Table 4. Interatomic bond distances, bond angles and their standard deviations for Ni[S<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

- - -

		Molecule I	
Bonds		Angles	
NiS(1)	2.239 (4)	S(1)-Ni-S(2) (outside of ring)	92.3 (2)
Ni-S(2)	2.242 (5)	S(1)-Ni-S(2) (inside of ring)	87.7 (2)
S(1)-P	2.014 (6)	Ni - S(1) - P	85.1 (2)
S(2) - P	1.994 (6)	Ni	85.5 (2)
P - C(1)	1.832 (20)	S(1) - P - S(2)	101.6 (3)
P C(2)	1.824 (18)	S(1) - P - C(1)	110.5 (7)
		S(1) - P - C(2)	110.4 (6)
		S(2) - PC(1)	114.4 (7)
		S(2) - PC(2)	114.1 (6)
		C(1) - PC(2)	105.7 (9)
		Molecule 2	
NiS(1)	2.229(5)	S(1) - Ni - S(2) (outside of ring)	92.3 (2)
Ni - S(2)	2.235(5)	S(1) - Ni - S(2) (inside of ring)	87.7 (2)
S(1)-P	1.991 (7)	Ni	85.8 (2)
S(2)-P	2.018(7)	Ni - S(2) - P	85.0 (2)
P - C(1)	1.803 (20)	S(1) - PS(2)	101.0 (3)
$P \longrightarrow C(2)$	1.799 (17)	S(1) - P - C(1)	113.0 (7)
~ /		S(1) - P - C(2)	113.6 (7)
		S(2) - P - C(1)	111.8 (7)
		S(2) - P - C(2)	113.7 (7)
		C(1) - P - C(2)	104.1 (9)

\* Standard errors, as calculated by ORFFE, are given in parentheses.

#### References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. D. & LEVY, H. A. (1962). Fortran Crystallographic Least-Squares Program, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge. Tennessee, as modified by W. C. Hamilton, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. D. & LEVY, H. A. (1964,) Fortran Crystallographic Function and Error Program. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CROMER, D T. (1965). Acta Cryst. 18, 17.

- FERNANDO, Q. & GREEN, C. D. (1967). J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 647.
- FRANZINI, N. (1963). Z. Kristallogr. 118, 393.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Illustrations. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KUCHEN, W. & METTEN, J. (1962). German Patent, 1137732.
- McConnell, J. F. & Kastalsky, V. (1967). Acta Cryst. 22, 853.

OOI, S. & FERNANDO, Q. (1967). Inorg. Chem. 6, 1558.

THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). J. Chem. Phys. 26, 239.

Acta Cryst. (1969). B25, 1943

# Détermination et Etude de la Structure Cristalline de la Jouravskite Ca<sub>3</sub> Mn<sup>IV</sup>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>6</sub>.12 H<sub>2</sub>O

PAR M. M. GRANGER

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., Bellevue, Hauts de Seine, France

et J. Protas

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Nancy, Meurthe-et-Moselle, France

### (Reçu le 22 novembre 1968)

The crystal structure of jouravskite,  $Ca_3Mn^{Iv}(SO_4)(CO_3)(OH)_6.12H_2O$ , has been determined by threedimensional methods, using minimum function, Fourier synthesis and least-squares refinement. The final reliability index R is 0.16 with 736 reflexions. The structure is made up of manganese octahedra bonded to eight-cornered calcium polyhedra. Between these polyhedra lie the SO<sub>4</sub> and CO<sub>3</sub> anions, each of which is surrounded by twelve H<sub>2</sub>O molecules, belonging to the Ca polyhedra.

#### Introduction

Gaudefroy & Permingeat (1965) ont découvert la jouravskite dans des échantillons de minerai de man-

ganèse provenant du gisement marocain de Tachgagalt et en ont effectué la description minéralogique complète.

Ce minéral se présente généralement en grains de quelques dixièmes de millimètre, étroitement associé à la calcite, ainsi qu'à des minéraux manganésifères. Les cristaux, de couleur jaune, sont limités par les faces du prisme hexagonal (10.0) et par celles de la dipyramide hexagonale (10.2). Ils possèdent un clivage parfait et facile suivant la plan (10.0).

Les constantes cristallographiques, déterminées sur une chambre de Weissenberg, sont les suivantes: a = $11,06 \pm 0,03$ ,  $c = 10,50 \pm 0,03$  Å; V = 1112 Å<sup>3</sup>.

La densité mesurée expérimentalement est  $d_m = 1,95 \pm 0,01$  g.cm<sup>-3</sup>. Dans ces conditions, le nombre de motifs structuraux est alors  $Z = 2[Ca_3Mn(SO_4)(CO_3)(OH)_6.12H_2O]$ , avec  $d_x = 1,93 \pm 0,02$  g.cm<sup>-3</sup>.

## Enregistrement et préparation des données expérimentales

La source diffractante est un petit cristal présentant les faces du prisme hexagonal (10.0) et de la dipyramide hexagonale (10.2), qui a pu être assimilé à une sphère de rayon 0,076 mm. Les maxima de diffraction ont été enregistrés avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre sur une chambre de Weissenberg, l'axe de rotation étant parallèle à la direction **c**, et l'angle d'équi-inclinaison  $\nu$  variant de 0° pour la strate hk.0 à 41°13′ pour la strate hk.9.

L'étude des conditions limitant l'apparition des taches montre que seules les réflexions pour lesquelles l=2n+1 sur 00.*l* sont systématiquement absentes: l'axe sénaire est donc hélicoïdal de type 6<sub>3</sub>. Les groupes de recouvrement possibles sont:  $P6_3$  (n°173) ou  $P6_3/m$  (n°176).

Les intensités des taches diffractées ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre, puis les diverses valeurs de chaque strate normalisées par la méthode des films multiples. Les 739 réflexions indépendantes ont été corrigées successivement par les facteurs de Lorentz, de polarisation, puis d'absorption, en assimilant le cristal à une sphère. Pour évaluer les corrections d'absorption, on a déterminé le coefficient d'absorption linéaire pour le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\mu_{Cu} = 127,4 \text{ cm}^{-1}$ ). On en déduit  $\mu R = 0,968$ . La normalisation relative des strates entre elles a été réalisée de manière approchée, à l'aide des mesures obtenues à partir d'une strate d'indices (h0.1).

## Etude de la fonction de Patterson

Des sections de la fonction de Patterson ont été calculées sur ordinateur à l'intérieur d'un volume de maille limité par les bornes suivantes:

$$0 \le u \le 1,$$
  

$$0 \le v \le \frac{1}{2},$$
  

$$0 \le w \le \frac{1}{2}.$$

Le Tableau 1 rassemble la liste des pics les plus importants et la Fig. 1 montre l'allure de la fonction de Patterson projetée le long de *Ow*. On constate que ces pics importants se trouvent dans des positions spéciales de la classe 6/m, qui présente par ailleurs une pseudo-symétrie 6/mmm. Les pics n° 2, 3, 4 et 6 sont les extrémités des vecteurs interatomiques Mn-Mn, Ca-Ca et Ca-Mn, les coordonnées de ces deux atomes étant:

Mn (2a) 
$$x=0; y=0; z=0,$$
  
Ca (6c)  $x=0,21; y=0; z=0,25.$ 

La construction géométrique de la distribution vectorielle correspondant à cette structure partielle initiale montre qu'elle possède une bonne concordance en position et en intensité avec la distribution réelle (Tableau 1 et Fig. 2).

