

chaîne infinie dans CeCrOS_2 , deux octaèdres contigus ayant leurs plans équatoriaux orthogonaux.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. Chevalier qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFE* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476–1479.
- DUGUÉ, J., VOVAN, T. & VILLERS, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1291–1294.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Tome II, p. 355. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
- JELLINEK, F. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 620–628.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- VOVAN, T., DUGUÉ, J. & GUITTARD, M. (1978). *Mater. Res. Bull.* **12**, 1163–1166.
- ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 60–62.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1297–1300

Structure Cristalline du Sulfite de Fer(II) Anhydre FeSO_3

PAR GUY BUGLI

Laboratoire de Cinétique Chimique, Université Pierre et Marie Curie, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France

ET DANIEL CARRÉ

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 19 juillet 1979, accepté le 21 janvier 1980)

Abstract

FeSO_3 crystallizes in the trigonal system, space group $R\bar{3}$ with $a = 12.748$ (4), $c = 7.841$ (4) Å and $Z = 18$ for the hexagonal cell. $d_m = 3.63$, $d_x = 3.68$ Mg m⁻³. The structure has been refined to a final R_w of 0.046 for 674 independent reflections collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$). The Fe^{2+} ion has a distorted octahedral coordination involving oxygen atoms which belong to six different sulphite groups. The Fe–O distances range from 2.094 (5) to 2.240 (5) Å. For the sulphite ion, which has point-group symmetry C_{1v} , the average dimensions are S–O 1.543 Å, O–O 2.415 Å and O–S–O angle 103.04°.

Introduction

Une étude systématique sur les divers états d'hydratation du sulfite de fer(II) nous avait permis de synthétiser le sulfite ferreux anhydre (Bugli & Pan-

netier, 1977). Il était apparu à la suite d'une investigation cristallographique préliminaire que la structure de ce composé devait comporter des aspects inhabituels en regard de ceux présentés par les sulfites cristallisant dans le système trigonal. En effet, il ne semblait pas possible, *a priori*, que dans FeSO_3 , les ions sulfites soient situés en des sites cristallographiques compatibles avec la symétrie C_{3v} , que possède le plus souvent cet anion lorsqu'il est inclus dans un réseau trigonal.

C'est afin de préciser la géométrie et la disposition relative des anions dans le sulfite ferreux FeSO_3 que nous avons entrepris de déterminer la structure de ce composé.

Données cristallographiques et expérimentales

Le sulfite ferreux anhydre a été préparé selon une méthode décrite dans un précédent article (Bugli & Pannetier, 1977).

L'étude structurale est effectuée sur un monocristal incolore dont la forme s'apparente à celle d'un prisme droit à section hexagonale de dimensions 55 × 55 × 110 μm, allongé suivant la direction [00.1].

Le sulfite ferreux anhydre cristallise dans le système rhomboédrique. Dans un réseau hexagonal seule la règle d'extinction systématique $-h + k + l \neq 3n$ est observée. La symétrie des diagrammes de diffraction montre que le groupe de Laue est $\bar{3}$, ce qui permet de limiter le choix du groupe d'espace aux deux groupes $R\bar{3}$ et $R\bar{3}$.

Les paramètres de la maille sont déterminés à 298 K, à partir de 25 réflexions intenses, mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 et affinés par la méthode des moindres carrés. Le rayonnement utilisé est la radiation $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$).

La masse volumique obtenue expérimentalement est égale à 3,63 Mg m⁻³, ce qui implique l'existence de 18 groupements formulaires FeSO₃ par maille hexagonale et une masse volumique calculée de 3,68 Mg m⁻³.

674 réflexions indépendantes sont mesurées avec un balayage en $\omega-2\theta$ d'amplitude $s(\theta) = 1,20 + 0,30 \text{ tg } \theta$ et une vitesse égale à 0,05° s⁻¹, dans un domaine angulaire tel que $1 \leq \theta \leq 35^\circ$.

