

Structure Cristalline du Chlorhydrate de Sotalol, Chlorhydrate de *p*-(Hydroxy-1 isopropylamino-2 éthyl)méthanesulfonamide

PAR M. GADRET, M. GOURSOLLE, J. M. LEGER ET J. C. COLLETER

Laboratoire de Chimie Analytique (E.R.A. n° 626, CNRS),
Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

ET A. CARPY

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS,
Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 12 mars 1976, accepté le 7 avril 1976)

The crystal structure of sotalol hydrochloride ($C_{12}H_{20}O_3SN_2 \cdot HCl$) has been solved by direct methods with the *MULTAN* program. Crystal data are: space group *C2/c*, $Z=8$, $a=15.35$ (1), $b=13.48$ (9), $c=15.30$ (4) Å, $\beta=91.45^\circ$. The final *R* value is 0.056. The Cl^- anion is responsible for crystalline cohesion.

Introduction

Le sotalol [*p*-(hydroxy-1 isopropylamino-2 éthyl)-méthanesulfonamide] (Fig. 1) fait partie d'une famille de médicaments, dont l'activité thérapeutique est bien définie: les β bloquants.

Les structures cristallines de plusieurs autres composés de ce groupe ont été rapportées (Gadret, Goursolle, Leger & Colleter, 1975*a, b, c, d*, 1976).

Partie expérimentale

Le chlorhydrate de sotalol cristallise à partir d'une solution d'alcool isopropylique, par évaporation lente à $35^\circ C$. Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres cristallins. Ces valeurs ont été précisées lors des mesures au diffractomètre.

Données cristallographiques

Système monoclinique, groupe spatial *C2/c*, $a=15,35$ (1), $b=13,48$ (9), $c=15,30$ (4) Å; $\beta=91,45^\circ$;

$Z=8$; $D_m=1,298$, $D_c=1,295$ g cm $^{-3}$. Nombre de réflexions 2591, dont 1938 observées.

Les intensités des réflexions *hkl* ont été mesurées par la méthode des cinq points, sur diffractomètre automatique Siemens équipé d'un compteur à scintillations, en balayage $\theta-2\theta$ (rayonnement Cu $K\alpha$).

Détermination de la structure

Les facteurs de diffusion utilisés sont pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) sauf pour l'hydrogène où les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été adoptées. Tous les calculs nécessaires à la détermination de la structure ont été effectués sur ordinateur IRIS 80 de la C.I.I. La résolution de la structure a été menée à bien par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain Main & Woolfson, 1970), en utilisant 161 réflexions ayant un $E > 1,80$. Après génération des phases, des sections effectuées avec ces 161 *E* indiquent les quatre atomes suivants: Cl^- (19), S(15), O(16), O(17). Un premier calcul des F_c donne un facteur $R=0,42$. Des sections de Fourier permettent de localiser le reste de la molécule (hydrogènes exceptés).

L'affinement par moindres carrés a ensuite été conduit de la façon suivante: avec une agitation thermique isotrope sur tous les atomes sauf les hydrogènes, après cinq cycles d'affinement: $R=0,16$; avec une agitation thermique anisotrope sur les mêmes atomes, après quatre cycles d'affinement: $R=0,09$. A ce stade de l'affinement, les déviations standards sur les coordonnées de l'atome d'oxygène O(8), ainsi que les valeurs des coefficients d'agitation thermique, étaient anormalement élevées.

Après localisation des atomes d'hydrogène [à l'exception des deux atomes H(800) et H(70)] par fonction différence de Cochran, nous avons été amenés à préciser la position de l'atome d'oxygène O(8). Un calcul de F_c a été réalisé avec tous les atomes sauf l'oxygène

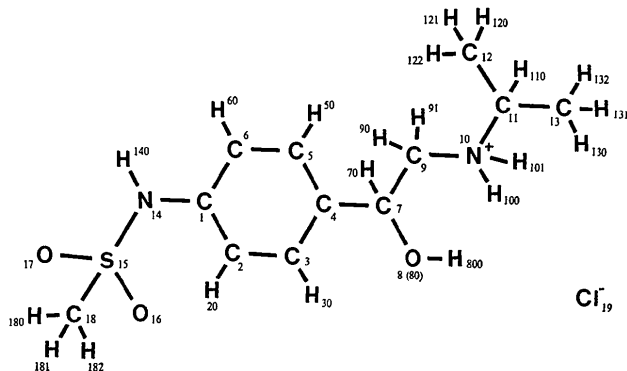


Fig. 1. Numérotation atomique.