Tableau 1. Coordonnées des pics les plus importants	de
la distribution tridimensionnelle de la fonction	
de Patterson	

N° du pic	и	v	W)
1	3	\$	0
2	0,42	0,21	0
3	0,21	0	붋
4	0	0	ţ
5	$\frac{2}{3}$	1	į
6	0 <b>,2</b> 1	Õ	ĩ

L'analyse de la fonction de Patterson tridimensionnelle révèle également l'existence de pics importants (n°1 et 5) situés le long de l'axe ternaire du groupe P6/m. Ils sont situés aux extrémités de vecteurs interatomiques Mn-S, correspondant à des atomes de soufre placés sur l'axe ternaire de la structure. Si cette hypothèse est correcte, et nous verrons qu'il en est ainsi, parmi les deux groupes de recouvrement possibles, celui dépourvu de centre de symétrie doit être choisi. En effet, la maille ne contient que 2 atomes de soufre, nécessitant la présence d'un seul atome de ce type le long de l'axe ternaire. Dans le groupe centrosymétrique  $P6_3/m$ , cet atome est obligatoirement placé dans le miroir, mais pour l'entourer d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène afin de former l'ion (SO<sub>4</sub>), il faut supprimer



Fig.1. Projection de la fonction de Patterson le long de 0w.

ce plan de symétrie, et cette opération conduit au groupe de recouvrement  $P6_3$ . Enfin, l'absence de pic sur l'axe binaire traduit l'absence d'atome sur l'axe binaire hélicoïdal de la structure.

# Recherche des positions atomiques dans l'espace tridimensionnel

Afin de faire apparaître la structure entière, nous avons calculé la fonction minimale de Buerger à l'intérieur



Fig. 2. Distribution vectorielle (a) correspondant à la structure partielle initiale (b) projetée le long de Oz.



Fig. 3. Projection sur le plan de base des pics significatifs de la fonction minimale  $(-\frac{1}{4} \le z \le \frac{1}{4})$ .

du volume de la maille avec 2 pics de la distribution de Patterson.

$$P_1: u = 0,21; v = 0; w = 0,25,$$
  

$$P_2: u = 0; v = 0; w = 0,5,$$

et le pic origine  $P_{000}$ .

La fonction M définie par

$$M = \text{Minimum} \left[ P_{000} + x, y, z; P_{0,21;0;0,25} + x, y, z; \right. \\ \left. P_{0;0;0,5} + x, y, z \right],$$

a été calculée point par point en cinquantième de maille. Les deux maxima choisis étant situés en positions spéciales, la distribution réduite, qui devrait refléter la symétrie de la structure, possède encore un miroir parasite normal à Oz, ainsi qu'un pic parasite provenant de la déconvolution incomplète de la distribution vectorielle. La Fig.3 montre la projection sur le plan de base des valeurs significatives de la fonction minimale entre les deux plans réflecteurs parasites. De simples considérations stériques ont permis cependant d'interpréter cette distribution réduite, en éliminant un certain nombre de pics obtenus par mirage. Malheureusement, les cotes relatives des atomes de soufre, de carbone et d'oxygène situés le long de l'axe ternaire n'ont pu être précisées car ces atomes sont placés entre les plans de réflexion parasites et répétés par ces éléments de symétrie. En conséquence, il est impossible de fixer les cotes de la succession (SO<sub>4</sub>)-(CO<sub>3</sub>). Finalement, 10 atomes indépendants ont vu leurs coordonnées approximatives fixées avec certitude et celles-ci figurent dans le Tableau 2.

 Tableau 2. Coordonnées initiales des atomes identifiés à

 l'aide de la fonction minimale

	x	У	Z
Mn(a)	0	0	0
Ca(c)	0,21	0,21	0,25
O(II)(c)	0,595	0,195	0,025
O(III)(c)	0,595	0,195	0,475
O(IV)(c)	0,115	0,115	-0,125
O(V)(c)	0,115	0	0,125
O(VI)(c)	0,32	0,32	0,425
O(VII)(c)	0,32	0,32	0,075
O(VIII)(c)	0,40	0,21	0,25
O(IX)(c)	0,23	0,39	0,25

Cette structure partielle a été affinée par la méthode des moindres carrés, en introduisant un facteur d'agitation thermique moyen isotrope. Le facteur résiduel relatif aux 739 réflexions observées s'est abaissé à  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c||/\Sigma |F_o| = 0.28.$ 

 

 Tableau 3. Coordonnées approximatives des atomes non placés initialement et déduites de l'examen des sections de densité électronique

	х	У	Z
S(b)	<del>]</del>	23	0,5
C(b)	13	3	0,95
O(I)(b)	13	$\frac{2}{3}$	0,40

# STRUCTURE CRISTALLINE DE LA JOURAVSKITE

Tableau 4. Liste des facteurs de structure calculés et observés

R=0,16. Les colonnes sont hkl,  $|F_c|$ ,  $|F_o|$ ,  $\cos \varphi$  et  $\sin \varphi$ .