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (1942).

En raison de la faible valeur du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 6,73 \text{ mm}^{-1}$) et des dimensions du cristal, la correction d'absorption s'est révélée négligeable en regard de la précision des mesures d'intensité.

Détermination de la structure

La distribution statistique des facteurs de structure normalisés ne permet pas de conclure sur l'existence ou l'absence d'un centre de symétrie, les caractéristiques de cette distribution étant intermédiaires entre celles d'une structure centrée et non centrée.

Nous avons donc, dans une première tentative, choisi le groupe centrosymétrique $R\bar{3}$. La déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle, donne différentes positions possibles pour l'atome de fer. Des essais systématiques d'affinement de ces positions sont entrepris avec les 96 réflexions les plus intenses. Aucun de ces essais ne mène à une valeur de l'indice résiduel R suffisamment faible pour entreprendre avec une chance de succès un calcul de densité électronique. En prenant 360 réflexions, une des précédentes positions aboutit à un R de 0,35. A partir de ce résultat, deux calculs de densité électronique nous permettent de localiser successivement l'atome de soufre puis les trois atomes d'oxygène.

Un affinement général, effectué avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) et portant sur les coordonnées de tous les atomes et sur leurs facteurs

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives avec leurs écarts-type et coefficients d'agitation thermique isotrope (en Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
Fe	0,22580 (7)	0,27208 (9)	0,08591 (12)	0,79
S	0,16895 (14)	0,01231 (14)	0,30628 (19)	0,70
O(1)	0,2664 (4)	-0,0167 (4)	0,3677 (6)	0,92
O(2)	0,2399 (4)	0,1497 (4)	0,2780 (6)	1,16
O(3)	0,1429 (4)	-0,0378 (4)	0,1210 (5)	0,91

Tableau 2. Principaux angles (en °) et principales distances interatomiques (en Å) avec leurs écarts-type dans FeSO₃

		Distance O...O
O(2)—S—O(1)	103,5 (3)	2,414 (6)
O(2)—S—O(3)	102,5 (3)	2,408 (6)
O(1)—S—O(3)	103,1 (3)	2,423 (6)
O(3 ^l)—Fe—O(1 ^{lll})	111,0 (2)	3,474 (6)
O(3 ^l)—Fe—O(1 ^{lv})	161,3 (2)	4,186 (7)
O(3 ^l)—Fe—O(2 ^v)	98,1 (2)	3,224 (6)
O(3 ^l)—Fe—O(3 ^{ll})	83,1 (2)	2,834 (6)
O(3 ^l)—Fe—O(2)	89,5 (2)	3,054 (6)
O(1 ^{lll})—Fe—O(1 ^{lv})	86,8 (1)	2,933 (4)
O(1 ^{lll})—Fe—O(2 ^v)	91,1 (2)	3,068 (6)
O(1 ^{lll})—Fe—O(3 ^{ll})	160,6 (2)	4,235 (7)
O(1 ^{lll})—Fe—O(2)	74,3 (2)	2,637 (6)
O(1 ^{lv})—Fe—O(2 ^v)	75,2 (2)	2,637 (6)
O(1 ^{lv})—Fe—O(3 ^{ll})	81,0 (2)	2,807 (6)
O(1 ^{lv})—Fe—O(2)	101,1 (2)	3,388 (6)
O(2 ^v)—Fe—O(3 ^{ll})	100,1 (2)	3,334 (6)
O(2 ^v)—Fe—O(2)	165,3 (2)	4,378 (7)
O(3 ^{ll})—Fe—O(2)	93,3 (2)	3,210 (6)
Fe—O(3 ^l)	2,094 (5)	
Fe—O(1 ^{lll})	2,122 (4)	
Fe—O(1 ^{lv})	2,148 (5)	S—O(2) 1,533 (5)
Fe—O(2 ^v)	2,174 (5)	S—O(1) 1,541 (5)
Fe—O(3 ^{ll})	2,175 (4)	S—O(3) 1,554 (5)
Fe—O(2)	2,240 (5)	

