourier analysis and in-

tegral breadth will each yield values of particle size and strains that are mutually consistent.

The author is grateful to Prof. C. N. J. Wagner for his most helpful discussions during the experimental phase of this work completed at Yale University.

#### References

- AQUA, E. N. (1964). In *Computers in Metallurgical Engineering*. Ed. Pehlke, R. p. 27. Cleveland: ASM Symposium Series.
- HALDER, N. C. & MITRA, G. B. (1963). *Proc. Roy. Soc. A* **82**, 557.
- KEATING, D. T. (1959). *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 725.
- LANGFORD, J. I. & WILSON, A. J. C. (1963). In *Crystallography and Crystal Perfection*. Ed. Ramachandran, G. N. p. 207. London: Academic Press.
- MCKEEHAN, M. & WARREN, B. E. (1953). *J. Appl. Phys.* **24**, 561.
- MITRA, G. B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 765.
- RACHINGER, W. A. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 254.
- RAO, P. R. & ANANTHARAMAN, T. R. (1963). *Z. Metallk.* **54**, 658.
- STOKES, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. Lond. B*, **61**, 382.
- WAGNER, C. N. J. & AQUA, E. N. (1964). *Advanc. X-Ray Anal.* **7**, 47.
- WARREN, B. E. (1959). *Progr. Metal. Phys.* **8**, 147.
- WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595.
- WILLIAMSON, G. K. & HALL, W. H. (1953). *Acta Metallurg.* **1**, 22.
- WILSON, A. J. C. (1962a). *Nature, Lond.* **193**, 568.
- WILSON, A. J. C. (1962b). *Proc. Phys. Soc.* **80**, 286.
- WILSON, A. J. C. (1962c). *Proc. Phys. Soc.* **80**, 303.
- WILSON, A. J. C. (1963a). *Proc. Phys. Soc.* **81**, 41.
- WILSON, A. J. C. (1963b). *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry*. Eindhoven: Phillips.
- WILSON, A. J. C. (1964). In *Advanced Methods of Crystallography*, Ed. Ramachandran, G. N. p. 221. London: Academic Press.

*Acta Cryst.* (1966). **20**, 563

### Structure Cristalline Précise du Sélénite de Magnésium à Six Molécules d'Eau

PAR RAYMOND WEISS, JEAN-PAUL WENDLING ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Chimie Structurale, Institut de Chimie, 2 rue Goethe, Strasbourg 67, France

(Reçu le 5 juillet 1965)

The crystal structure of magnesium selenite hexahydrate,  $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , has been determined and refined, with the use of three-dimensional  $F_0$  and  $(F_0 - F_c)$  Fourier and least-squares methods. The space group is  $R3$ . The dimensions of the hexagonal unit-cell are:  $a = b = 8.944 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.936 \text{ \AA}$ . The structure is built from octahedral  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and pyramidal  $[\text{SeO}_3]^{2-}$  ions; the distance Se-O is  $1.69 \text{ \AA}$  and the interbond angle O-Se-O is  $100^\circ 41'$ .

#### Introduction

En 1950 est parue une étude cristallographique sur le sélénite de magnésium à six molécules d'eau montrant que ce composé était vraisemblablement isotype du sul-

fite de nickel à six molécules d'eau (Cavalca & Ferrari, 1950). Afin de compléter ces travaux et d'obtenir des données précises sur l'ion sélénite, la détermination de la structure cristalline de  $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été entreprise.



Tableau 2 (suite)