h )	k l	F <sub>c</sub>	F_  ccs+	sin y	62 63	1 50.2	7 51.20 0.99385 0.1107 4 29.53 0.93785 0.3470	3 10	3 9.4	4 15.40 -0.89460 -0.4468	38	5 24.68	25.25 0.07132 -0.99745
	0 0 0 2 0 3 0	103.33 77 103.61 75 11.74 9 21.75 21	2.27 1.00000 5.57 1.00000 9.80 -1.00000 7.07 1.00000	0.00000 0.00000 0.00000 0.00000	45678	1 12.7 1 14.9 1 15.1 1 23.9 1 10-	<ul> <li>15.04 0.93554 0.3532</li> <li>6 12.37 0.73444 -0.6786</li> <li>9 12.08 0.97974 0.2002</li> <li>3 21.76 0.90185 0.4320</li> <li>12.77 0.2002</li> </ul>	4 1 4 2 4 3 4 3 4 4 5 4 4	3 12.9 3 13.7 3 25.6 3 61.7	2 14.40 0.71423 0.6999 5 15.30 -0.64649 0.7629 32.90 0.71849 0.6555 7 57.30 0.72130 0.6926		5 18.25 5 50.61 5 20.60 5 24.26	6.38 0.49409 -0.66941 32.38 0.27931 0.96020 18.50 -0.74897 -0.66261 21.39 0.34786 -0.93755
1 9	5 0 5 0 6 0	55.02 49 45.80 41 29.92 25 38.00 37	2.26 1.00000 1.42 1.00000 2.10 1.00000 7.64 1.00000	0.00000	7 0 7 1 7 2	1 10.4 1 3.3 1 44.3 1 23.4	4 12.27 0.68120 -0.7321 2 9.68 -0.65915 0.7520 7 43.43 0.95458 0.2979 7 24.45 0.96545 0.2655	5 4 5 4 6 5 4 6 5 4 6 7 6 5 4 6 7 6 5 4 6 7 6 5 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7	3 14.44 3 16.20 3 31.43 3 12.7	5 17.50 -C.25497 C.96695 5 9.70 0.96745 -0.15795 3 29.60 0.56791 0.62695 7 6.70 -0.05628 0.9985	4 4 4 5 4 6 4 7	5 19.32 5 15.51 5 14.65	20.05 -0.54765 -0.63656 10.41 -0.62726 -0.56179 13.76 0.91548 -0.40237
		35.87 31 32.77 30 27.47 26	7.06 1.00000 0.75 1.00000 0.29 1.00000	0.00000	73 74 75 76	1 8.4 1 6.7 1 13.4 1 26.8	6 13.14 -0.96031 0.2772 1 10.07 -0.93959 -0.3423 0 14.29 0.04941 0.9987 7 25.60 0.97802 0.2085	5 0 5 1 5 2	3 11.7 3 12.7 3 35.5	12.80 -0.67551 0.73736 16.10 -0.46410 -0.66576 34.00 -0.56200 -0.81319	4 8 5 0 5 1	5 13.99 5 10.41 5 16.11	1.32 -0.77771 -0.62662 11.66 -0.54662 -0.63736 6.29 -0.96537 0.17043 16.00 -0.02833 -0.99960
2 1	1 0 0 1 0 1 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	2.12 11 12.26 22 1.96 8 16.76 25	1.84 -1.00000 2.80 -1.00000 3.34 1.00000 5.90 -1.00000	0.00000	7 7 8 0 8 1	1 18.6 1 13.1 1 19.7	2 15.82 0.99962 -0.0276 5 25.70 0.25889 0.9659 6 19.94 0.99696 -0.0777	5 4 5 5 5 6	3 9.20 3 26.20 3 4.01 3 16.73	22.60 -0.53151 0.84705 21.40 0.94125 0.33772 7.60 -0.79933 -0.60085 24.60 0.04143 0.99914	5 2 5 3 5 4	5 7.68 5 10.27 5 10.69	13.30 0.77103 -0.63679 18.31 -0.92278 -0.36532 13.97 0.69731 -0.44241
2222	3 0 0	49.31 40 37.01 32 17.32 16	2.96 1.00000 5.20 1.00000	0.00000	8 4 5	1 26.6 1 26.6 1 18.8 1 3.4	5 16.92 -0.99836 0.056 9 29.15 -0.99755 0.0700 3 18.41 -0.82985 -0.5579 4 13.04 -0.12808 -0.99176	0 5 7 5 8 6 0 5 1	3 9.75 3 5.19 3 11.24	6.60 0.74616 -0.66577 15.10 -0.76698 -0.63926 9.50 C.83501 0.55024	5 6 5 7 5 E	5 7.54 5 10.03 5 6.90	7.13 -C.95375 -O.17956 10.70 C.67965 -C.73354 12.43 -O.33646 -J.94097
2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	7 0 8 0 9 0	7.47 7 17.67 22 22.24 23	7.08 -1.00000 2.99 1.00000 3.57 1.00000	0.00000	86 91 92 93	1 16.5 1 3.9 1 23.1 1 22.4	1 15.05 0.34516 0.93651 5 9.30 -0.51521 -0.6570 9 27.13 -0.69283 -0.72110 23.66 -0.97534 -0.2207	62	3 28.99	20.70 -0.62762 -C.77652 9.10 -0.67755 -0.73546 7.50 0.21664 0.97575	5 L 5 1 6 2 5 3	5 9.54 5 16.15 5 43.21 5 11.31	11.47 0.19130 0.96153 14.45 -0.77903 0.62699 42.31 0.39395 0.91913 20.24 0.29479 0.95555
2 10	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	5.41 8 94.65 82 2.48 26 36.34 37	3.83 -1.00000 2.85 1.00000 5.97 1.00000 7.25 -1.00000	0.00000 0.00000 0.00000	9 4 10 0 10 1	1 13.14	16.40 -0.99773 0.06740 6.42 -0.53562 -0.84446 7.38 -0.53041 0.8477	6 6 6 7 7 0	3 18.90 3 7.56 3 18.05 3 3.81	18.50 0.99225 0.12429 6.40 -0.36100 -0.92458 17.50 -0.92454 -0.40350 9.70 -0.19317 -0.96117	6 k 6 5 6 7	5 11.39 5 6.21 5 6.65 5 23.55	15.32 -C.94330 -C.33195 6.84 C.96977 -C.24462 5.69 C.26952 C.96300 21.69 -C.16914 C.965300
	0000	44.30 40 25.77 26 6.26 13 64.22 72	36 1.00000 .39 -1.00000 .00 1.00000	0.00000	10 3 11 0 11 1	1 9.0 1 9.6 1 16.9	e.92 -0.74590 -0.66600 12.75 -0.12046 0.99272 18.03 0.72569 -0.66802	7 1 7 2 7 3 7 4	3 18,45 3 24.22 3 19,56 3 26,70	16.90 -0.78458 -0.62003 29.60 -0.64182 -0.76585 23.00 0.61852 0.57447 31.00 0.70766 0.7065	7 C 7 1 7 2	5 12.44 5 41.06 5 14.91	18.31 C.98615 -0.16566 41.92 0.12252 0.99247 15.61 -0.27492 0.96147
3 8	7080	3.50 7 16.97 16 10.09 13	1.18 -1.00000 5.59 -1.00000 5.58 1.00000	0.00000	1 1 2 1 3	2 114.50 2 21.82 2 60.66	9 35.65 -0.96180 -0.27375 9 96.89 0.95025 0.31149 18.47 0.66369 c.74801 5 55.31 0.91334 0.40719	75 76 80 81	3 7.35 3 27.11 3 7.15 3 21.40	6.40 -0.67477 0.73803 19.90 -0.56690 -0.82379 6.70 -0.69946 0.43700	7 4 7 5 7 6	5 7.35 5 6.76 5 22.55	6.65 -0.19491 -0.96682 10.59 -0.90944 0.41584 24.19 0.59514 0.60362
4 4 4	0 0 0 0	9.48 11 47.06 44 19.12 27	.64 1.00000 .43 1.00000 .07 1.00000	0.00000	1 4 1 5 1 6 1 7	2 34.20 2 20.80 2 47.20 2 44.00	37.73 -0.75262 -0.65823 20.64 -0.61055 -0.56567 46.12 0.92411 0.36212 52.15 0.92355 0.3536	8 2 8 3 8 4	3 3.63 3 21.13 3 10.87	7.60 -0.92041 -0.39095 17.90 0.41999 0.90753 9.60 0.95758 0.25258	8 1 8 2 8 3	5 19.55 5 19.23 5 19.09	19.55 -0.39484 0.91675 21.97 0.56361 0.82664 17.64 -0.21705 -0.97616 24.77 -0.32652 -0.94724
	0000	19.76 22 28.10 24 16.86 14	2.02 1.0000 1.16 1.00000 1.55 1.00000	0.00000	1 8 1 9 1 10 1 11	2 25.21 2 17.75 2 2.51 2 13.04	23.51 0.97665 0.21484 17.48 -0.76465 -0.64443 8.89 0.91961 -0.39284	9 Ó 9 1 9 2	3 °E.29 3 3.08 3 11.18	12.50 -0.92450 -0.35119 10.90 -0.9924 0.12436 12.40 0.99216 0.12436	6 5 9 C 9 1	5 17.31 5 4.26 5 2.45 5 8.05	10.12 0.27547 -0.96131 9.06 0.55959 -0.82677 7.32 -0.33524 -0.94213 10.79 -0.85054 0.5259
5 0 5 1 5 2		9,99 19 146,53 122 43,80 36 21,64 17	9.21 1.00000 9.91 1.00000 9.91 1.00000 9.91 1.00000 9.46 1.00000	0.00000 0.00000 0.00000	2 0 2 1 2 2	2 77.21 2 26.42 2 37.6	79.41 0.80350 0.59530 16.66 0.39409 0.91907 33.97 0.97180 0.23583	10 2 10 3 11 1	3 7.59 3 11.92 3 11.75 3 27.35	9.60 0.55454 0.63216 12.40 -0.97269 -0.23129 15.60 -0.26221 -0.96501 25.60 -0.42361 -0.90575	9 2 9 3	5 12.65	3.97 0.27037 -0.95276 6.48 -0.23249 -0.97250 7.42 0.69301 -0.45004