La nomenclature adoptée pour désigner les atomes est la suivante:

Nul	<i>x, y, z</i>	(iii)	$\frac{1}{3} + y, \frac{2}{3} + y - x, \frac{2}{3} - z$
(i)	$-y, x - y, z$	(iv)	$\frac{2}{3} - x, \frac{1}{3} - y, \frac{1}{3} - z$
(ii)	$x - y, x, -z$	(v)	$\frac{1}{3} + y - x, \frac{2}{3} - x, z - \frac{1}{3}$

d'agitation thermique anisotrope, conduit en deux cycles à une valeur de l'indice résiduel pondéré R_w , égale à 0,046 pour les 674 réflexions répondant au critère $I > 3\sigma(I)$ où $\sigma(I)$ représente l'écart-type sur les intensités mesurées I ; la pondération des facteurs de structure étant $w_F = 1/\sigma^2(F)$.

Les facteurs de diffusion des atomes de fer, de soufre et d'oxygène, corrigés de la diffusion anormale pour les deux premiers, sont ceux figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les coordonnées atomiques obtenues et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents calculés selon la formule de Hamilton (1959), sont rassemblés

dans le Tableau 1.* Les principaux angles et principales distances interatomiques caractéristiques de la structure du sulfite ferreux anhydre sont reportés dans le Tableau 2.

Description et discussion de la structure

Une projection schématique de la structure de FeSO_3 perpendiculairement au plan (00.1) est représentée sur la Fig. 1.

L'ion Fe^{2+} apparaît environné de six atomes d'oxygène (Fig. 2). Ces atomes occupent les sommets d'un octaèdre très déformé comme le montre l'examen du Tableau 2. Chaque atome d'oxygène appartient à un ion sulfite différent.

La distance $\text{Fe}-\text{O}$ est en moyenne égale à 2,158 Å. Cette valeur est en bon accord avec celle (2,152 Å)

* Les listes des facteurs de structures et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35109: 6 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.

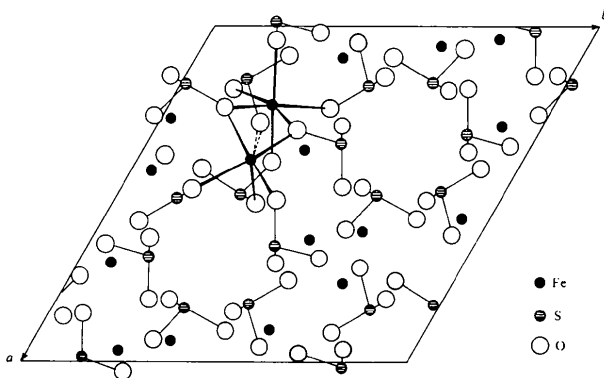


Fig. 1. Projection de la structure de FeSO_3 perpendiculairement au plan (00.1).

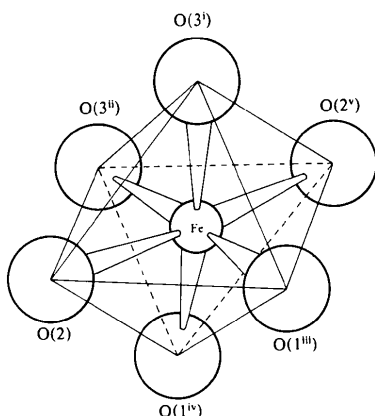


Fig. 2. Environnement de l'ion Fe^{2+} .