h k l	F <sub>obs.</sub>	F <sub>calc.</sub>	°degrés	h k l	F <sub>obs.</sub>	F <sub>calc.</sub>	°degrés
5 3 2	47,4	45,9	11°01'	8 2 3	14,4	18,3	206°03'
3 4 2	115,8	130,4	12°37'	0 3 3	36,7	32,0	- 76°50'
0 4 2	63,7	56,6	7°20'	3 3 3	13,7	17,7	243°11'
3 4 2	96,3	95,1	2°39'	6 3 3	21,4	21,0	218°56'
6 4 2	37,7	32,1	23°18'	2 4 3	54,0	53,0	- 28°59'
2 5 2	80,4	77,1	7°11'	1 4 3	49,8	54,1	195°41'
1 5 2	73,2	71,1	6°56'	4 4 3	13,6	14,7	234°51'
4 5 2	50,5	45,4	15°53'	4 5 3	51,6	60,0	194°43'
4 6 2	61,5	61,0	4°11'	1 5 3	49,1	47,0	218°18'
1 6 2	60,1	60,1	23°32'	2 5 3	25,2	28,2	182°46'
2 6 2	38,2	36,8	8°35'	5 5 3	42,4	36,5	208°44'
5 7 2	66,1	64,1	6°18'	3 6 3	31,7	33,0	202°23'
3 7 2	43,4	37,5	22°30'	0 6 3	58,1	59,1	146°38'
0 7 2	52,9	50,2	20°46'	3 6 3	27,8	28,7	215°43'
3 7 2	28,8	24,2	18°46'	5 7 3	29,2	34,9	183°22'
5 8 2	41,9	45,2	3°37'	2 7 3	44,8	45,0	221°32'
2 8 2	70,3	64,9	21°23'	1 7 3	20,8	22,7	212°17'
1 8 2	19,0	16,5	16°04'	7 8 3	15,4	20,2	228°55'
7 9 2	64,9	54,4	13°56'	4 8 3	29,4	33,3	214°03'
4 9 2	37,2	32,5	16°57'	1 8 3	18,6	22,6	234°57'
1 9 2	52,2	42,4	9°44'	2 8 3	13,3	16,5	234°13'
5 10 2	30,9	25,7	11°38'	5 9 3	11,0	16,6	226°56'
3 10 2	49,5	38,4	10°33'	3 9 3	20,3	23,5	228°03'
3 0 3	72,2	65,4	237°12'	0 9 3	13,1	15,9	222°59'
6 0 3	47,1	49,1	146°27'	5 10 3	17,8	18,9	223°08'
9 0 3	26,0	26,9	217°34'	3 10 3	25,3	23,4	213°13'
1 1 3	94,4	85,8	199°26'	2 10 3	8,7	13,3	202°10'
4 1 3	76,0	75,4	213°09'	1 0 4	38,2	29,2	16°22'
7 1 3	20,9	23,7	227°40'	4 0 4	70,8	67,4	31°15'
1 2 3	23,1	27,8	230°41'	7 0 4	40,1	36,8	30°02'
2 2 3	79,1	73,4	222°27'	2 1 4	138,6	145,4	19°22'
5 2 3	18,5	18,8	244°28'	5 1 4	29,3	34,9	56°17'

Les coordonnées atomiques se sont stabilisées après 8 cycles d'affinement successifs.

Les valeurs trouvées pour les facteurs d'agitation thermique à l'issue de cet affinement tridimensionnel ont été vérifiées et précisées à l'aide de sections de la fonction différence au niveau de chaque type d'atome.

En tenant compte de toutes les réflexions enregistrées, la valeur finale du facteur *R* est égale à 0,096.

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique ainsi que les déviations standard moyennes calculées à l'aide des relations de Cruickshank.

Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure observés *F<sub>o</sub>* et calculés *F<sub>c</sub>* ainsi que les phases calculées  $\alpha_{hkl}$ .

Description de la structure

La Fig.1 représente la succession de deux motifs élémentaires [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> et [SeO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> sur l'axe ternaire avec les distances interatomiques et les angles de valence. Le magnésium est situé en position particulière (*a*) du groupe R<sub>3</sub>; il est entouré octaédriquement par les six molécules d'eau. Sur l'axe ternaire et au-dessus de cet octaèdre le sélénium forme avec les atomes d'oxygène une pyramide triangulaire.

Les Tableaux 3 et 4 donnent les principales distances interatomiques et les angles de valence.

