

and their thermal-expansion coefficients. Since, as mentioned above, the bond distances after the anharmonic refinement are different from those obtained by the harmonic refinement, the inversion parameter of the cation ordering may be influenced.

More precise analysis of the anharmonic thermal vibration of atoms in addition to a study of the cation distribution will be carried out in the near future at high temperatures with neutron diffraction, in which large differences in cross section of Mg and Al can be effective in the above studies.

The authors are indebted to Professor C. T. Prewitt, State University of New York at Stony Brook, for his critical reviewings to improve the manuscript and to Dr Kihara, University of Kanazawa, for providing the program SXTDS1. They also wish to thank Professor R. Sadanaga, MJA, for his kind encouragement and interest during the progress of this work.

#### References

- BACON, G. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 684–686.  
 BAUMGARTNER, O., PREISINGER, A., HEGER, G. & GUTH, H. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, C187.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 457–464.  
 CHANG, Z. P. & BARCH, G. P. (1973). *J. Geophys. Res.* **78**, 2418–2433.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.

- FINGER, L. W. & PRINCE, E. (1975). *Natl Bur. Stand. (US) Tech. Note* 854.  
 GRIMES, N. W., THOMPSON, P. & KAY, H. F. (1983). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **386**, 333–345.  
 HARADA, J. & SAKATA, M. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 77–82.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JAMES, R. W. (1962). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: Bell.  
 JOHNSON, C. K. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 187–194.  
 JOHNSON, C. K. (1970). *Thermal Neutron Diffraction*, edited by B. T. M. WILLIS, pp. 132–160. Oxford Univ. Press.  
 KUHS, W. F. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 148–158.  
 KURITTU, J. & MERISALO, M. (1977). *Report Series in Physics*. 132. Univ. Helsinki.  
 LUCAS, B. W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 627–631.  
 MAIR, S. L. & BARNEA, Z. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 201–207.  
 MATSUBARA, T. (1975). *Prog. Theor. Phys.* **53**, 1210–1211.  
 MERISALO, M. & KURITTU, J. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 179–182.  
 ROUSE, K. D. & COOPER, M. J. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 615–621.  
 SKELTON, E. F. & KATZ, L. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 319–329.  
 SUZUKI, I. & KUMAZAWA, M. (1980). *Phys. Chem. Miner.* **5**, 279–284.  
 TAKÉUCHI, Y., YAMANAKA, T., HAGA, N. & HIRANO, M. (1983). *Materials Science of the Earth Interior*, edited by I. SUNAGAWA. Tokyo/Amsterdam: Terra/Leidel. In the press.  
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.  
 WALKER, C. B. & CHIPMAN, D. R. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 447–455.  
 WILLIS, B. T. M. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 277–300.  
 YAMANAKA, T. & TAKÉUCHI, Y. (1983). *Z. Kristallogr.* In the press.  
 YAMANAKA, T., TAKÉUCHI, Y. & SADANAGA, R. (1981). *Z. Kristallogr.* **154**, 147–153.  
 ZUCKER, U. H. & SCHULZ, H. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 563–568.

*Acta Cryst.* (1984). **B40**, 102–105

## Das Entwässerungsverhalten des Natriummetavanadatdihydrats und die Kristallstruktur des $\beta$ -Natriummetavanadats

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA

*Mukizaishitsu Kenkyusho*,\* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 19. August 1983; angenommen am 11. November 1983)

#### Abstract

$\beta$ -NaVO<sub>3</sub>,  $M_r = 121.984$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 14.147(2)$ ,  $b = 3.6496(6)$ ,  $c = 5.364(1)$  Å,  $V = 276.96(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.924$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$  Å for measuring lattice constants,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å for intensity collection,  $F(000) = 232$ ,  $R = 0.094$ , 185 unique reflections. The sample was an aggregate of oriented crystallites obtained through topotactic dehydration of synthetic NaVO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. The infinite metavanadate chains inherited from the hydrate run parallel to [010] and are bound together by Na ions. Within a chain, each

V atom is surrounded by five O atoms to form a distorted trigonal bipyramid. The structure is oriented to the monoclinic hydrate (H) structure in such a way that strictly  $[010]_{\beta} \parallel [010]_H$  and approximately  $[001]_{\beta} \parallel [100]_H$  and  $[101]_{\beta} \parallel [001]_H$ . The dehydration probably proceeds through an intermediate stage.