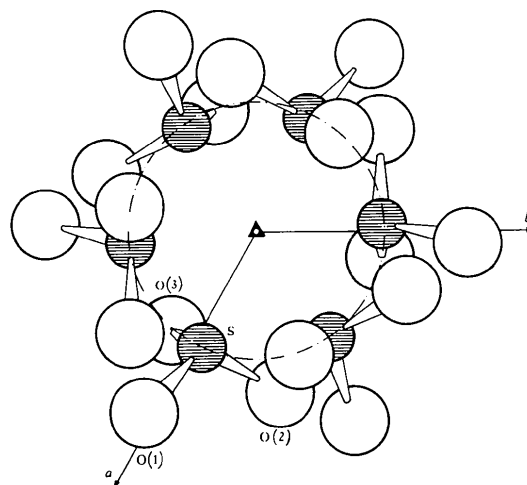


Fig. 3. Vue suivant la direction [00.1] montrant l'arrangement des ions sulfites.

observée dans le composé $\alpha\text{-FeSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Johansson & Lindqvist, 1979).

L'anion sulfite SO_3^{2-} est pyramidal et de symétrie C_{1v} . Exception faite pour l'hexasulfiteferrate(III) d'ammonium (Larsson & Niinisto, 1973), cette symétrie de l'ion SO_3^{2-} est inhabituelle pour les sulfites appartenant au réseau trigonal (Weiss, Grandjean & Wendling, 1964; Nyberg & Kierkegaard, 1968; Larsson & Kierkegaard, 1969; Baggio & Becka, 1969; Flack, 1973; Odon, Pépe & Tranquard, 1977); elle s'accompagne d'un basculement du plan des trois atomes d'oxygène, qui n'est plus perpendiculaire à l'axe de symétrie ternaire du réseau. L'atome de soufre, situé à 0,660(3) Å au-dessus du plan des atomes d'oxygène, n'est pas coordonné à l'ion Fe^{2+} .

Les moyennes des distances $\text{S}-\text{O}$ (1,543 Å), des distances $\text{O}-\text{O}$ (2,415 Å) et des angles $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ ($103,04^\circ$) sont semblables à celles trouvées respectivement égales à 1,536, 2,418 Å et $103,82^\circ$ dans $\alpha\text{-FeSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Johansson & Lindqvist, 1979). Les valeurs que nous avons obtenues, vérifient d'autre part, de façon très satisfaisante la corrélation linéaire existant habituellement entre la longueur et l'angle des liaisons $\text{S}-\text{O}$ du groupement SO_3^{2-} (Kierkegaard, Larsson & Nyberg, 1972).

La distance moyenne de la liaison $\text{S}-\text{O}$ (1,543 Å) dans FeSO_3 diffère de manière significative de celle (1,504 Å) rencontrée dans Na_2SO_3 (Larsson & Kierkegaard, 1969). Cet allongement de la liaison est généralement observé lorsque, comme c'est le cas pour FeSO_3 , l'ion sulfite est coordonné à un ion métallique uniquement par ses atomes d'oxygène et que l'ion métallique est suffisamment proche pour perturber la distribution électronique de SO_3^{2-} (Kierkegaard, Larsson & Nyberg, 1972).

La structure du sulfite ferreux peut se décrire en considérant que les octaèdres (FeO_6) se disposent le

long des axes ternaires hélicoïdaux en mettant en commun une de leurs arêtes. Les files d'octaèdres ainsi constituées sont, d'autre part, liées les unes aux autres par les groupements sulfites. La disposition est telle que les atomes de soufre se trouvent à une distance minimale de 3,602 (3) Å, leur centre étant situé sur des cylindres de 4,16 Å de diamètre dont les axes coïncident avec les axes $\bar{3}$ du réseau (Fig. 3). L'absence d'atome à l'intérieur de ces cylindres, laisse apparaître des canaux parallèles à la direction [00.1]. Ceux-ci doivent être en partie occupés par la paire libre du soufre et le nuage électronique de l'atome d'oxygène O(3).