L'ion sélénite est pyramidal; la valeur trouvée pour la distance Se-O est de 1,69 Å et pour l'angle O-Se-O de 100°41'. Les distances O-(H<sub>2</sub>O)<sub>II</sub>=2,70 Å, O-(H<sub>2</sub>O)<sub>I</sub>=2,67 Å et O-(H<sub>2</sub>O)<sub>II</sub>=2,72 Å sont caractéristiques de liaisons hydrogène. Sur la Fig.2, représentant une projection de la structure suivant [001], deux

h k l	F <sub>obs.</sub>	F <sub>calc.</sub>	°degrés	h k l	F <sub>obs.</sub>	F <sub>calc.</sub>	°degrés
8 1 4	40,8	35,5	22°30'	6 1 5	24,2	32,5	256°04'
0 2 4	81,9	85,7	24°35'	1 2 5	38,4	43,7	- 68°03'
2 2 4	95,1	89,3	21°34'	4 2 5	43,5	42,8	227°15'
6 2 4	43,5	42,7	37°45'	1 3 5	71,1	66,2	235°47'
2 3 4	98,3	96,8	2°11'	2 3 5	20,7	26,7	246°35'
1 3 4	82,8	87,3	25°57'	5 3 5	28,0	27,9	241°20'
4 3 4	48,3	50,7	30°30'	3 4 5	63,1	59,7	219°38'
7 3 4	30,3	27,7	20°51'	0 4 5	51,3	46,3	244°43'
1 4 4	66,4	66,1	50°41'	3 4 5	30,1	36,5	212°56'
5 4 4	29,2	35,2	37°13'	2 5 5	25,3	41,4	243°33'
2 4 4	47,8	47,0	8°11'	1 5 5	28,6	31,8	221°24'
3 5 4	67,8	65,9	25°52'	4 5 5	14,2	16,9	254°56'
0 5 4	18,7	25,1	128°47'	1 6 5	41,1	44,3	224°03'
3 5 4	46,1	44,7	16°11'	2 6 5	13,2	16,0	261°48'
5 6 4	25,3	27,0	15°46'	5 7 5	25,2	25,0	225°61'
2 6 4	64,7	62,8	26°46'	3 7 5	18,2	20,3	269°10'
1 6 4	37,7	37,7	20°04'	0 7 5	24,1	29,3	230°01'
4 6 4	30,5	29,5	31°46'	5 8 5	17,6	15,0	246°57'
7 7 4	63,3	62,2	16°51'	3 8 5	38,7	37,0	216°49'
1 7 4	46,9	43,0	22°44'	5 0 6	47,9	54,3	33°53'
2 7 4	44,6	37,4	25°15'	0 0 6	34,0	39,0	34°47'
5 8 4	45,0	41,6	15°36'	1 1 6	31,0	75,6	26°23'
3 8 4	53,5	55,1	21°44'	4 1 6	59,9	61,2	32°46'
0 9 4	34,2	37,5	34°25'	1 2 6	50,5	45,8	57°59'
3 9 4	41,2	38,2	25°44'	2 2 6	20,7	23,2	26°58'
5 9 4	28,0	28,6	37°28'	0 3 6	65,7	63,8	56°20'
2 9 4	41,9	39,4	16°41'	3 3 6	23,9	26,0	50°27'
7 10 4	29,5	30,2	30°57'	2 4 6	40,4	45,2	86°23'
4 10 4	19,3	21,4	41°45'	1 4 6	44,9	47,3	38°21'
2 0 5	51,0	48,7	231°46'	4 5 6	38,6	43,5	34°26'
5 0 5	44,7	46,3	215°34'	3 6 6	46,9	45,3	37°22'
0 1 5	47,5	44,2	217°49'	1 5 6	54,0	55,7	43°21'
3 1 5	37,0	39,3	239°54'	0 6 6	36,5	41,1	28°56'

Tableau 3. Distances interatomiques et déviations standard

Distances		$\sigma$
Mg —(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub>	2,08 Å	0,010 Å
Mg —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub>	2,06	0,010
Mg —O	4,18	0,010
Se —O	1,69	0,010
O —O	2,61	0,012
O —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub>	2,70	0,012
O —(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub>	2,67	0,012
O —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub>	2,72	0,012
(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub>	2,97	0,012
(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub>	2,85	0,012
(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub>	2,97	0,012
(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub>	4,14	0,012
(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub>	2,86	0,012
(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub>	3,76	0-012

Tableau 4. Angles de valence

Angles		$\sigma$
O —Se —O	100°41'	30'
(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub> —Mg —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub>	87 46	30
(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub> —Mg —(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub>	90 49	30
Mg —Mg —Mg	82 46	30
(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>II</sub> —(H <sub>2</sub> O) <sub>I</sub>	60 28	30