#### Einleitung

Von Natriummetavanadat sind zwei Modifikationen bekannt (Lukács & Strusievici, 1962). Die Hochtemperaturform  $\alpha$  kristallisiert monoklin in einer diopsid-ähnlichen Struktur. Bei einer Strukturverfeinerung dieser Form nahmen Marumo, Isobe, Iwai & Kondo (1974) die Raumgruppe  $C2/c$  an. Dagegen

\* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

fürten Ramani, Shaikh, Swaminata Reddy & Viswamitra (1975) eine Strukturverfeinerung durch, in der sie  $Cc$  als die richtige Raumgruppe voraussetzten. Obwohl wegen physikalischer Eigenschaften die richtige Raumgruppe nicht-zentrosymmetrisch sein müsste, scheint die Abweichung von der Symmetrie  $C2/c$  sehr gering zu sein.

Die Tieftemperaturmodifikation  $\beta$  lässt sich nach Perraud (1974) oberhalb 307,75 K aus wässriger Lösung kristallisieren; unterhalb dieser Temperatur kristallisiert ein Dihydrat  $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Letzteres verliert an Luft sein Kristallwasser und geht relativ rasch in  $\beta\text{-NaVO}_3$  über. Die Struktur des  $\beta\text{-NaVO}_3$  ist noch nicht bekannt; die Gitterkonstanten und die möglichen Raumgruppen sind jedoch von diesem Autor bestimmt worden. Die Strukturbestimmung des Dihydrats wurde von Björnberg & Hedman (1977) durchgeführt und ergab  $\text{NaVO}_3 \cdot 1,89\text{H}_2\text{O}$  als reale Zusammensetzung der Verbindung; die Raumgruppe war  $P2_1/a$ , die Gitterkonstanten waren  $a = 16,756(2)$ ,  $b = 3,6391(3)$ ,  $c = 8,023(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,18(1)^\circ$ .

In einem Präparat, aus dem ursprünglich Einkristalle von  $\beta\text{-NaVO}_3$  für eine Strukturbestimmung gewonnen werden sollten, wurde neben den Kristallen des  $\beta\text{-NaVO}_3$  (die wahrscheinlich durch Entwässerung von Dihydratkristallen entstanden und röntgenographisch stets nur Texturaufnahmen lieferten) ein Kristall gefunden, der zum Teil aus noch nicht entwässertem Dihydrat bestand. An diesem Kristall ist in der vorliegenden Arbeit die gegenseitige Orientierung der beiden Kristallarten bestimmt und der weitere Ablauf der Entwässerung verfolgt worden. Ferner erfolgte eine Strukturbestimmung des  $\beta\text{-NaVO}_3$  an einem Kristall, der relativ scharfe Texturreflexe aufwies; echte Einkristalle liessen sich nicht herstellen.