5 3 5 5 5	000	3.98 14 22.28 20 57.40 56	.26 -1.00000 .27 1.00000 .56 1.00000	0.00000	2 5 6	2 34.83 2 46.22 2 41.77	54.71 0.60769 0.79418 29.14 0.80288 0.59614 47.31 0.90559 0.41550 38.52 0.60155 0.59793	1 C 1 1 1 2	4 11.12 4 29.36 4 14.72	8.48 -0.47653 0.67607 22.92 0.54471 0.83662 18.46 0.59596 0.60301	10 2 11 0 1 0	5 8.25 5 8.44 6 33.75	5.96 -0.73212 0.68118 13.59 -0.65315 C.75723 26.24 -0.16056 -0.96704
5 7 8	000	2.97 6 17.61 14 114.95 100	.11 1.0000 .36 1.0000 .70 1.0000	0.00000	2 7 2 8 2 9 2 10	2 31.53 2 26.87 2 6.24 2 14 50	24.79 0.75053 0.62466 31.01 0.90545 0.42446 11.56 0.34526 0.93740	1 4 1 5 1 6	4 65.58 4 34.17 4 11.69	44.34 0.65647 0.75435 77.16 0.56234 C.56116 34.84 0.58293 0.80819 15.75 -0.16617 -0.98510	1 2	6 69,88 6 30,78 6 33,69 6 19,57	53.07 0.02661 0.55559 25.85 -0.28638 0.95758 32.83 0.21806 0.57594 34 36 -0.14750 0.57594
6 34	0000	19.19 23 1.97 6 81.13 78 19.66 17	.96 1.00000 .69 -1.00000 .67 1.00000 .85 1.00000	0.00000 0.00000 0.00000 0.00000	3 0 3 1 3 2	2 127.20 2 53.78 2 61.63	124.54 0.85671 0.43555 48.69 0.67335 0.73932 60.54 0.91307 0.40781	1 7 1 8 1 9 1 10	4 1.97 4 7.68 6 26.73 4 37.44	12.72 0.99159 C.12942 12.62 0.92448 0.17548 30.20 0.56128 C.62763 33.93 0.51163 0.65921	1 6	6 13.64 5 16.70 6 34.57	21.92 -0.10646 -0.99410 20.74 0.05217 0.99607 37.35 -0.07557 0.99665
6 5 6 6 6 7 8	0000	12.19 14 25.57 27 2.50 5 19.00 23	.36 1.00000 .55 1.00000 .04 -1.00000	0.00000	1333	2 24.06 2 20.99 2 45.29	25.28 0.69699 0.50250 25.28 0.69699 0.43216 45.23 0.82291 0.56817	20 21 22 23	4 26.54 4 19.01 4 44.54 4 21.08	27.27 -0.72045 -0.69351 20.20 C.67674 0.73622 40.70 C.57645 0.61572	1 9 1 10 2 0	6 12.29 6 11.31 5 37.41	15.43 -0.12175 -0.9255 12.09 0.14906 0.96652 31.84 -0.12496 0.99216
707172	0000	33.89 23. 36.29 38. 6.82 7. 7.54 7	.57 1.00000 .42 1.00000 .08 -1.00000	0.00000	3 8 3 9 3 10	2 28.03 2 23.63 2 37.65 2 8.18	27.75 0.93121 0.36448 20.94 0.60643 0.56860 32.69 0.64479 0.53510 10.67 0.79632 0.60223	22567	4 36.40 4 17.59 4 18.57	40.90 C.50386 0.86378 16.26 0.31052 0.95057 16.87 -0.64539 -0.76365	5 3	5 77.22 5 42.59 6 15.99	25.75 -0.40568 C.91402 63.79 -0.04763 0.99687 39.22 -0.25603 0.96667 17.59 0.09215 0.99574
7 5 7 6 7	0000	17.86 21. 2.99 5. 1.64 5.	.63 1.00000 .11 1.00000 .04 -1.00000	0.00000	4 C 4 1 4 2 4 3	2 36.31 2 24.93 2 26.96 2 31.72	32.00 -0.90936 -0.41601 30.52 -0.52657 -0.65007 27.26 0.72699 0.62665 34.67 0.67554 0.6635	2 20	4 18.42 4 21.40 5 6.06	19.49 -0.1/192 -0.0253 18.78 0.51140 0.85934 29.09 0.42441 0.90547 8.28 -0.32817 0.94452	252627	6 50.26 6 22.03 6 22.66 5 30.43	51.7C -0.06565 0.99633 26.14 -0.26231 0.95932 21.23 -0.35332 0.93550 34.50 -0.10676 0.99607
8 0 1 8 2	0000	35.07 23. 22.80 30. 16.35 20.	.49 1.00000 .57 1.00000 .56 1.00000 .18 1.00000	0.00000 0.00000 0.00000	455	2 47.11 2 16.03 2 19.04 2 27.66	49.26 0.91241 C.40927 18.27 -C.52185 -0.85304 22.62 -0.81904 -0.57373	3 0 3 1 3 2 3 3	4 25.20 4 42.46 4 17.57 4 25.43	19.29 C.48499 0.67452 39.49 0.20076 0.97964 11.51 C.94792 0.31650 18.69 0.46262 0.67572	2 9 3 1 3 2	6 2.84 6 41.59 6 37.49 6 46.31	6.45 -0.55196 0.27319 34.99 0.26829 0.96334 33.42 -0.30752 0.95351 35 73 0.30752
8 5 6	0000	18.65 18. 2.06 5. 18.67 14. 13.02 20.	.92 -1.00000 .92 -1.00000 .75 1.00000 .76 1.00000	0.00000	4 8 4 9 5 0	2 25.69 2 5.92 2 30.65	7.80 0.72686 0.66679 27.55 -0.95507 -0.29637	35 36 37	4 6.22 4 11.74 4 33.75 4 5.27	11.61 -0.41563 C.00907 12.52 0.65330 C.52143 39.69 0.39041 0.9264 12.32 0.90171 -0.1265	3 3 4 3 5	6 43.55 6 32.60 6 16.67	36.62 0.09766 0.99520 34.70 -0.22664 0.97531 19.46 -0.09160 0.99576
9 C 9 2 9 3	0000	71.67 64. 30.18 27. 8.94 20. 9.38 13.	71 1.00000 94 1.00000 47 1.00000	0.00000	5 3	2 54.13 2 54.13 2 20.79 2 22.57	17.97 -0.99966 C.02507 48.30 0.93314 0.35951 20.94 0.45839 C.86695 23.80 -0.99326 -0.11571	3 8 3 9 4 0 4 1	4 5.96 4 11.72 4 52.05	10.91 -0.89192 -0.45220 10.61 0.43675 0.59661 56.35 0.43765 0.69905	3 7 3 E 3 9	6 22.72 6 24.43 6 27.24	24.67 0.15946 0.96720 21.43 -0.16766 0.96220 24.77 0.06631 0.99527
10 0 10 1 10 2	0000	37.03 34. 29.34 26. 5.81 8.	63 1,00000 19 1,00000 44 -1,00000	0.00000	5 6 5 7 5 8	2 4.64 2 5.36 2 14.20 2 16.46	10.67 -0.33226 -0.94319 5.43 -0.69490 0.44527 16.10 0.51853 0.85500 17.09 0.88557 0.45360	4 3 4	4 35.38 4 11.54 4 39.74	34.03 0.51605 0.65535 11.61 0.96933 0.14569 38.88 0.47554 0.67954	4 1 4 2 4 3	6 25.44 6 25.44 6 23.50 6 34.49	5.49 0.21090 -0.97375 25.55 0.26636 0.96331 16.97 -0.40325 0.91509 33.02 -0.00417 0.99999
11 0 11 1 12 0	000	11.26 9. 6.27 12. 19.95 16.	31 1.00000 90 -1.00000 30 1.00000	0.00000	6 0 1 6 2 6 3	2 47.55 2 42.92 2 34.74 2 43.27	43.06 0.91327 C.40736 42.27 0.71960 0.59439 33.78 C.53905 C.50406	4 6 1	34.47 23.65 7.72	39.69 0.55623 0.75456 37.47 0.56247 0.66459 25.05 0.44558 0.89524 9.39 0.86550 -0.45848	4 4 4 5 4 6 1 7	6 45.11 6 9.08 6 3.79 6 33.53	40.34 0.04138 0.09914 6.25 0.71937 -0.69463 9.14 -0.04225 -0.99911 33.12 -0.07200 0.09657
1 1 2 1 3	1	21.91 17. 37.98 32. 65.58 50. 35.09 41.	07 0.49558 - 41 0.97673 15 0.75366 61 0.99989	0.86856 0.21447 0.65726 0.01491	6 5 6 7	23.70 3.73 35.24	26.86 -0.55657 -0.29150 5.43 -0.65723 -0.75359 36.84 0.83682 0.54748	5 0 1	11.65 105.14 34.77 23.31	9.70 0.37065 0.92677 100.99 0.45590 0.89003 32.22 0.13756 0.99049 19.13 0.76147 0.62365	4 8 5 0 5 1 5 2	6 21.70 6 41.42 6 14.13 6 59.17	21.52 C.23425 C.97216 44.43 -0.06305 -C.99801 18.55 -C.22311 -0.97479
1 5 1 6 1 7	1 1 1	14.09 14. 27.29 29.1 9.44 15.8	19 0.96895 - 15 -0.65633 82 0.44691 -	0.24727 0.75447 0.89458	7 0 2	20.76	22.42 0.70006 0.61557 19.16 C.76369 0.64556 51.75 0.93663 0.35031 23.41 0.69001 C.45595	534	11.06 41.70 72.27 26.02	12.52 -0.43235 0.90171 43.53 0.24601 0.95927 74.13 0.47632 0.67619 27 97 0.35637 0.0326	5555	6 18.85 6 9.65 6 7.82	19.25 -0.35324 0.93170 10.12 -0.42653 -0.93146 11.01 0.47554 0.67959
1 8 1 9 1 10	1	22.10 21.0 8.26 10.4 2.38 5.6	00 0.57436 45 -0.13729 - 55 0.99630 -	0.81860 0.99053 0.08598	7 4 2 7 5 2 7 6 2	28.97 12.76 24.71	22.62 0.72387 0.68994 30.02 0.92407 0.38222 15.90 0.90602 0.41892 24.59 0.92511 0.37971	5 7 4	5.30 18.94 29.19	16.36 -0.29445 0.95567 15.55 0.54563 C.63736 24.94 0.47596 0.67946	5 7 5 0 6 1	6 12.03 6 11.56 5 20.51	0.49 -0.26000 -0.96551 14.06 -0.44654 0.69356 9.93 0.92439 -0.35145 21.23 -0.45440 0.89060
