

Representative results of the energy minimization are given in Table 3. As observed, the calculated equilibrium configuration is in good agreement with the experimental structure. Considering the molecular parameters the optimized structure remains very similar to the experimental one, as shown in Table 3: the shifts of the positional and orientational molecular parameters are lower than 0.02 Å and 2.5°, respectively, and the torsion angle of the intramolecular relaxed rotation is reproduced within 0.3°. The agreement is improved when the electrostatic interaction is considered, in spite of the method used in estimating the residual charges. The expansion of the cell volume (1.4%) is also reduced (0.15%) when the electrostatic term is included in the calculations.

The authors thank Professor G. Martínez-Massanet and Dr Macías Domínguez (University of Cádiz) for supplying the crystals and for helpful discussions on chemical aspects and Professor A. López-Castro for collecting the diffractometer data.

References

CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.

- ESTEBAN, M. D., GONZÁLEZ COLLADO, I., MACÍAS, F. A., MARTÍNEZ-MASSANET, G. & RODRÍGUEZ LUIS, F. (1986). *Phytochemistry*, **25**(6), 1502–1504.
- ESTRADA, M. D., CONDE, A., MÁRQUEZ, R. & JIMÉNEZ-GARAY, R. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1413–1415.
- GONZÁLEZ, A. G., BERMEJO, J., DE LA ROSA, A. D. & MARTÍNEZ-MASSANET, G. (1976). *An Quím.* **72**, 695–697.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MASON, A. & KREEVOY, M. M. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5808–5814.
- MIRSKAYA, K. V. (1973). *Tetrahedron*, **29**, 679–682.
- MIRSKAYA, K. V. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 199–207.
- NARDELLI, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- SKORCZYCK, R. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 447–452.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.
- TAYLOR, R. & KENNARD, O. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063–5070.
- WILLIAMS, D. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 629–635.

SHORT-FORMAT PAPERS

Contributions intended for publication under this heading should follow the format given in the Checklist for Authors [*Acta Cryst.* (1985), **C41**, 1–4].

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1829–1830

Phosphate Hydrogénophosphate Hydrate de Manganèse

PAR Y. GERAULT, A. RIOU ET Y. CUDENNEC

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et de Cristallographie, 20 avenue des Buttes de Coësmes, 35043 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 8 décembre 1986, accepté le 10 avril 1987)

Abstract. $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 728.6$, monoclinic, $C2/c$, $a = 17.587$ (4), $b = 9.127$ (3), $c = 9.497$ (5) Å, $\beta = 96.68$ (3)°, $V = 1514$ (1) Å³, $D_m = 3.19$ (1), $D_x = 3.19$ Mg m⁻³, $Z = 4$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 4.47$ mm⁻¹, $F(000) = 1420$, $T = 130$ K, $R = 0.023$ for 1581 reflexions. The structure is isotypic with hureaulite. Apart from alkaline-earth metals which are often found in weak concentrations in natural minerals, it appears that compounds of general

formula $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ probably exist for all x in the range 0–1.

Partie expérimentale. Une étude récente de phosphates de métaux divalents (Cudennec, Riou & Gerault, 1986) a permis, entre autre, la préparation du composé $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les monocristaux obtenus se présentent sous la forme d'aiguilles pratiquement incolores. Les paramètres cristallins ont

été déterminés et affinés sur un diffractomètre automatique à partir de 25 réflexions et la masse volumique mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède. La similitude des résultats obtenus avec ceux observés dans l'étude du minéral naturel la hureaulite nous a conduit à envisager l'hypothèse d'une isotypie structurale. Cette famille aurait donc comme formulation générale $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La détermination structurale sur monocristal de tels composés a été réalisée pour $x=0.26$ (Moore & Araki, 1973) et $x=0.11$ (Menchetti & Sabelli, 1973). Il nous a semblé intéressant de déterminer la structure de $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui pourrait alors être considéré comme une hureaulite de manganèse pur.