## Experimentelles

### 1. Orientierungseffekt bei der Entwässerung

Der oben erwähnte partiell entwässerte Kristall wurde in einer dünnwandigen Glaskapillare eingeschlossen und röntgenographisch untersucht. Aus den Schwenkaufnahmen um die Längsrichtung des nadelförmigen Kristalls ergab sich, dass  $\mathbf{b}_\beta$  und  $\mathbf{b}_H$  beide streng parallel zu dieser Richtung liegen. (Die Indizes  $\beta$  und  $H$  beziehen sich auf das  $\beta\text{-NaVO}_3$ - bzw. das Dihydratgitter.) Die Schwenkaufnahmen sahen nämlich so aus, als ob ein richtiger Einkristall monokliner oder höherer Symmetrie vorläge. Erst bei genauerer Betrachtung war zu erkennen, dass die Reflexe des  $\beta\text{-NaVO}_3$  wegen kleinerer Kristallitgrösse etwas unscharf waren. Auf den Weissenbergaufnahmen der 0. Schicht liessen sich die Reflexe des Dihydrats dadurch von denjenigen des  $\beta\text{-NaVO}_3$  unterscheiden, dass die ersteren ganz scharf waren, während die letzteren wegen Texturereffekten stark ver-

schmiert waren. Die  $\beta\text{-NaVO}_3$ -Kristallite waren nämlich um  $[010]$  bis zu  $ca\ 10^\circ$  gegeneinander gedreht. Die mittlere  $\mathbf{a}_\beta^*$ -Achse lief mit einer Abweichung von  $ca\ 3^\circ$  nahezu parallel  $\mathbf{c}_H^*$ .

Auf den Weissenbergaufnahmen waren noch weitere Texturreflexe zu sehen, die offenbar aus einer Zwischenstufe der Entwässerung stammten. Das reziproke Gitter dieser vermutlichen Zwischenstufe war zu demjenigen des Dihydrats fast parallel orientiert, die Abweichung betrug nur  $ca\ 1,5^\circ$ . Nimmt man für die Zwischenstufe vorläufig monokline Symmetrie an, so errechnen sich die Gitterkonstanten zu

$$a_l = 13,96(7), \quad b_l = 3,64(2), \quad c_l = 7,88(4) \text{ \AA}, \\ \beta_l = 111(1)^\circ (= \beta_H).$$

Die Fehlerangaben in Klammern sind grobe Schätzwerte.

Um sicherzustellen, dass es sich bei der eben beschriebenen Orientierung um keine zufällige Parallelverwachsung handelt, wurde der weitere Entwässerungsverlauf des Kristalls mit Weissenbergaufnahmen verfolgt. Hierzu wurde ein Ende der Glaskapillare geöffnet, um den Kristall der normalen Laborluft auszusetzen. In den ersten vier Tagen trat keine augenfällige Veränderung auf den Aufnahmen ein. Nach vierzehn Tagen waren jedoch sowohl die Reflexe des Dihydrats als auch diejenigen der Zwischenstufe völlig verschwunden, während die Texturreflexe des  $\beta\text{-NaVO}_3$  unverändert geblieben waren. Dies zeigt, dass die gegenseitige Orientierung kein Zufall war. Die kleine Abweichung bis zu  $3^\circ$  erscheint auch signifikant, ihre Deutung muss allerdings vorerst noch offen bleiben.

### 2. Strukturbestimmung des $\beta\text{-NaVO}_3$

Im folgenden werden Datensammlung und -auswertung in Stichworten beschrieben: Gitterkonstanten aus 13  $2\theta$ -Werten zwischen  $12,5$  und  $50^\circ$ , gemessen auf einem Pulver-Diffraktometer (Fa. Philips) mit Si-Pulver als Standard (*Powder Diffraction File*, 1977). Intensitätsmessung an einem Quasi-Einkristall (Textur-Aggregat) prismatischer Gestalt,  $0,04 \times 0,17 \times 0,04$  mm. Intensitäten von 325 Reflexen mit  $h, k, l \geq 0$  und  $2\theta < 54^\circ$  ( $\text{Mo K}\alpha$ ), gemessen auf Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku) durch  $\omega$ -Abtastung, Abtastbreite  $\Delta\omega = 12^\circ + 0,5^\circ \tan \theta$ , Abtastgeschwindigkeit  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , 185 Reflexe mit  $I_o > \sigma_I$ , keine Absorptionskorrektur.