Références

BAGGIO, S. & BECKA, L. N. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1150–1155.
BUGLI, G. & PANNETIER, G. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (7–8), pp. 639–641.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
FLACK, H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 656–658.
HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
JOHANSSON, L. G. & LINDQVIST, O. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1017–1020.
KIERKEGAARD, P., LARSSON, L. O. & NYBERG, B. (1972). *Acta Chem. Scand.* 26, 218–224.
LARSSON, L. O. & KIERKEGAARD, P. (1969). *Acta Chem. Scand.* 23, 2253–2260.
LARSSON, L. O. & NIINISTO, L. (1973). *Acta Chem. Scand.* 27, 859–867.
NYBERG, B. & KIERKEGAARD, P. (1968). *Acta Chem. Scand.* 22, 581–589.
ODDON, Y., PÈPE, G. & TRANQUARD, A. (1977). *J. Chem. Res. (S)* 138; (*M*) 1621.
WEISS, R., GRANDJEAN, D. & WENDLING, J. P. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (12), pp. 3152–3155.
WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, 150, 151–152.

Acta Cryst. (1980). B36, 1300–1304

HgBi₂S₄: Crystal Structure and Relationship with the Pavonite Homologous Series

BY W. G. MUMME AND J. A. WATTS

CSIRO Division of Mineral Chemistry, PO Box 124, Port Melbourne, Victoria, Australia 3207

(Received 17 November 1979; accepted 28 January 1980)

Abstract

HgBi₂S₄ is monoclinic, $C2/m$, with $a = 14.17$ (1), $b = 4.06$ (1), $c = 13.99$ (1) Å, $\beta = 118.27$ (1)°, $Z = 4$. Its crystal structure ($R = 0.10$) contains two (Hg/2), two Bi and four S atoms in the asymmetric unit. $\frac{1}{2}\text{Hg}(1)$ and $\frac{1}{2}\text{Hg}(2)$ are coordinated by S atoms in flattened octahedra. Bi(1) has a square-pyramidal coordination which approaches sixfold octahedral. Bi(2) is seven-coordinated in a distorted trigonal-prismatic coordination with an extra bond through one face. HgBi₂S₄ has a two-layer structure similar to the member 3P ($\sim\text{CuBi}_5\text{S}_8$) of the pavonite homologous series. It differs in a relative displacement of one layer against the other by $b/2$ compared with ideal 3P .

Introduction

HgBi₂S₄ was prepared by Brower, Parker & Roth (1973) during studies of non-oxide materials which could be used as optical modulators. The related

system Hg–Sb–S was also investigated by the same workers for similarly suitable compounds. They found that the mineral livingstonite, HgSb₄S₈ (Niizeki & Buerger, 1957; Srikrishnan & Nowacki, 1975), could not be synthesized, nor could the related HgS:2Sb₂S₃ (HgSb₄S₇) on the binary join.

The crystal structures of synthetic silver and copper bismuth sulphosalts have been discussed by Makovicky, Mumme & Watts (1977). The pavonite homologous series $M_{N+1}\text{Bi}_2\text{S}_{N+5}$ was defined, with the members of the series, in order of increasing N (2, 3, 4, 5 and 7), $\sim\text{PbBi}_4\text{S}_7$ (Takeuchi, Takagi & Yamanaka, 1974), $\sim\text{CuBi}_5\text{S}_8$ (or $\text{Cu}_{1.6}\text{Bi}_{4.8}\text{S}_8$) (Ohmasa & Nowacki, 1973), $\text{Cu}_{2+x}\text{Bi}_{6-x}\text{S}_9$ ($x = 1.21$) (Ohmasa, 1973), $\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ (pavonite), and $\sim\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$ (benjaminite) (Makovicky & Mumme, 1979). Members of this series are denoted by ${}^N P$. They represent sulpho-salt structures with thinner slabs of octahedra and paired square pyramids, alternating with galena-like slabs of variable thickness (N).

In the same study, the relationship between the structures of livingstonite and members of the pavonite