O(8); des sections différences ont alors été effectuées autour de l'atome de carbone C(7) (Fig. 2).

Les cartes de densité électronique obtenues montrent sans ambiguïté que l'oxygène de l'hydroxyle se répartit entre deux positions: O(8) (position donnée par les premiers calculs) et O(80). Un affinement sur les taux d'occupation de ces deux positions montre que ceux-ci sont très voisins de 0,5. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope ont encore une valeur importante. Compte-tenu de ce résultat, il s'est avéré impossible de localiser les atomes d'hydrogène H(70) et H(800).

Deux derniers cycles d'affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes Cl⁻, S, O, N, C et isotrope sur les atomes d'hydrogène donnent un facteur final de 0,056.*

Résultats

Le Tableau 1 regroupe les coordonnées réduites des atomes ainsi que les coefficients d'agitation thermique anisotropes. A partir de ces coordonnées, nous avons calculé les distances et les angles interatomiques, dans une même molécule (Tableaux 2 et 3). La Fig. 3 représente la projection de la maille cristalline sur le plan (100).

Ces résultats conduisent aux remarques suivantes. Au niveau du cycle, les distances et les angles sont conformes au caractère aromatique. En ce qui concerne les liaisons C-N, on peut noter une différence significative entre N(10), C(9) et C(11) d'une part, et N(14), C(1) d'autre part. Les liaisons N(10)-C(9) et N(10)-C(11) ont pour valeurs respectives 1,489 et

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31803: 14 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

1,514 Å alors que la liaison N(14)-C(1) est plus courte, 1,444 Å. Ceci semble indiquer une légère délocalisation du doublet libre de N(14) due au voisinage du noyau aromatique. Quant au groupement hydroxy-éthyl, il présente un caractère inhabituel.

L'atome O(80) étant le mieux résolu (Fig. 2), la discussion portera sur les valeurs des distances et des angles interatomiques trouvées à partir de celui-ci.

La distance C(7)-O(80) est courte (1,353 Å) pour une liaison de ce type. Cette valeur est proche de celle d'une liaison phénolique (1,36 Å).* Il semble qu'il soit difficile de donner une explication physique de ce résultat

* Le spectre IR du chlorhydrate de sotalol montre nettement une bande ν OH.

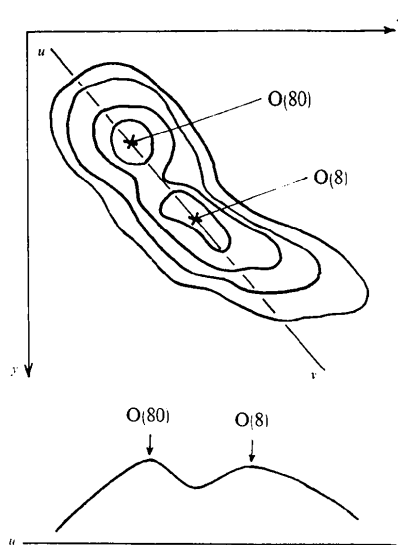


Fig. 2. Projection de la densité électronique autour de l'atome de carbone C(7) sur le plan (001).