Strukturbestimmung mit Hilfe dreidimensionaler Pattersonfunktion und Fouriersynthese. Atomkoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren† und ein

† Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38985: 3 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Angleichungsfaktor verfeinert nach der Methode der kleinsten Quadrate, Einheitsgewichte,  $R_w = 0,119$ , keine nennenswerte Parameteränderung im letzten Zyklus. Differenz-Fouriersynthese mit den verfeinerten Parametern ergab Werte zwischen  $-1,8$  und  $1,7 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ . Atomformfaktor nach Cromer & Mann (1968), Dispersionskorrektur nach Cromer & Liberman (1970). Rechenprogramme: *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände und Winkel, eigene unveröffentlichte Programme.

### Diskussion

Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 stellt die Projektion der Struktur parallel [010] dar. An den Ecken sowie in der Mitte der projizierten Elementarzelle laufen parallel [010] die Doppelketten von  $\text{VO}_3^-$ , die durch  $\text{Na}^+$ -Ionen miteinander verbunden sind. In den Ketten sind die V-Atome von fünf O-Atomen etwa trigonal-dipyramidal umgeben (Fig. 2). Die interatomaren Abstände und Winkel der  $\text{VO}_3$ -Doppelkette sind in Fig. 2 eingezeichnet. In Tabelle 2 sind die Abstände und Winkel um das Na-Ion zusammengestellt. Starke Verzerrung des Koordinationspolyeders kommt in den O-Na-O-Winkeln deutlich zum Ausdruck.

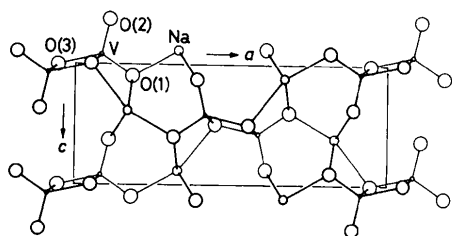


Fig. 1. Projektion der Struktur des  $\beta\text{-NaVO}_3$  parallel [010]. Die stark gezeichneten Atome liegen in der Höhe  $y = \frac{3}{4}$ , die dünn gezeichneten in  $y = \frac{1}{4}$ .

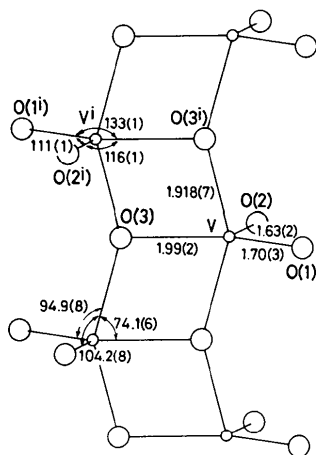


Fig. 2.  $\text{VO}_3$ -Doppelkette ||[010], vgl. Fig. 1. Standardabweichungen in Klammern. Symmetrie-Operation wie in Tabelle 2. Abstände in Å, Winkel in Grad.

Tabelle 1. Parameterwerte für  $\beta\text{-NaVO}_3$  mit Standardabweichungen in Klammern

Alle Atome sitzen in der speziellen Punktlage  $4(c)$   $x, \frac{1}{4}, z$  usw. der Raumgruppe  $Pnma$ .

$$B_{\text{äq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	z	$B_{\text{äq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Na	0,3303 (9)	-0,115 (3)	1,6 (3)
V	0,0844 (4)	-0,076 (1)	0,6 (1)
O(1)	0,184 (1)	0,100 (6)	1,7 (5)
O(2)	0,110 (2)	-0,373 (5)	1,7 (5)
O(3)	-0,052 (1)	0,006 (5)	1,5 (5)

Tabelle 2. Interatomare Abstände und Winkel um das Na-Ion mit Standardabweichungen in Klammern

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$ ; (iii)  $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$ ; (iv)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}-z$ .