2 0 2 2	1	26.61 23.1 46.19 46.2 20.41 21.0	48 0.37420 ( 11 -0.25470 ( 21 0.99708 -( 30 -0.35621 -(	0.92735 0.96702 0.07642 0.93440	8 0 2 2 8 2 2 8 3 2	11.36 26.67 39.06	12.35 0.65507 0.74676 23.90 0.60561 0.79576 37.53 0.93598 0.34124 20.25 0.76104 0.44570	6 2 4	13.29 46.53 36.62	19.78 -0.95279 -0.30364 19.78 -0.62202 -0.76300 49.06 0.62736 0.77873 40.40 0.39549 0.91847	5 2 5 3 6 4	5 23.59 6 13.37 6 7.69 6 2.72	23.98 -C.15725 0.96756 -5.71 C.72529 0.66844 11.20 -0.56505 -0.82506 6.00 -0.56505 -0.82506
2 2 5	1 1 1	54.47 57.2 39.49 39.0 9.64 10.3 55.37 53.4	24 -0.87992 ( 22 -0.52424 -( 36 -0.79716 -( 11 0.76633 (	0.47511 0.56624 0.60377	842	19.14 15.72 22.09	24.10 0.68979 0.72401 16.69 0.91138 0.41157 22.02 0.94339 0.33169	654 664 674	24.17 13.54 8.31	26.36 0.51015 0.85009 10.30 0.38102 0.92457 8.58 -0.79699 -0.60400 16.05 -0.64505 -0.76430	6 6 7 0 7 1	6 21.18 6 11.87 6 38.67	18.58 0.06501 0.99766 11.69 -0.62653 0.56290 35.92 0.14041 0.99009
2 7 2 8 2 9 2 10	1 1 1	30.38 25.5 15.70 17.0 19.49 21.3 8.40 11.2	0 0.95379 0 07 -0.98706 0 8 -0.94116 0 2 -0.36757 0	.30048 .16037 .33797	934	7.13	14.52 .0.76189 0.64771 39.11 0.85382 0.50360 5.73 0.51566 0.85714	744 764 804	20.97 10.71 7.03	32.12 0.63067 0.77605 7.78 -0.10705 -0.99425 13.53 -0.86362 -0.50415	7 3 7 4 7 5	6 20.61 6 30.73 6 12.20	10.97 -0.07788 0.99696 19.55 -0.29581 0.95525 29.49 0.16302 0.96562 12.68 -0.14969 0.96873
2 11 3 0 3 1 3 2	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	14.46 14.3 9.74 16.9 49.47 42.3 70.42 62.3	8 0.93402 0 7 0.99105 0 8 0.83934 0	.35721 .13346 .54361	10 0 2 10 1 2 10 2 2 10 3 2	16.71 3.24 18.26 5.68	14.02 -0.87312 -0.48750 6.91 0.97522 -0.20757 20.94 0.94049 0.33981 8.69 0.83790 0.54583	£ 0 4	17.02 32.03 27.05	27.17 C.63525 0.77147 25.15 C.51378 0.85792 29.49 0.36765 0.92996	8 1 1 8 2 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	6 8.63 6 13.10 6 36.08 6 25.24	7.76 -0.96426 -0.26489 16.91 -0.84531 0.53427 34.50 0.20674 0.97797 22.61 -0.15721 0.96756
33354	1	£1.32 74.7 29.28 30.6 32.60 21.4	9 -0.88805 -0 8 -0.99321 0 8 0.65520 -0	45975 11632 72636	11 0 2 12 0 2 1 0 3 1 1 3	2.92 23.77 32.73 26.53	8.20 0.84747 0.53065 20.74 0.60180 0.59759 28.10 0.81024 0.58610 30.40 0.69123 0.7355	934	9.83 11.66 37.94	22.62 0.52955 0.64828 11.21 0.57765 0.61614 14.74 0.16676 0.96241 39.49 0.36756 0.92184	8 4 1 9 0 0 9 1 0	6 15.26 6 8.55 6 11.69 6 10.37	20.74 -0.27960 0.96012 7.06 0.86079 -0.50596 13.56 -0.25393 -0.96722 9.63 -0.65590 0.8721
373839	1 1	30.11 32.60 13.37 11.0 35.36 31.3 20.23 19.3	0 0.91165 0 3 -0.98993 0 5 -0.61486 -0 7 -0.99774 -0	.41052 .14152 .78864	1 2 3	83.42 73.91 19.69	79.40 -0.79140 -0.61129 65.00 -0.69228 -0.72163 15.70 -0.75751 -0.65283	10 1 4 11 0 4 1 0 5 1 1 5	38.62 17.14 43.97 54.86	33.63 0.56393 0.62562 16.25 0.45163 C.69221 31.51 0.72703 0.66660	9 3 4 10 0 4 10 1 4	6 26.63 6 12.68 6 11.64	25.85 0.12572 0.99207 11.69 -0.16635 -0.98607 12.29 0.20692 0.97836
3 10 4 0 4 1 4 2	1 1 1	3.68 10.30 10.55 4.89 27.39 13.14 42.05 41.04	6 -0.50033 -0 9 -0.71010 -0 4 0.92475 -0	.86583 .70410 .38058	1 6 3 1 7 3 1 8 3	13.63 13.89 25.08	14.30 0.30139 -0.95350 15.40 -0.50904 -0.58775 17.60 -0.92509 -0.37975	1 2 5	54.99 52.50 18.36	49.44 -0.00536 0.99997 47.22 0.56766 C.62312 30.26 -C.03514 0.95938	1 2 1 3	7 4.20 7 4.20 7 22.59 7 22.60	15.69 0.49209 0.67055 7.76 0.61588 -0.76764 24.20 -0.16502 -0.96578 18.93 0.83663 -0.54776
4345	1	39.24 37.49 24.86 21.00 20.04 17.64	9 -0.95992 -0 0 -0.91565 -0 0.13561 0	26027 40197 99076	1 10 3 1 11 3 2 0 3	12.50 1.51 18.45 21.94	9.50 -0.09953 -0.99503 7.40 0.46691 0.86431 22.80 -0.92965 -0.36795 14.70 -0.99864 -0.04822	1 5 5	11.50 42.96 14.20	12.43 0.82714 0.56199 42.12 0.15577 0.98779 15.09 -0.17522 0.98453	1 5	7 9.95 7 25.01 7 19.07 7 19.94	16.16 -0.39146 -0.92019 21.52 -0.42415 0.90559 15.24 0.98633 -0.15233 24.29 0.20955 -0.97760
1 2 9	1 1 1	10.44 11.89 21.22 15.92 17.70 13.90	7 0.68840 -0. 9 -0.99490 0. 2 -0.96485 0. 0 -0.79502 -0.	.72533 .10082 .17339 .60659	2 2 3 3 2 2 3 3 2 3 3	88.89 127.51 17.50 7.99	78.50 -0.66082 -0.75055 112.50 -0.59468 -0.60396 13.00 -0.35647 0.93431 13.80 -0.11840 -0.0307	1 10 5	9.50 10.21 23.77 56.42	9.54 0.65557 -0.51770 10.70 0.15681 0.96731 17.54 -0.70249 -0.71170 50.21 0.42477 0.90530	1 6 1 9 1 2 0 1	7 12.17 7 8.85 7 18.44	9.97 -0.24677 -0.96656 10.44 C.99379 -0.11124 13.21 -0.62715 -0.56199
5 1 5 2 5 3	1 1 1	22.69 18.96 28.70 32.60 6.40 7.86 16.72 19.46	-0.19826 0. -0.87196 -0. 0.12906 -0.	98015 48958 99164 90303	2 5 3 3 2 2 6 3 3	42.12 37.42 32.74	37.30 -0.63409 -0.77326 26.40 -0.92337 -0.38391 32.80 -0.34950 -0.93694	2 2 5 5 2 5 5 2 5 5 5	9.24 18.69 18.94	7.04 0.88391 0.46766 21.11 -0.69688 0.71718 17.54 0.66266 -0.73055	2 2 3 7	17.16 49.20 26.02	17.55 0.67195 -0.74060 37.96 -0.27910 0.96026 32.97 0.17043 0.96537
5 4 5 5 6 7	1 1 1	12.21 15.72 17.33 16.88 17.71 13.42	0.71327 -0.	70089 \$5897 99830	5 10 3 5 10 3	11.66 16.26 11.56	1.00 -0.31646 0.57740 10.90 -0.16497 0.98630 15.30 -0.30755 -0.95153 4.60 0.94198 0.33566	2220	41.17 21.46 6.12	44.62 -C.C5907 0.99625 19.18 0.75979 C.65C17 13.C1 -C.06508 -C.99611	2 6 7 7 7 2 9 7	10.95 26.57 27.54 12.67	9.05 0.37416 -0.92737 27.25 C.10944 -0.99399 30.57 0.59196 -0.60597 14.32 -0.00299 1.00000
5 6 6 0 6 1	1 1 1	8.58 14.96 1.91 6.33 10.75 14.86	-0.99691 -0. 0.76639 -0. 0.99984 0.	97912 07849 64238 01815	3 2 3 3 2 3 3 3 3 3 4 7	74.49 14.34 21.11 27.04	64.80 -0.81695 -0.57671 12.50 -0.53075 -0.84753 12.70 0.91753 0.39756 29.60 0.12687 0.50100	2 10 5 3 C 5 3 1 5	6.49 18.54 50.93	5.30 0.99833 0.05761 23.61 0.15552 0.98763 46.84 -0.08641 0.99608	297 307 317 327	19.98 10.26 18.61 28.93	19.12 -0.50067 0.66564 7.39 0.23567 0.97179 16.35 -0.66356 -0.72988 36.76 0.13072 0.00140
					3 5 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	16.76 9.51 17.04 18.89	21.00 0.69606 -0.71799 13.30 -0.67113 -0.49106 18.50 0.35110 0.93634	3 2 5 3 3 5 5 3 5 5	19.93 44.03 23.44 13.62	21.01 -C.09510 -C.99547 46.07 -0.16600 -C.96579 19.65 -0.77703 -0.62946 17.25 0.64075 0.54142	3 5 7	46.46 33.71 13.24	36.48 -0.30476 C.95243 31.86 -0.77600 -0.62627 19.21 0.61954 -0.76497
					3 9 3	7,89	8.80 -0.00032 1.00000	365 375	20.11 20.73	23.03 0.15090 0.96855 15.19 -c.86070 -0.47363	3 7 7 3 5 7	12.99	21.70 0.34063 -0.94013 13.56 -0.96207 0.16853 17.09 -0.16204 0.96676



