

Table 4. *Hydrogen-bond parameters* (\AA , $^\circ$) for hexaaquacopper(II) bromate

E.s.d.'s are given in parentheses. See text for details.

Water oxygen— acceptor oxygen	Distance	Proton— acceptor oxygen	Observed distance	Neutron-adjusted distance	Observed O—H—O angle
O(2)—O(1 ^v)	2.766 (6)	H(2)—O(1 ^v)	2.07 (6)	1.84	O(2)—H(2)—O(1 ^v) 160 (6)
O(2)—O(1)	2.798 (5)	H(1)—O(1)	2.16 (5)	1.87	O(2)—H(1)—O(1) 162 (7)
O(2)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2.939 (7)	H(2)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2.66 (6)	2.61	O(2)—H(2)—O(2 ⁱⁱⁱ) 105 (5)
O(2)—O(2 ^{vi})	2.942 (7)	H(1)—O(2 ^{vi})	2.83 (6)	2.83	O(2)—H(1)—O(2 ^{vi}) 93 (5)
O(2)—O(1 ^{vii})	3.248 (6)	H(1)—O(1 ^{vii})	2.92 (6)	2.81	O(2)—H(1)—O(1 ^{vii}) 114 (6)
		H(2)—O(1 ^{vii})	2.94 (6)	2.87	O(2)—H(2)—O(1 ^{vii}) 109 (5)

Code for symmetry-related atoms: (iii) $-z, -x, -y$; (v) $-y, -\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x$; (vi) y, z, x ; (vii) $-\frac{1}{2} + z, x, \frac{1}{2} - y$.

At the conclusion of this study, we became aware of a powder-diffraction study of the title salt by Weigel (1963), who reported the value 10.30 \AA for the cell edge, and who also reported, in agreement with our previous results, that only the tetrahydrate crystallized from an aqueous copper(II) chlorate solution.

We thank Dr Trueblood for providing a copy of the program THMA11. Partial support of this research through the purchase of the diffractometer system by NIH grant No. 1-S10-RR02707-01 is gratefully acknowledged.

References

- AMMETER, J. H., BÜRGI, H. B., GAMP, E., MEYER-SANDRIN, V. & JENSEN, W. P. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 733–750.
 BLACKBURN, A. C., GALLUCCI, J. C. & GERKIN, R. E. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 712–716.
 BLACKBURN, A. C., GALLUCCI, J. C. & GERKIN, R. E. (1991a). *Acta Cryst.* **B47**, 474–479.
 BLACKBURN, A. C., GALLUCCI, J. C. & GERKIN, R. E. (1991b). *Acta Cryst.* **C47**, 1786–1789.
 BÜRGI, H. B. (1984). *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **20**, 61–71.
 CHIARI, G. & FERRARIS, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2331–2341.

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. IV, pp. 71, 148. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 CULLEN, D. L. & LINGAFELTER, E. C. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1858–1864.
 DUNITZ, J. D., SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1988). *J. Phys. Chem.* **92**, 856–867.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
 GALLUCCI, J. C. & GERKIN, R. E. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1279–1284.
 GALLUCCI, J. C. & GERKIN, R. E. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 350–354.
 HIRSHFELD, F. L. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 239–244.
 JEFFREY, G. A. & MALUSZYNSKA, H. (1986). *J. Mol. Struct.* **147**, 127–142.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Molecular Structure Corporation (1989). *TEXSAN*. TEXRAY Structure Analysis Package. Version 5.0. MSC, 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, TX77381, USA. Version 5.0.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
 STEBLER, M. & BÜRGI, H. B. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1395–1401.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TRUEBLOOD, K. N. (1986). *THMA11*. Univ. of California, Los Angeles, CA 90024, USA.
 WEIGEL, D. (1963). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2087–2090.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2023–2025

Structure du Tétraiodure de Cuivre(I) et de Bismuth(III), CuBi_4I_4

PAR P. H. FOURCROY, D. CARRÉ, F. THÉVET ET J. RIVET

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS URA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 27 septembre 1990, accepté le 1 mai 1991)