Les 1866 intensités indépendantes ($2\theta < 56^\circ$; $h\ 0 \rightarrow 23$, $k\ 0 \rightarrow 12$, $l\ -11 \rightarrow 11$) utilisées dans cette détermination structurale ont été collectées sur un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius. La stabilité dans le temps a été contrôlée périodiquement par le suivi de l'évolution de trois réflexions standards, la variation d'intensité pendant les 23 heures d'enregistrement est de 0.5%. Afin de diminuer les valeurs des coefficients d'agitation thermique, et, ainsi mieux positionner les hydrogènes, l'enregistrement a été effectué à basse température (130 K). Les intensités brutes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, par contre, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire compte tenu des dimensions du cristal ($0.650 \times 0.050 \times 0.075$ mm). La détermination structurale a été faite sur la base de l'isotypie avec la hureaulite naturelle. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur PDP 11/60 avec la chaîne de programme *Enraf-Nonius SDP* (Frenz, 1978). Pour l'affinement final des 148 variables basé sur une méthode de moindres carrés à matrice totale, 1581 observations ont été retenues comme significatives. Les valeurs des coefficients de confiance se stabilisent à $R(F) = 0,023$ et $wR = 0,036$ ($p = 0,06$, $\Delta/\sigma < 0,37$, $\Delta\rho < 0,387$ e \AA^{-3}). Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique sont consignées au Tableau 1.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43957: 10 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Mn(1)	0,000	0,89716 (5)	0,250	0,404 (8)
Mn(2)	0,18207 (2)	0,41117 (4)	0,31526 (4)	0,452 (6)
Mn(3)	0,17439 (2)	0,02784 (4)	0,36531 (4)	0,440 (6)
P(1)	0,08274 (3)	0,17952 (6)	0,08980 (6)	0,338 (9)
P(2)	0,33943 (3)	0,23913 (6)	0,37197 (6)	0,311 (9)
O(1)	0,0118 (1)	0,2851 (2)	0,0808 (2)	0,67 (3)
O(2)	0,07703 (9)	0,0674 (2)	0,2068 (2)	0,58 (3)
O(3)	0,1547 (1)	0,2714 (2)	0,1326 (2)	0,59 (3)
O(4)	0,4161 (1)	0,3919 (2)	0,0555 (2)	0,57 (3)
O(5)	0,1638 (1)	0,2366 (2)	0,4673 (2)	0,50 (3)
O(6)	0,2982 (1)	0,0959 (2)	0,3265 (2)	0,53 (3)
O(7)	0,29857 (9)	0,3666 (2)	0,2888 (2)	0,58 (3)
O(8)	0,4244 (1)	0,2332 (2)	0,3425 (2)	0,48 (3)
O(9)	0,2590 (1)	0,0806 (2)	0,0304 (2)	0,64 (3)
O(10)	0,4228 (1)	0,0122 (2)	0,1507 (2)	0,95 (3)
H(1)	0,481 (3)	0,224 (5)	0,505 (5)	*
H(2)	0,743 (3)	0,349 (5)	0,578 (5)	*
H(3)	0,712 (3)	0,123 (5)	0,508 (5)	*
H(4)	0,560 (3)	0,089 (5)	0,279 (5)	*
H(5)	0,461 (3)	0,032 (5)	0,631 (5)	*

* Atomes affinés isotropiquement: $B = 4,0 \text{\AA}^2$.

Littérature associée. Les faibles écarts observés entre nos résultats et ceux de Moore & Araki (1973) et Menchetti & Sabelli (1973) confirment le bien fondé de notre hypothèse d'isotypie. Le domaine d'existence des minéraux naturels se situerait pour des valeurs de x comprises entre 0,09 et 0,26 (Menchetti & Sabelli, 1973). Un récent travail (Corbin, Whitney, Fultz, Stucky, Eddy & Cheetham, 1986) a permis la mise en évidence par voie de synthèse d'un composé du même type pour lequel $x = 1$.

Références

- CORBIN, D. R., WHITNEY, J. F., FULTZ, W. C., STUCKY, G. D., EDDY, M. M. & CHEETHAM, A. K. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 2279–2280.
- CUDENNEC, Y., RIOU, A. & GERAULT, Y. (1986). *C.R. Acad. Sci. Ser. II*, **302**, 1149–1154.
- FRENZ, B. A. (1978). *Computing in Crystallography*, éditée par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2541–2548.
- MOORE, P. B. & ARAKI, T. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 302–307.