En affectant aux facteurs de structure observés les phases des facteurs de structure calculés, nous avons réalisé des sections de la densité électronique perpendiculairement à la direction Oz. Les trois atomes restant [S, C et O(I)] ont été repérés facilement et leurs coordonnées approximatives figurent dans le Tableau 3. En définitive, les positions atomiques de 13 atomes indépendants ont été affinées par la méthode des moindres carrés appliquée aux 739 réflexions mesurées. Avec un facteur d'agitation thermique moyen isotrope, le facteur résiduel s'est abaissé à R=0,20. En affectant à chaque atome un coefficient de Debye isotrope, R s'est stabilisé à 0,16. Aucune pondération n'a été introduite dans le calcul des variations des quantités à affiner. Des sections de la densité électronique 'dif-



Fig.4. Projection de la structure le long de Oz (ne sont figurés que les atomes dont les cotes sont comprises entre z=0 et  $z=\frac{1}{2}$ ).

férence', effectuées après ce calcul ont montré qu'il ne subsiste aucun pic significatif. Le facteur résiduel Rassez élevé s'explique sans doute par le grand nombre d'atomes d'hydrogène omis dans la structure, lesquels représentent environ 10% du nombre d'électrons total.

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 4.

Le Tableau 5 transcrit les valeurs définitives des coordonnées des atomes indépendants ainsi que les déviations standard correspondantes, estimées selon Cruickshank (1961) dans le cas d'une pondération arbitraire. Afin de respecter la planéïté de l'anion ( $CO_3$ ), les cotes z de cette molécule ont été ramenées à zéro puis fixées. La Fig.4 montre la projection de la structure le long de Oz.

#### Description de la structure

Les atomes de manganèse, situés sur l'axe sénaire, se trouvent aux centres d'octaèdres presque réguliers d'atomes d'oxygène. Des files d'octaèdres de ce type s'obtiennent le long de l'axe sénaire par l'opération de l'axe sénaire hélicoïdal  $6_3$ .

Les atomes de calcium sont situés dans des polyèdres dont les huit sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Le cation est approximativement placé au centre. Quatre sommets appartiennent à deux octaèdres de coordination du manganèse, et quatre autres au voisinage des anions (SO<sub>4</sub>) et (CO<sub>3</sub>). Nous verrons par la suite que ces sommets sont en réalité occupés respectivement par 4(OH) et 4H<sub>2</sub>O. Le polyèdre de coordination du calcium possède deux arêtes communes avec deux octaèdres consécutifs du manganèse et deux arêtes communes avec deux polyèdres voisins du calcium au même niveau.

Les anions  $(SO_4)$  et  $(CO_3)$  sont situés sur l'axe ternaire dans l'espace laissé libre entre les polyèdres (CaO<sub>8</sub>) et constituent des files alternées -(CO<sub>3</sub>)-(SO<sub>4</sub>)dans la direction Oz. Ils sont entourés par douze atomes d'oxygène.

Les Figs. 5 et 6 montrent les traits les plus significatifs de la structure.