Tableau 1. Paramètres atomiques suivis de leurs écarts types

Les coordonnées et les coefficients β_{ij} sont multipliés par 10^4 .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	1816 (2)	1098 (3)	-3075 (2)	50 (2)	75 (2)	50 (1)	6 (3)	5 (3)	-15 (3)
C(2)	2086 (3)	2074 (3)	-3077 (2)	75 (2)	75 (2)	62 (2)	-2 (4)	36 (3)	-11 (3)
C(3)	1766 (3)	2721 (3)	-2463 (3)	96 (3)	68 (2)	63 (2)	15 (4)	30 (4)	-11 (4)
C(4)	1179 (3)	2424 (3)	-1859 (2)	68 (2)	85 (2)	45 (1)	48 (4)	-1 (3)	-6 (3)
C(5)	920 (3)	1436 (3)	-1861 (2)	59 (2)	111 (3)	49 (2)	10 (4)	17 (3)	-8 (4)
C(6)	1253 (3)	771 (3)	-2453 (2)	67 (2)	83 (2)	52 (2)	-13 (4)	10 (3)	-7 (3)
C(7)	813 (3)	3136 (3)	-1205 (3)	80 (3)	114 (3)	58 (2)	91 (5)	-3 (4)	-17 (4)
C(9)	1243 (2)	3045 (3)	-355 (2)	54 (2)	70 (2)	62 (2)	17 (3)	11 (3)	-34 (3)
N(10)	968 (2)	3794 (2)	298 (2)	53 (2)	60 (2)	59 (1)	10 (2)	32 (2)	-13 (2)
C(11)	1321 (3)	3629 (3)	1219 (2)	59 (2)	84 (2)	54 (2)	17 (3)	12 (3)	-10 (3)
C(12)	895 (4)	2726 (4)	1617 (3)	104 (3)	109 (3)	67 (2)	3 (5)	27 (4)	32 (4)
C(13)	1159 (4)	4545 (4)	1745 (3)	113 (4)	101 (3)	65 (2)	42 (6)	-5 (4)	-47 (4)
N(14)	2150 (2)	410 (2)	-3707 (2)	51 (2)	79 (2)	59 (1)	11 (3)	-1 (2)	-34 (3)
S(15)	1509 (1)	44 (1)	-4511 (1)	59 (1)	65 (0)	57 (0)	-11 (1)	0 (1)	-18 (1)
O(16)	707 (2)	-264 (2)	-4149 (2)	70 (2)	97 (2)	83 (2)	-51 (3)	1 (3)	0 (3)
O(17)	2009 (2)	-655 (2)	-4982 (2)	90 (2)	88 (2)	76 (2)	15 (3)	-2 (3)	-60 (3)
C(18)	1312 (4)	1069 (3)	-5180 (3)	85 (3)	95 (3)	73 (2)	-10 (5)	-17 (4)	21 (4)
Cl(19)	3908 (1)	1068 (1)	-4616 (1)	52 (1)	84 (1)	130 (1)	-18 (1)	46 (1)	-54 (1)
O(8)	483 (8)	3876 (7)	-1556 (4)	266 (11)	214 (9)	64 (3)	383 (18)	-42 (10)	-42 (9)
O(80)	-59 (4)	3045 (8)	-1147 (6)	58 (4)	276 (12)	130 (5)	91 (11)	-50 (7)	-245 (14)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B_{iso}
H(90)	1106 (25)	2416 (31)	-139 (26)	7,4
H(91)	1833 (26)	3063 (29)	-406 (25)	7,7
H(100)	399 (23)	3805 (25)	326 (21)	5,7
H(101)	1119 (24)	4420 (27)	68 (22)	6,4
H(110)	1952 (24)	3504 (28)	1185 (24)	6,5
H(120)	259 (26)	2697 (31)	1478 (26)	7,8
H(121)	1178 (28)	2168 (34)	1380 (28)	8,7
H(122)	1001 (25)	2662 (29)	2280 (25)	7,7
H(130)	531 (31)	4769 (33)	1787 (29)	8,8
H(131)	1379 (27)	4497 (28)	2322 (24)	7,0
H(132)	1453 (29)	5115 (32)	1503 (26)	8,1
H(140)	2702 (32)	263 (36)	-3759 (32)	10,0
H(180)	1108 (28)	1621 (31)	-4780 (25)	7,9
H(181)	870 (23)	954 (26)	-5622 (22)	5,9
H(20)	2526 (21)	2291 (25)	-3494 (21)	5,7
H(30)	1971 (23)	3424 (26)	-2456 (24)	6,6
H(50)	512 (24)	1220 (26)	-1410 (22)	6,2
H(60)	1073 (22)	40 (22)	-2447 (21)	5,5
H(182)	1838 (31)	1275 (34)	-5439 (29)	8,7