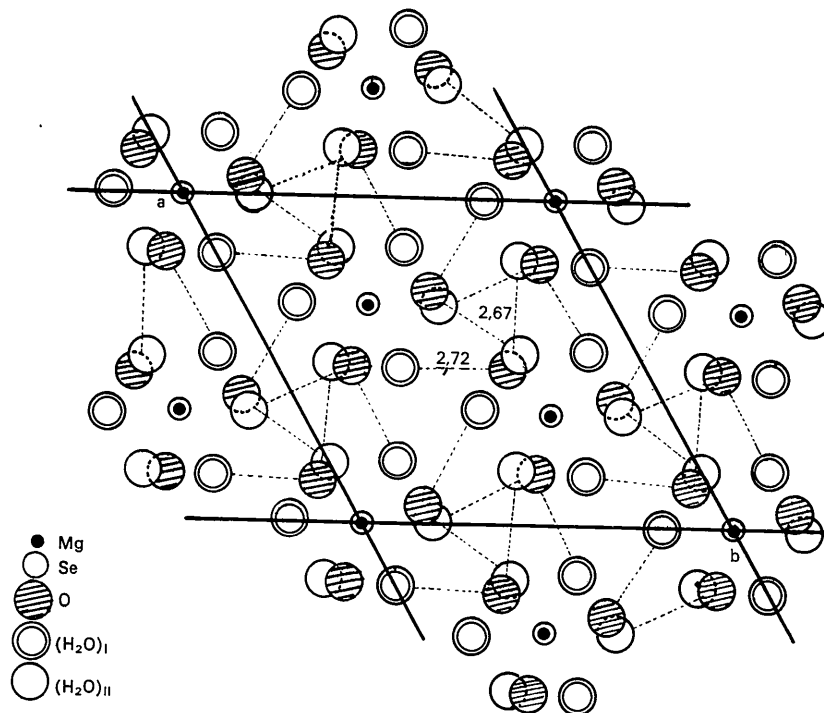


Fig. 2. Projection de la structure suivant [001].

de ces liaisons hydrogène sont représentées par des traits en pointillé; la troisième est visible sur la Fig. 1.

Nous remercions Monsieur le Professeur Lacroute, Directeur du Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Strasbourg, d'avoir mis à notre disposition l'ordinateur Bull  $\Gamma$  ET et Monsieur R. Strosser pour l'aide apportée dans la réalisation des programmes.

#### Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 511.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*.  
 FERRARI, A. & CAVALCA, L. (1950). *Gazz. chim. Ital.* **80**, 151.  
 WEISS, R., GRANDJEAN, D. & WENDLING, J. P. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 3152.

*Acta Cryst.* (1966). **20**, 566

## Crystalline Phases in the System In–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

BY W. J. DUFFIN AND J. H. C. HOGG

*Department of Physics, The University, Hull, England*

(Received 22 July 1965)

Phases existing at room temperature in the In–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system are established as InS and In<sub>6</sub>S<sub>7</sub> and their properties related to previous work. Crystallographic data are presented and InS is confirmed as orthorhombic with  $a=3.944$ ,  $b=4.447$ ,  $c=10.648$  Å, space group  $Pm\bar{m}n$ ,  $Z=4$ . In<sub>6</sub>S<sub>7</sub> is found to be monoclinic with  $a=9.090$ ,  $b=3.887$ ,  $c=17.705$  Å,  $\beta=108.20^\circ$ , space group  $P2_1/m$ ,  $Z=2$ . Evidence for the existence of crystalline In<sub>2</sub>S is also examined.

### Introduction

While the structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> have been well established by Hahn & Klingler (1949) and by Steigmann, Sutherland & Goodyear (1965), considerable confusion exists over the other crystalline phases in the

In–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system which are stable at room temperature. In a detailed investigation of the phase diagram, Stubbs, Schufle, Thompson & Duncan (1952) reported the existence of InS and, with some uncertainty in composition, In<sub>5</sub>S<sub>6</sub>: no other phases were found, apart from In<sub>3</sub>S<sub>4</sub> which is stable only above 370°C. X-ray