Abstract. $M_r = 780.1446$, cubic, $Fd\bar{3}m$, $a = 12.134$ (6) \AA , $V = 1786$ (2) \AA^3 , $Z = 8$, $D_m(293 \text{ K}) = 5.7$ (1), $D_x = 5.801$ (1) Mg m^{-3} , $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ \AA , $\mu = 35 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2568$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 0.041$ for 132 independent reflections. The struc-

ture is characterized by an octahedral stacking of I atoms. Each I atom is surrounded by three Bi atoms and eight Cu atoms. The sites of Bi atoms are half occupied. The sites of Cu atoms have an occupancy rate of 0.09 to 0.18.

Introduction. Lors de l'étude du système AgI–BiI₃, Fourcroy, Palazzi, Rivet, Flahaut & Céolin (1979) ont mis en évidence deux composés intermédiaires: Ag₂BiI₅ et AgBi₂I₇. Fourcroy, Thévet, Rivet & Carré (1990) ont entrepris un travail analogue en construisant le diagramme de phases du système CuI–BiI₃. Deux iodures mixtes existent: Cu₂BiI₅, isotype de Ag₂BiI₅, et CuBiI₄, isotype du dérivé de l'argent AgBi₂I₇ dont la véritable formule est AgBiI₄. La préparation de CuBiI₄ est réalisée à 883 K par union directe des iodures constitutifs, en opérant dans une ampoule de silice scellée sous vide. Des monocristaux de couleur noire sont obtenus après un recuit de cinq jours à 623 K, suivi d'une trempe rapide.

Partie expérimentale. Monocristal de couleur noire, forme pyramidale à base carrée de dimensions 120 × 110 μm; masse volumique mesurée par pycnométrie à 293 K; 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille, θ variant de 5,83 à 11,73°, 700 réflexions mesurées, $\sin\theta/\lambda \leq 0,7 \text{ \AA}^{-1}$; h : 0–17, k : 0–17, l : 0–17; diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex, balayage $\omega=2\theta$, angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ à $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Conservation des réflexions telles que $I > \sigma(I)$; l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I est déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart relatif σ_r sur la variation de réflexions de référence par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_r^2 I^2)^{1/2}$; l'écart-type relatif sur l'instabilité égal à 0,03 déterminé avec l'intensité des réflexions de référence 440 et 004 vérifiées toutes les 50 mesures; I corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; correction d'absorption réalisée au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), max. et min. du facteur de transmission: 0,049 et 0,017; détermination des 132 réflexions indépendantes $h \leq k \leq l$ par calcul de la moyenne des facteurs de structure des réflexions symétriques; détermination de la position des atomes d'iode et de bismuth par examen de la fonction de Patterson et des atomes de cuivre par calcul de séries de Fourier différences; positions atomiques introduites dans ORXFLS (Busing, 1971); facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 71–78).

L'atome de bismuth est affecté d'un taux d'occupation variable qui, après quelques cycles d'affinement, tend vers la valeur 1/2. Les corrélations importantes entre les positions des différents atomes de cuivre ne permettent pas d'affiner correctement les facteurs de température et de multiplicité de ces atomes. Une analyse à la sonde de Castaing permet

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs d'occupation des sites, facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes (\AA^2) et facteurs de températures anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

$$B_{eq} = 8/3\pi^2 \sum U_{ij}$$

I	Site	Facteur d'occupation			B_{eq}		
		x	y	z			
I	32e	1,00	0,2522 (1)	0,2522	0,2522	2,20 (2)	
Bi	16c	0,50	0	0	0	3,04 (4)	
Cu(1)	8a	0,18 (3)	0,125	0,125	0,125	4,00 (60)	
Cu(2)	48f	0,12 (1)	0,3770 (1)	0,125	0,125	2,73 (70)	
Cu(3)	8b	0,09	0,375	0,375	0,375	4,03 (110)	
		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I		278 (3)	278	278	3 (4)	3	3
Bi		385 (6)	385	385	67 (8)	67	67
Cu(1)		507 (163)	507	507	0	0	0
Cu(2)		473 (174)	283 (79)	283	0	0	131 (81)
Cu(3)		510 (329)	510	510	0	0	0