## Etude quantitative de la structure: distances interatomiques

A partir des coordonnées des atomes de l'unité asymétrique, nous avons calculé les distances interatomiques

Tableau 5.	Coordonnées	définitives	des at	omes	indépendants	et	leurs	déviations	standard;	R = 0,16

								В	
		x	$\sigma(x)$	у	$\sigma(y)$	Z	$\sigma(z)$	(Å2)	$\sigma(B)$
Mn (a)		0		0		0,0435	0.0080	1.232	0.064
C (b)		<del>1</del>		23		0	0,0091	4,447	1.330
S (b)		<del>]</del>		23		0,5345	0,0012	1.033	0.102
O(I) (b)		<del>1</del>		23		0,3867	0,0089	7,132	1.691
Ca (c)		0,0024	0,0004	0,2049	0,0003	0,7936	0.0007	1.470	0.048
O(II) (c)		0,1963	0,0018	0,6289	0,0024	´ 0	0.0024	2.254	0.322
O(III) (c)		0,1937	0,0026	0,5881	0,0025	0,5753	0.0033	3.879	0.580
O(IV) (c)	(OH) (I)	0,0045	0,0015	0,1356	0,0017	0,4319	0.0020	1.434	0.256
O(V) (c)	(OH) (II)	0,1356	0,0017	0,1355	0,0017	0,6479	0.0024	2.083	0.300
O(VI) (c)	$(H_2O)(I)$	0,0179	0,0019	0,3452	0,0021	0,9834	0.0023	2,624	0.370
O(VII) (c)	$(H_2O)$ (II)	-0,0141	0,0015	0,3327	0,0018	0.6148	0.0020	1.785	0.282
O(VIII)(c)	$(H_2O)$ (III)	0,2531	0,0016	0,4037	0,0017	0,7809	0.0024	2.512	0.282
O(IX) (c)	$(H_2O)$ $(IV)$	0,3987	0,0016	0,2396	0,0017	0,7897	0,0030	2,790	0,277
						-	-		,

## Tableau 6. Coordonnées des atomes équivalents

		x	У	Z			x	У	z
Mn	1	0	0	0.0435	O(V) (OH) (II)	1	0 1356	0 1355	0 6479
	2	0	Ō	0.5435		2	0.8645	0,0001	0,6479
			-	-,		3	0.9999	0 8644	0,6479
C	1	+	4	0		4	0.8644	0,8645	0 1479
	2	4	1	1		Ś	0,1355	0,9999	0 1479
		5	5	2		ĕ	0,0001	0,1356	0 1479
S	1	ł	2	0.5345		Ũ	0,0001	0,1550	0,1475
	2	2	, i	0.0345	O(VI) (H <sub>2</sub> O) (I)	1	0.0179	0.3452	0 9834
		-	•			2	0.6548	0,6727	0,9834
O(I)	1	+	2	0.3867		3	0 3273	0.9821	0,9834
	2	2	i i	0.8867		ž	0.9821	0,5021	0,2034
		5	5	•,•••		3	0,1506	0,0040	0,7800
Ca	1	0.0024	0.2049	0.7936		4	0,1500	0,7402	0,7809
	2	0.7951	0.7975	0.7936		5	0,7402	0,5505	0,2809
	3	0.2025	0.9976	0.7936		6	0,4037	0,1500	0,2009
	4	0.9976	0,7951	0,2936		U	0,0494	0,2331	0,2009
	5	0.2049	0,2025	0,2936	O(VII) (H-O) (II)	1	0.0850	0 2227	0 61 49
	6	0.7975	0,0024	0,2936	$O(VII)(II_2O)(II)$	2	0,9039	0,3327	0,0140
	v	0,1215	0,0024	0,2930		2	0,00/3	0,0532	0,6148
(IDO	1	0 1963	0 6280	0		3	0,3408	0,0141	0,6148
0(11)	2	0,1705	0,0209	0		4	0,0141	0,00/3	0,1148
	2	0,3711	0,3074	0		Ş	0,3327	0,3468	0,1148
	1	0,4320	0,0037	0		6	0,6532	0,9859	0,1148
	4	0,0037	0,3/11	2					
	5	0,0209	0,4326	2	$O(VIII) (H_2O) (III)$	1	0,2531	0,4037	0,7809
	0	0,3074	0,1963	2 10 2		2	0,5963	0,8494	0,7809
	5	0,3452	0,32/3	0,4834					
	0	0,6/2/	0,0179	0,4834	$O(IX) (H_2O) (IV)$	1	0,3987	0,2396	0,7897
QUID						2	0,7604	0,1591	0,7897
U(III)		0,1937	0,5881	0,5753		3	0,8409	0,6013	0,7897
	2	0,4119	0,6056	0,5753		4	0,6013	0,7604	0,2897
	3	0,3944	0,8063	0,5753		5	0,2396	0,8409	0,2897
	4	0,8063	0,4119	0,0753		6	0,1591	0,3987	0,2897
	5	0,5881	0,3944	0,0753					
	6	0,6056	0,1937	0,0753					
O(IV) (OH) (I)	1	0,0045	0,1356	0.4319					
	2	0,8644	0.8689	0.4319					
	3	0.1311	0.9955	0.4319					
	4	0,9955	0.8644	0.9319					
	5	0.1356	0.1311	0.9319					
	6	0,8689	0.0045	0.9319					

ainsi que leurs déviations standard, après avoir généré les positions équivalentes (Tableau 6).

## (a) Octaèdre de coordination du manganèse

Les atomes de manganèse, situés sur l'axe sénaire, sont aux erreurs près à égales distances des sommets de l'octaèdre. Les distances O-O se groupent en deux séries: celles du type O(IV)-O(IV) et O(V)-O(V), situées dans des plans normaux à l'axe sénaire et celles du type O(IV)-O(V) reliant ces deux plans. L'octaèdre n'est donc pas tout à fait régulier (Tableau 7, Fig. 7). La distance séparant les plans d'atomes d'oxygène de deux octaèdres consécutifs est 2,98 Å.

## Tableau 7. Distances interatomiques, angles et déviations standard dans l'octaèdre [Mn(OH)<sub>6</sub>]

	d (A)	$\sigma(d)$
Mn(OH) (II-1)	1,86	0,05
Mn(OH) (I-1)	1,88	0,06
(OH) (I-3) -(OH) (I-1)	2,56	0,04
(OH) (II-1)-(OH) (II-2)	2,60	0,02
(OH) (II-1)-(OH) (I-1)	2,69	0,03
(OH) (II-1)-(OH) (II-3)	2,73	0,03
(OH) (I-1) - Mn - (OH) (I-3)	85°,4	
(OH) (I-1) -Mn-(OH) (II-1)	92	
(OH) (I-1) - Mn - (OH) (II-2)	93,8	
(OH) (II-1)-Mn-(OH) (II-2)	88,7	

## (b) Polyèdre de coordination du calcium

Les distances Ca-O mesurées (Tableau 8) montrent que le calcium est approximativement placé au centre de son polyèdre, puisque les huit distances sont comprises entre 2,41 et 2,54 Å. Aucune distance O-O n'est anormalement courte (Fig. 8).