Abstände (Å)	Winkel (°)
Na-O(1) 2,37 (3)	Max. O(1)-Na-O(1 <sup>iv</sup> ) 103,7 (5)
Na-O(1 <sup>ii</sup> ) 2,39 (2)	Min. O(1 <sup>ii</sup> )-Na-O(3 <sup>iv</sup> ) 63,3 (7)
Na-O(2 <sup>iii</sup> ) 2,39 (2)	
Na-O(3 <sup>iv</sup> ) 2,67 (3)	

In Fig. 3 sind die Struktur des  $\beta\text{-NaVO}_3$  und die des Dihydrats in derjenigen Orientierung gegenübergestellt, die sich aus dem Experiment ergab. Die Bauelemente der Dihydratstruktur sind die  $\text{VO}_3$ -Doppelketten parallel [010] und die Säulen der über gemeinsame Kanten miteinander verknüpften  $\text{NaO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ -Oktaeder. Letztere laufen ebenfalls parallel [010] und besitzen die Zusammensetzung  $\text{NaO}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Zwischen den  $\text{VO}_3$ -Doppelketten werden in Richtung [001] durch die Oktaedersäulen Brücken geschlagen, so dass eine Schicht parallel (100) entsteht. Die Schichten werden mit einem Abstand von  $a_H/2 = 8,378 \text{ \AA}$  schräg aufeinander gestapelt und durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Verliert das Dihydrat durch Auswitterung allmählich sein Kristallwasser, so werden die

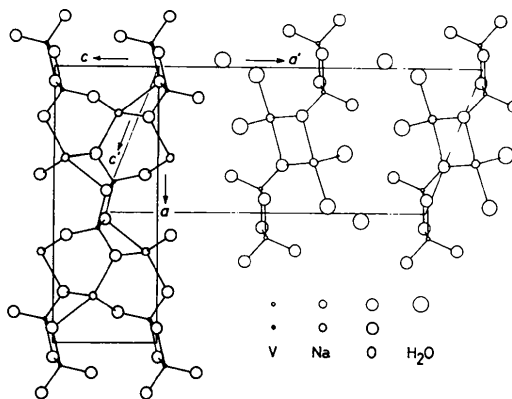


Fig. 3. Gegenüberstellung der Strukturen des  $\beta\text{-NaVO}_3$  und des Dihydrats in der experimentell ermittelten gegenseitigen Orientierung. [Dihydratstruktur nach Björnberg & Hedman (1977).]

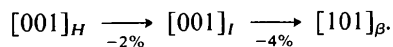
Tabelle 3. Gitterkonstantenbeziehungen von Dihydrat, Übergangsphase und  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub> auf der Basis der Dihydratzelle (vgl. Fig. 3)

Umrechnungsmatrix für das  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub>: (00 $\bar{2}$ /010/ $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ ).

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
Dihydrat	16,756	3,6391	8,023	111,18
Übergangsphase	13,96	3,64	7,88	111,1
$\beta$ -NaVO <sub>3</sub>	10,728	3,6496	7,565	110,76

Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten allmählich durch die Ionenbindungen O–Na–O ersetzt, was die Verschmelzung der Schichten bewirkt. Hierbei gehen die VO<sub>3</sub>-Doppelketten wenig verändert in die  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub>-Struktur über, während die Oktaedersäulen total zerstört werden. Die Koordination um das Na-Ion erleidet in der  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub>-Struktur eine starke Verzerrung. Die Spur des ehemaligen Schichtenbaus ist dort noch an den Reihen der VO<sub>3</sub>-Ketten parallel (10 $\bar{1}$ ) <sub>$\beta$</sub>  erkennbar. Der Schichtabstand wird, parallel  $a_H$  gemessen, auf  $c_\beta = 5,364$  Å reduziert.