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

C(1)—C(2)	1,381 (6)	C(9)—H(90)	0,937 (44)
C(2)—C(3)	1,381 (6)	C(9)—H(91)	0,912 (42)
C(3)—C(4)	1,366 (6)	C(11)—H(110)	0,985 (39)
C(4)—C(5)	1,390 (6)	C(12)—H(120)	0,994 (42)
C(5)—C(6)	1,383 (6)	C(12)—H(121)	0,946 (45)
C(6)—C(1)	1,374 (6)	C(12)—H(122)	1,027 (41)
C(4)—C(7)	1,507 (6)	C(13)—H(130)	1,014 (49)
C(7)—O(8)	1,236 (12)	C(13)—H(131)	0,939 (41)
C(7)—C(9)	1,449 (6)	C(13)—H(132)	0,970 (46)
C(9)—N(10)	1,489 (5)	N(14)—H(140)	0,876 (51)
N(10)—C(11)	1,514 (5)	C(18)—H(180)	1,019 (43)
C(11)—C(12)	1,517 (7)	C(18)—H(181)	0,959 (38)
C(11)—C(13)	1,499 (7)	C(18)—H(182)	0,949 (53)
C(1)—N(14)	1,444 (5)	N(10)—H(100)	0,875 (39)
N(14)—S(15)	1,633 (3)	N(10)—H(101)	0,946 (38)
S(15)—O(16)	1,426 (3)	C(2)—H(20)	0,986 (36)
S(15)—O(17)	1,422 (3)	C(3)—H(30)	1,000 (38)
S(15)—C(18)	1,742 (5)	C(5)—H(50)	0,988 (38)
C(7)—O(80)	1,350 (8)	C(6)—H(60)	1,023 (33)

Tableau 3. Angles interatomiques ($^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$)

C(1)—C(2)—C(3)	119,2	H(120)—C(12)—C(11)	112,1
C(2)—C(3)—C(4)	121,8	H(121)—C(12)—C(11)	106,2
C(3)—C(4)—C(5)	118,2	H(122)—C(12)—C(11)	113,9
C(4)—C(5)—C(6)	120,8	H(120)—C(12)—H(121)	110,1
C(5)—C(6)—C(1)	119,7	H(121)—C(12)—H(122)	104,4
C(6)—C(1)—C(2)	120,1	H(120)—C(12)—H(122)	109,7
C(3)—C(4)—C(7)	121,7	H(130)—C(13)—C(11)	116,9
C(5)—C(4)—C(7)	120,0	H(131)—C(13)—C(11)	112,8
C(4)—C(7)—O(8)	112,3	H(132)—C(13)—C(11)	111,3
C(4)—C(7)—C(9)	111,9	H(130)—C(13)—H(131)	106,2
O(8)—C(7)—C(9)	129,2	H(131)—C(13)—H(132)	104,7
C(7)—C(9)—N(10)	114,4	H(130)—C(13)—H(132)	103,9
C(9)—N(10)—C(11)	115,0	S(15)—N(14)—H(140)	115,4
N(10)—C(11)—C(12)	110,1	H(140)—N(14)—C(1)	124,5
N(10)—C(11)—C(13)	108,6	H(180)—C(18)—S(15)	106,2
C(12)—C(11)—C(13)	111,5	H(181)—C(18)—S(15)	113,3
C(2)—C(1)—N(14)	119,9	H(182)—C(18)—S(15)	109,9
C(6)—C(1)—N(14)	119,8	H(180)—C(18)—H(181)	108,6
C(1)—N(14)—S(15)	118,8	H(181)—C(18)—H(182)	110,4
N(14)—S(15)—O(16)	107,7	H(180)—C(18)—H(182)	108,3
N(14)—S(15)—O(17)	105,0	C(9)—N(10)—H(100)	110,2
N(14)—S(15)—C(18)	107,2	C(11)—N(10)—H(100)	106,8
O(16)—S(15)—O(17)	119,1	C(4)—C(5)—H(50)	117,9
O(17)—S(15)—C(18)	108,4	H(50)—C(5)—C(6)	121,2
O(16)—S(15)—C(18)	108,7	C(5)—C(6)—H(60)	120,9
C(4)—C(7)—O(80)	111,9	H(60)—C(6)—C(1)	119,3
C(7)—C(9)—H(90)	106,9	C(1)—C(2)—H(20)	119,6
C(7)—C(9)—H(91)	110,6	H(20)—C(2)—C(3)	121,0
N(10)—C(9)—H(90)	107,9	C(2)—C(3)—H(30)	119,2
N(10)—C(9)—H(91)	109,8	H(30)—C(3)—C(4)	118,9
H(90)—C(9)—H(91)	106,7	C(9)—C(7)—O(80)	111,4
N(10)—C(11)—H(110)	107,8	C(9)—N(10)—H(101)	106,3
C(12)—C(11)—H(110)	108,5	C(11)—N(10)—H(101)	113,1
C(13)—C(11)—H(110)	110,2	H(100)—N(10)—H(101)	104,9

compte tenu, malgré tout, de l'imprécision de la position O(80) et de la valeur élevée de son agitation thermique.