Tableau 8. Distances interatomiques et déviations standard dans le polyèdre [Ca(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]

	d (Å)	$\sigma(d)$
$Ca(H_2O)$ (II-5)	2,41	0,05
Ca(OH) (I-1)	2,43	0,02
$Ca(H_2O)(IV-6)$	2,46	0,03
Ca(OH) (I-3)	2,48	0,02
$Ca (H_2O) (I - 5)$	2,48	0,02
Ca(OH) (II-5)	2,50	0,03
Ca(OH) (II-6)	2,52	0,03
$Ca(H_2O)$ (III-5)	2,54	0,03
(OH) (I-3)(OH) (II-1)	2,56	0,04
(OH) (II-1) —(OH) (II-2)	2,60	0,02
$(H_2O)$ (IV-6)- $(H_2O)$ (II-5)	2,91	0,04
$(OH) (II-5) - (H_2O) (III-5)$	2,93	0,03
(OH) (II-6)(H <sub>2</sub> O) (IV-6)	2,94	0,03
$(OH) (I-1) - (H_2O) (IV-6)$	2,94	0,03
(OH) (I–1)—(OH) (II–6)	2,94	0,03
$(OH) (I-3) - (H_2O) (III-5)$	3,06	0,03
$(H_2O)$ (III-5)- $(H_2O)$ (I-5)	3,17	0,05
$(H_2O) (III-5) - (H_2O) (II-5)$	3,17	0,05
$(OH) (II-6) - (H_2O) (II-5)$	3,24	0,03
$(H_2O)(IV-6)-(H_2O)(I-5)$	3,26	0,05
$(OH) (I-3) - (H_2O) (I-5)$	3,27	0,04
$(OH) (I-1) - (H_2O) (I-5)$	3,32	0,02
$(OH) (II-5) - (H_2O) (II-5)$	3,35	0,03
$(H_2O)(I-5) - (H_2O)(II-5)$	3,88	0,03

#### (c) Polyèdres anioniques

Les anions  $(SO_4)$  et  $(CO_3)$ , situés sur l'axe ternaire, emplissent le volume laissé libre entre les polyèdres du calcium (Fig. 5) et constituent des files alternées dans la direction Oz. Les distances intramoléculaires, rassemblées dans le Tableau 9, sont normales. On notera cependant que l'atome d'oxygène O(I) du groupement  $(SO_4)$  situé sur l'axe ternaire est très agité. Ce phénomène peut s'expliquer, soit par un réel effet d'agitation



Fig. 5. Projection le long de Oz d'une section de la structure montrant les positions relatives des polyèdres de cations et des anions, ainsi que les liaisons remarquable de ces derniers avec les unités polyédriques, fortement individualisées.

thermique, soit par une substitution partielle de l'anion  $(SO_4)$  par  $(CO_3)$ , les oxygènes de ce dernier se superposant presque exactement aux oxygènes de  $(SO_4)$ situés dans le plan perpendiculaire à l'axe ternaire et l'atome de carbone approximativement à celui de soufre.

Tableau 9. Distances interatomiques, angles et déviations standard dans les ployèdres anioniques  $(SO_4)$  et  $(CO_3)$ 

	d (Å)	$\sigma(d)$	
SO(III-1)	1,41	0,03	
SO(I-1)	1,55	0,09	
O(III-1)-O(III-2)	2,32	0,05	
O(I-1)O(III-1)	2,39	0,08	
O(I-1) - S - O(III-1)	107,7°		
O(III-1)-S-O(III-2)	111,1		
CO(II-5)	1,36	0,05	
O(II-5) -O(II-6)	2,35	0,05	

Douze atomes d'oxygène entourent chacun des anions (SO<sub>4</sub>) ou (CO<sub>3</sub>). Chaque sommet du groupement (SO<sub>4</sub>) possède trois oxygènes proches voisins à une distance inférieure à 3 Å (Fig. 5). Une situation analogue se retrouve pour le polyèdre entourant l'anion CO<sub>3</sub>.

#### **Cohésion cristalline - Liaisons chimiques**

Bien que la structure ne soit pas ionique, l'application de la règle de Pauling sur l'électroneutralité locale permet de distinguer les groupements (OH) des molécules d'eau et de prévoir les forces de liaison chimique assurant la cohésion cristalline.

Calculons les valences électrostatiques: pour l'atome de manganèse tétravalent, situé en coordination octaédrique, celle-ci est de  $\frac{2}{3}$ . Pour l'atome de calcium, entouré par huit oxygènes, elle vaut théoriquement  $\frac{1}{4}$ . Les oxygènes de type O(IV) ou O(V), étant entourés chacun par un atome de manganèse et deux atomes de calcium, reçoivent donc une valence électrostatique totale de  $\frac{2}{3} + 2 \times \frac{1}{4}$ , soit  $\frac{7}{6}$ . Ceci montre que ces oxygènes doivent être des groupements hydroxyles. De ce fait, il existe 12 groupements (OH) par maille unitaire, conformément à la formule chimique proposée. L'excès de valence électrostatique sur les oxygènes O(IV)-O(V) suggère que les valences électrostatiques des liaisons Ca-O(IV) ou Ca-O(V) soient en réalité plus faibles. Par rapport à une hypothèse de structure purement ionique, cet excès vaut 1/8. Chaque ion (OH) étant lié à deux atomes de calcium, l'excès moyen par liaison Ca-(OH) est donc  $\frac{1}{12}$ . Or, chaque atome de calcium échange quatre liaisons avec les hydroxyles. En définitive, le déficit de valence électrostatique des liaisons Ca-(OH) sera compensé par une augmentation moyenne de  $\frac{1}{12}$  des quatre liasons restantes Ca–[O(VI), O(VII), O(VIII), O(IX)] dont la valeur moyenne sera:  $\frac{1}{4} + \frac{1}{12} = \frac{1}{3}$ .

Les atomes d'oxygène O(VI), O(VII), O(VII), O(IX)n'appartenant ni aux groupements (SO<sub>4</sub>), ni aux groupements (CO<sub>3</sub>) et conduisant à 24 atomes par maille unitaire, sont donc des molécules d'eau, leur nombre étant compatible avec la composition chimique. Une telle interprétation est satisfaisante, car elle place dans une région à potentiel négatif [présence de  $(SO_4)$ et  $(CO_3)$ ] des molécules de charge neutre  $(H_2O)$  assurant la transmission de charges positives provenant des atomes de calcium.

Les anions (CO<sub>3</sub>) et (SO<sub>4</sub>), de charge -2, sont entourés par 12 molécules d'eau, chacune de ces molécules partageant sa polarité avec un groupement (CO<sub>3</sub>) et un groupement (SO<sub>4</sub>). Chaque molécule d'eau, devant rester électriquement neutre, transmet alors en moyenne une valence électrostatique de  $\frac{1}{6}$ . Les 12 molécules d'eau équilibrent donc parfaitement les charges anioniques.

L'examen des distances des anions  $(SO_4)$  et  $(CO_3)$ aux molécules d'eau montre que certaines d'entre elles sont compatibles avec l'existence de liaisons 'hydrogène', si bien qu'en réalité, le transfert de charges ne se fait pas de manière aussi simple.

Comme dans beaucoup d'hydrates d'oxacides, les charges des cations sont étalées grâce à la présence d'une couche de molécules d'eau d'interposition. Cette interprétation rend bien compte de la stabilité d'une telle structure et explique l'existence du clivage (10.0), celui-ci se produisant au niveau des molécules d'eau, région où la structure présente les liaisons les moins fortes.

#### Substitution des groupements $(SO_4)$ par $(CO_3)$

L'interprétation cristallochimique de la structure permet également d'expliquer la substitution des groupe-



Fig.6. Enchaînement des polyèdres de cations de long de l'axe sénaire.



Fig. 7. Octaèdre [Mn(OH)<sub>6</sub>] et distances interatomiques.



Fig. 8. Polyèdre [Ca(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] et distances interatomiques.

ments  $(SO_4)$  par  $(CO_3)$ , observée par Gaudefroy & Permingeat (1965). En effet, les environnements de ces deux anions sont tous deux constitués par 12 molécules d'eau et rien ne s'oppose, du point de vue électrique, à ce qu'une partie des ions sulfates soit remplacée par des  $(CO_3)$ , d'autant plus que les dimensions et les formes des deux cages sont très voisines.

M. F. Permingeat, Directeur de Recherches au C.N.R.S. nous a aimablement fourni les cristaux de

jouravskite. Nous lui adressons nos très sincères remerciements.

#### Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis. Oxford: Pergamon Press.
- GAUDEFROY, C. & PERMINGEAT, F. (1965). Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 88, 254.