Die Zwischenstufe stellt wahrscheinlich denjenigen Zustand dar, in dem sich die Entwässerung bei jedem zweiten Schichtpaar vollzogen hat. Denn die Länge der  $a_I$ -Achse 13,96 Å stimmt relativ genau mit der Summe von  $a_H/2 = 8,378$  Å und  $c_\beta = 5,364$  Å (den Schichtabständen vor bzw. nach der Entwässerung) überein. Die gegenseitigen Beziehungen zwischen den drei Gittern sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Richtung  $c_H$  bzw.  $c_I$  verringert sich die Gitterperiode wie folgt:



Die Zwischenstufe besitzt vermutlich die Zusammensetzung NaVO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Eine mögliche strukturelle Ähnlichkeit mit KVO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Christ, Clark & Evans, 1954; Evans, 1960), welches ebenfalls VO<sub>3</sub>-

Doppelketten parallel [001] und die Raumgruppe *Pnam* besitzt, ist unwahrscheinlich, da sich die Gitterkonstanten  $a = 8,151$ ,  $b = 13,586$  und  $c = 3,697$  Å nicht mit denen der Na-Verbindung korrelieren lassen.

Während die Strukturen des Dihydrats und des  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub> durch VO<sub>3</sub>-Doppelketten durch fünffach koordinierte V-Atome gekennzeichnet sind, weist die Struktur der  $\alpha$ -Form einfache VO<sub>3</sub>-Ketten von über gemeinsame Ecken miteinander verknüpften VO<sub>4</sub>-Tetraedern auf und ist somit mit den beiden erstgenannten Strukturen kaum verwandt. Die Umwandlung  $\beta \rightarrow \alpha$  bzw.  $\alpha \rightarrow \beta$  benötigt eine Umgestaltung der VO<sub>3</sub>-Ketten, die in tieferem Temperaturbereich wahrscheinlich nur sehr langsam geschehen wird. Es ist daher verständlich, dass die von Lukács & Strusievici (1962) durch Differentialthermoanalyse bei 676–678 K beobachtete Umwandlung der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form praktisch irreversibel war, und dass Perraud (1974) die Möglichkeit der Umwandlung in umgekehrter Richtung erst nach viermonatigem Erhitzen auf 473 K nachweisen konnte.

#### Literatur

- BJÖRNBERG, A. & HEDMAN, B. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 579–584.  
 BUSING, W. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 EVANS, H. T. JR (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 257–277.  
 LUKÁCS, I. & STRUSIEVICI, C. (1962). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **315**, 323–326.  
 MARUMO, F., ISOBE, M., IWAI, S. & KONDO, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1628–1630.  
 PERRAUD, J. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 302–326.  
*Powder Diffraction File* (1977). Karte Nr. 27-1402. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS-International Centre for Diffraction Data.  
 RAMANI, K., SHAIKH, A. M., SWAMINATA REDDY, B. & VISWAMITRA, M. A. (1975). *Ferroelectrics*, **9**, 49–56.

*Acta Cryst.* (1984). **B40**, 105–109

## Crystal Chemistry of Oxide–Chalcogenides. II. Synthesis and Crystal Structure of the First Bismuth Oxide–Sulfide, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

BY E. KOYAMA, I. NAKAI AND K. NAGASHIMA

*Department of Chemistry, The University of Tsukuba, Ibaraki 305, Japan*

(Received 20 September 1983; accepted 24 November 1983)

#### Abstract

Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S was synthesized hydrothermally from a stoichiometric mixture of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with 10% NaOH solution as solvent at 673 K and 98 MPa for 3 d. Crystal data:  $M_r = 482.0$ , *Pnmm*,  $a = 3.874$  (1),

$b = 11.916$  (2),  $c = 3.840$  (1) Å,  $V = 177.28$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 9.03$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70926$  Å,  $\mu = 94.6$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 396$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0.057$  for 718 independent observed reflections. The Bi atom is coordinated by four O and four S atoms forming a square antiprism. The Bi–O bonds form OB<sub>4</sub>