D'autre part, en utilisant le programme de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959), les deux plans suivants ont été calculés (Tableau 4): plan 1 défini par les atomes C(1) à C(6), plan 2 défini par les

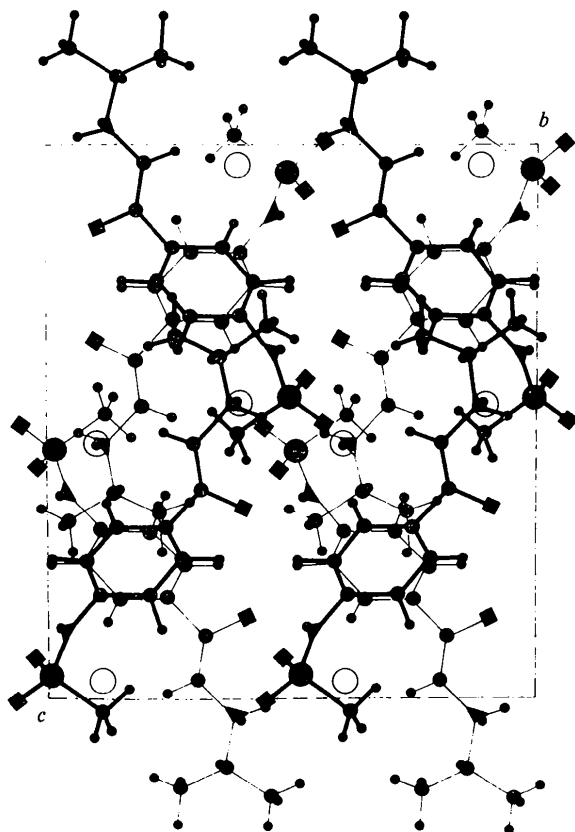


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (100).

atomes C(4), C(7), C(9), N(10) et C(11). Le Tableau 4 donne aussi le plan 3 défini par les atomes C(1), N(14) et S(15).

Le groupement isopropylamino est situé très nettement au dessous du plan 1 alors que le groupement méthanesulfonanilide est par contre au-dessus.

Les angles dièdres donnés par les trois plans pris deux à deux ont pour valeur (1,2) $\varphi_1 = 107,5$, (1,3) $\varphi_2 = 73,7$, (2,3) $\varphi_3 = 34,0^{\circ}$.

Tableau 4. Distances aux plans moyens (Å)

Plan 1 $(-0,7496)X + (0,2187)Y + (-0,6247)Z = 1,0739$			
C(1)*	0,013	C(7)	0,047
C(2)*	-0,003	O(8)	0,820
C(3)*	-0,012	C(9)	-1,282
C(4)*	0,009	N(10)	-1,336
C(5)*	0,004	C(11)	-2,647
C(6)*	-0,017	C(12)	-2,794
		C(13)	-2,670
		N(14)	0,016
		S(15)	1,382
		O(16)	1,880
		O(17)	1,028
		C(18)	2,534
		O(80)	0,987

Plan 2 $(0,7698)X + (0,5936)Y + (-0,2345)Z = 4,0285$			
C(4)*	0,023	C(2)	1,296
C(7)*	-0,089	C(3)	1,198
C(9)*	0,011	C(5)	-1,069
N(10)*	0,035	C(6)	-0,979
C(11)*	-0,037	O(8)	0,467
C(1)	0,189	C(12)	-1,413
		N(14)	0,281
		S(15)	-0,455
		O(16)	-1,789
		O(17)	-0,239
		C(18)	0,386
		O(80)	-1,119
		C(13)	0,292

Plan 3 $(0,3136)X + (0,7693)Y + (-0,5566)Z = 4,6694$			
C(1)*	0,000	C(5)	-1,139
N(14)*	0,000	C(6)	-1,152
S(15)*	0,000	C(7)	0,029
C(2)	1,155	O(8)	1,077
C(3)	1,145	C(9)	-0,615
C(4)	0,016	N(10)	-0,521
		C(11)	-1,317
		C(12)	-2,801
		C(13)	-0,902
		O(16)	-1,015
		O(17)	-0,080
		C(18)	1,541
		Cl(19)	2,309
		O(80)	-0,429

* Atomes définissant les plans.