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) et écarts-type

I–Bi ⁱ	3,061 (2) × 3	Cu(2)–I ⁱⁱ	2,60 (2) × 2
Cu(1)–I	2,674 (3) × 4	Cu(2)–Bi ⁱⁱⁱ	2,64 (1) × 2
Cu(1)–Bi	2,627 (1) × 4	Cu(3)–I	2,580 (2) × 4
Cu(2)–I	2,66 (1) × 2		

Code de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z$.

alors de déterminer la concentration en cuivre du cristal qui correspond à la présence de huit atomes par maille. Dans un premier temps nous introduisons dans l'affinement un facteur de température identique pour tous les atomes de cuivre. Les taux d'occupation de ces mêmes atomes sont déterminés approximativement en faisant un certain nombre d'essais, de façon à ce que, d'une part, la somme des taux d'occupation corresponde à huit atomes de cuivre dans la maille, et d'autre part, la série de Fourier des différences soit calculée nulle au niveau des coordonnées des atomes de cuivre. Dans un deuxième temps, nous affinons normalement les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes ainsi que les facteurs de multiplicité des atomes de cuivre. Cependant, nous conservons la contrainte d'un nombre d'atomes de cuivre égal à 8 dans la maille. Après plusieurs cycles d'affinement basés sur $F, R = 0,041$ pour 132 réflexions indépendantes, $wR = 0,030$, $w = 1/\sigma(F)$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,17$, $\Delta\rho_{\max} = 1,7$; $-1,0 \text{ e \AA}^{-3}$. Ordinateur CDC CYBER 962.

Discussion. Le Tableau 1* donne les valeurs des coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents et les facteurs

* Le liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54219: 2 pp.) On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

d'occupation des différents atomes. Le Tableau 2 donne les distances bismuth—iode et cuivre—iode.

Les atomes d'iode en position $32e$ avec $x=0,25$ sont disposés de façon régulière suivant un système cubique à faces centrées de 6 \AA de côté, et forment ainsi, par un empilement compact, l'ossature de la structure (Fig. 1). Chaque atome d'iode est entouré par trois atomes de bismuth et par huit atomes de cuivre [un Cu(1), six Cu(2) et un Cu(3)]. Ces huit positions correspondent aux centres des huit cubes d'arête $a/4$ que l'on peut construire autour de l'atome d'iode et ayant cet atome comme sommet commun. Il faut cependant noter que ces différents sites ne sont pas entièrement occupés. Les sites de bismuth ayant un taux d'occupation de 0,5, il en

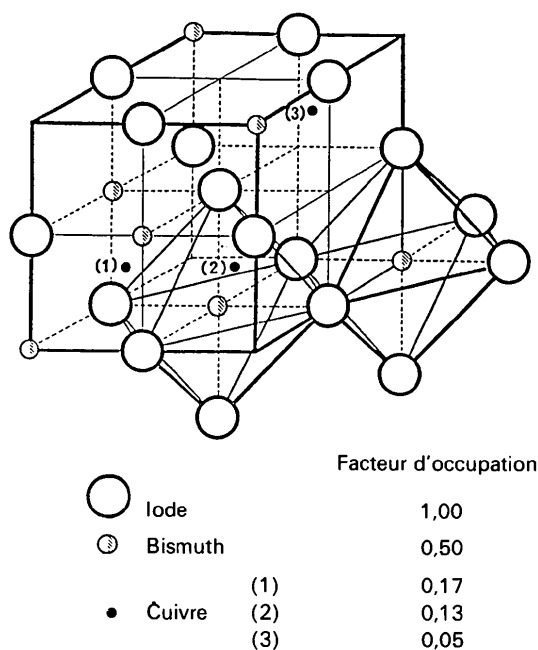


Fig. 1. Représentation du huitième de la maille (cube d'arête égale à $a/2$). Pour plus de clarté, une seule des positions équivalentes des différents atomes de cuivre a été représentée.