Cohésion cristalline

Le réseau est caractérisé par la présence de couches moléculaires crénelées parallèles au plan (100) (Fig. 4). La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène (Tableau 5) et par des contacts de van der Waals (Tableau 6).

Tableau 5. Liaisons hydrogène (Å)

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

N(10 ⁱ)—Cl(19 ⁱⁱⁱ)	3,24 (7)
Cl(19 ⁱⁱⁱ)—H(101 ⁱ)	2,30 (6)
N(14 ⁱ)—Cl(19 ⁱ)	3,19 (3)
Cl(19 ⁱ)—H(140 ⁱ)	2,55 (6)

Tableau 6. Principaux contacts de van der Waals (Å)

Le code de symétrie est donné dans le Tableau 5.

O(17 ⁱⁱ)—C(9 ⁱⁱⁱ)	3,23 (2)
O(17 ⁱⁱ)—C(11 ⁱⁱⁱ)	3,35 (9)
O(17 ⁱⁱ)—N(10 ⁱⁱⁱ)	3,23 (8)
O(16 ⁱ)—C(18 ^v)	3,41 (5)
O(16 ⁱ)—O(16 ^v)	3,41 (8)
O(8 ⁱ)—O(8 ^v)	3,39 (9)
O(8 ^{vi})—C(13 ⁱ)	3,39 (0)

A l'intérieur d'une même couche, deux molécules voisines sont liées entre elles par la liaison hydrogène N(10ⁱ)—Cl(19ⁱⁱⁱ) dans laquelle l'hydrogène H(101) est engagé.

L'angle Cl(19ⁱⁱⁱ)—H(101ⁱ)—N(10ⁱ) est égal à 166,2°. Entre deux couches consécutives, il existe deux types de liaisons: une liaison hydrogène N(14ⁱ)—Cl(19ⁱ) dans laquelle on trouve l'hydrogène H(140) [l'angle Cl(19ⁱ)—H(140ⁱ)—N(14ⁱ) vaut 126,7°], et des liaisons de van der Waals (Tableau 6). Il est à remarquer que l'oxygène O(8) [ou O(80)] n'engendre pas de liaisons par pont hydrogène à la différence des autres composés β bloquants déjà étudiés (Gadret *et al.*, 1975a, b, c, d, 1976).

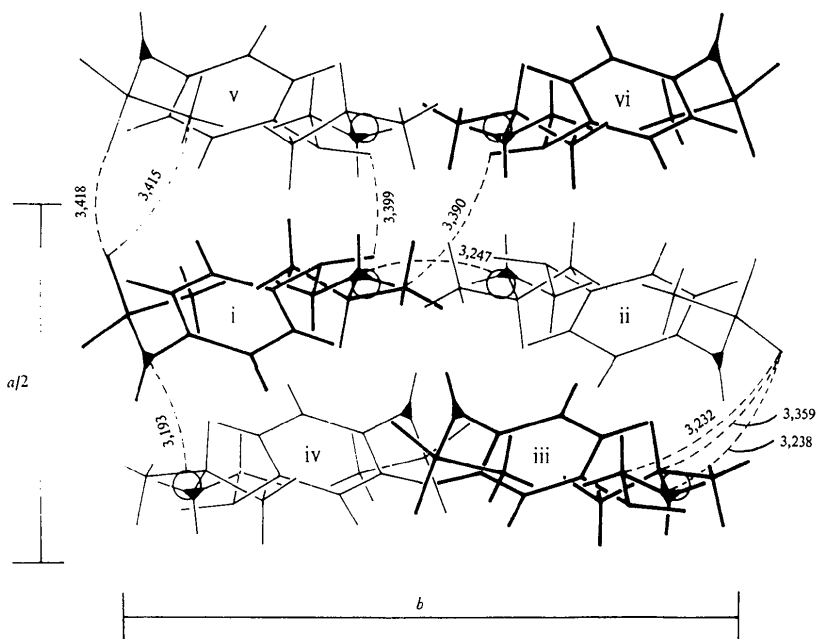


Fig. 4. Projection sur le plan (001) montrant la cohésion cristalline.