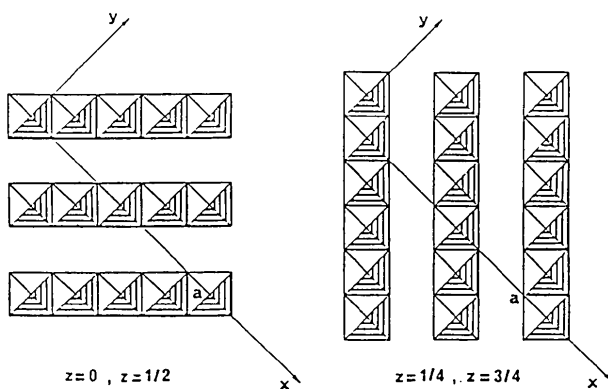


Fig. 2. Enchaînements des octaédres $[\text{BiI}_6]$.

résulte qu'un atome d'iode est en moyenne entouré par 1,5 atome de bismuth. Les sites de cuivre ayant un taux d'occupation de 0,18 pour Cu(1), 0,12 pour Cu(2) et 0,09 pour Cu(3), les atomes d'iode sont en moyenne entourés par un atome de cuivre ($0,18 + 6 \times 0,12 + 0,09$).

Les atomes de bismuth se trouvent en position $16c$. Le taux d'occupation de $1/2$ a été déterminé par affinement et confirmé par l'analyse de la composition du cristal à la sonde de Castaing. Chaque atome de bismuth est exactement au centre d'un octaèdre presque parfait, défini par les six atomes d'iode voisins. L'ensemble de ces octaédres, forme, par mise en commun d'un côté, des chaînes suivant la direction $[110]$ pour les atomes de bismuth situés à la cote $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$, et suivant la direction $[110]$ pour les atomes de bismuth en $z = 1/4$ et $z = 3/4$ (Fig. 2). Compte tenu de l'axe ternaire du système cubique, des chaînes semblables existent suivant les directions $[011]$, $[101]$, $[01\bar{1}]$ et $[10\bar{1}]$.

Les atomes de cuivre se répartissent entre les positions $8a$, $8b$ et $48f$ ($x=3/8$) avec un taux d'occupation de chaque site variant entre 0,09 pour le site $8b$ et 0,18 pour le site $8a$ (Tableau 1). La somme des taux d'occupation des différents sites possibles pour les atomes de cuivre correspond à un total de huit atomes par maille. Les 64 positions ainsi déterminées correspondent aux centres des différentes cavités tétraédriques formées par les 32 atomes d'iode de la maille, un atome de cuivre pouvant *a priori* occuper n'importe laquelle de ces 64 cavités. Cependant, les atomes de cuivre occupent préférentiellement les positions $8a$ et $48f$ (taux d'occupation respectifs de 0,18 et de 0,12) et dans une moindre mesure la position $8b$ (taux d'occupation de 0,09). Le nombre de cavités inoccupées est relativement important par rapport aux cavités occupées (rapport de 1 à 8), ce qui explique le caractère conducteur ionique de ce composé.

Les atomes de cuivre se trouvent situés au centre d'un cube dont quatre des huit sommets sont occupés par des atomes d'iode de telle sorte que ces derniers forment entre eux un tétraèdre. Pour le cuivre (1), les quatre autres sommets sont occupés partiellement par des atomes de bismuth. Pour le cuivre (2), seulement deux sommets sont occupés. Enfin pour le cuivre (3), ces quatre sommets sont totalement inoccupés.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 FOURCROY, P. H., PALAZZI, M., RIVET, J., FLAHAUT, J. & CÉOLIN, R. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 325–328.
 FOURCROY, P. H., THEVET, F., RIVET, J. & CARRÉ, D. (1990). *C. R. Acad. Sci. Sér. II*, **311**, 631–635.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.