Conclusion

La conformation de la molécule du chlorhydrate de sotalol est comparable à celles des autres membres de cette série de médicaments. Néanmoins, la cohésion cristalline se fait d'une façon originale du fait de la présence d'un atome d'azote supplémentaire qui entraîne l'absence de liaisons fortes par l'intermédiaire de l'hydroxyle.

Références

GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975a). *Acta Cryst.* B31, 1522–1526.

- GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975b). *Acta Cryst.* B31, 1938–1942.
 GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975c). *Acta Cryst.* B31, 1942–1946.
 GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975d). *Acta Cryst.* B31, 2780–2783.
 GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1976). *Acta Cryst.* B32, 17–20.
 GERMAIN, P., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* 12, 600–604.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1976). B32, 2761

The Crystal Structure of Ferrisicklerite, $\text{Li}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$

BY ALBERTO ALBERTI

Istituto di Mineralogia e Petrologia, Università di Modena, Via S. Eufemia 19, 41100 Modena, Italy

(Received 11 December 1975; accepted 12 March 1976)

Ferrisicklerite is a phosphate of the triphylite group isotypic with olivine. The sample in this study has the composition $\text{Li}_{1.61}\text{Na}_{0.07}\text{Mg}_{0.15}\text{Ca}_{0.07}\text{Fe}_{0.03}^{2+}\text{Mn}_{1.35}^{2+}\text{Fe}_{2.48}^{3+}[(\text{PO}_4)_{3.76}(\text{O}_4\text{H}_4)_{0.25}]$, space group *Pmnb* with $a = 5.918$, $b = 10.037$, $c = 4.799$ Å. The refinement of the structure indicates a partial occupancy of the octahedral site M(1) by Li and Na, a complete occupancy of the octahedral site M(2) by the remaining cations with isomorphous substitution between Mn^{2+} and Fe^{3+} in this site and the partial substitution of the group PO_4 by the group $(\text{OH})_4$. The distortion of the coordination polyhedra can be explained in terms of the strong imbalance of the bond strengths to the anions.

Introduction

Ferrisicklerite, $\text{Li}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$, a phosphate of the triphylite group described for the first time by Quensel (1937), is generally a secondary mineral which forms in pegmatites by the alteration of triphylite and lithiophilite either by weathering or by hydrothermal action in a late pegmatitic stage. Ferrisicklerite, like all the minerals of the triphylite group, is isotypic with olivine (Gossner & Strunz, 1932).

Structure refinements of minerals in this group are numerous: natrophilite, NaMnPO_4 (Byström, 1943; Moore, 1972), triphylite, $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ (Destenay, 1950; Finger & Rapp, 1970), lithiophilite, LiMnPO_4 (Geller & Durand, 1960), heterosite, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})\text{PO}_4$ (Eventoff, Martin & Peacor, 1972). These refinements, however, do not concern the minerals sicklerite or ferrisicklerite, *i.e.* the members of the group in which at least one octahedral site is only partially filled. Therefore I thought it useful to refine one of the members containing trivalent, divalent and monovalent cations, such as ferrisicklerite (sicklerite being an alternative candidate), in order to determine the distribution of the cations and their occupancies in the two

possible sites. From the structure of heterosite (Eventoff *et al.*, 1972) it was predicted that in ferrisicklerite the M(2) site would be fully occupied whereas the M(1) site would probably host monovalent cations. A study on ferrisicklerite would also verify if there is isomorphous substitution between Mn^{2+} and Fe^{3+} despite the large difference between their ionic radii.

The structure of a ferrisicklerite from Sidi-Bou-Othmane (Jebilet, Morocco) (Huvelin, Orliac & Permingeat, 1972), which occurs in large monocrystals and seems to be of primary origin, was refined; its

Table 1. *Chemical analysis of ferrisicklerite from Sidi-Bou-Othmane (Fontan et al., 1976)*

Li_2O	3.95%	Li	1.610	} 4.007
Na_2O	0.40	Na	0.073	
FeO	0.34	Fe^{2+}	0.030	
Fe_2O_3	32.22	Fe^{3+}	2.452	
MnO	15.66	Mn^{2+}	1.348	
CaO	0.62	Ca	0.067	
MgO	0.96	Mg	0.146	
P_2O_5	43.73	P	3.757	
H_2O^+	1.48	$(\text{OH})_4$	0.250	
H_2O^-	0.63	O	15.000	
Insoluble	0.12			
Total	100.11			