

Table 4. *Interatomic bond distances, bond angles and their standard deviations for Ni[S₂P(CH₃)₂]₂*

Molecule 1			
Bonds		Angles	
Ni—S(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—S(2)—P	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)—P—C(1)	114.4 (7)
		S(2)—P—C(2)	114.1 (6)
		C(1)—P—C(2)	105.7 (9)
Molecule 2			
Ni—S(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—S(1)—P	85.8 (2)
S(2)—P	2.018 (7)	Ni—S(2)—P	85.0 (2)
P—C(1)	1.803 (20)	S(1)—P—S(2)	101.0 (3)
P—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 Ca₃Mn^{IV}(SO₄)(CO₃)(OH)₆ · 12 H₂O

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, Ca₃Mn^{IV}(SO₄)(CO₃)(OH)₆ · 12H₂O, has been determined by three-dimensional 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 SO₄ and CO₃ anions, each of which is surrounded by twelve H₂O molecules, belonging to the Ca polyhedra.

Introduction

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

ganèse provenant du gisement marocain de Tachgalt 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; $V = 1112$ Å³.

La densité mesurée expérimentalement est $d_m = 1,95 \pm 0,01$ g.cm⁻³. Dans ces conditions, le nombre de motifs structuraux est alors $Z = 2[\text{Ca}_3\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, avec $d_x = 1,93 \pm 0,02$ g.cm⁻³.

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 ν 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 tétraire est donc hélicoïdal de type 6_3 . 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 ($\mu_{\text{Cu}} = 127,4$ 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 ($h0.l$).

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:

$$\begin{aligned} 0 \leq u &\leq 1, \\ 0 \leq v &\leq \frac{1}{2}, \\ 0 \leq w &\leq \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

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 $0w$. 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:

$$\begin{aligned} \text{Mn (2a)} \quad x=0; y=0; z=0, \\ \text{Ca (6c)} \quad x=0,21; y=0; z=0,25. \end{aligned}$$

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	u	v	w
1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0
2	0,42	0,21	0
3	0,21	0	$\frac{1}{4}$
4	0	0	$\frac{1}{2}$
5	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
6	0,21	0	$\frac{1}{2}$

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 tétraire du groupe $P6/m$. Ils sont situés aux extrémités de vecteurs interatomiques Mn-S, correspondant à des atomes de soufre placés sur l'axe tétraire 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 tétraire. 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_4), il faut supprimer

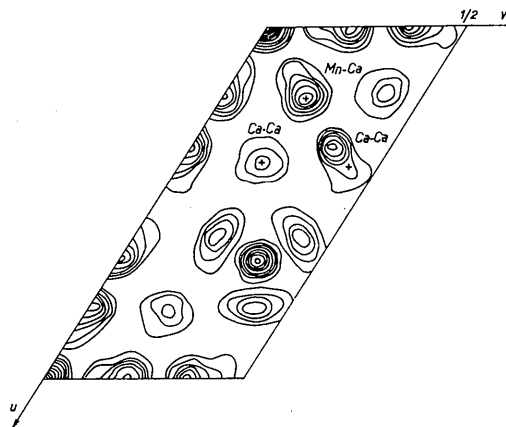


Fig. 1. Projection de la fonction de Patterson le long de $0w$.

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

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

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

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 $(SO_4)-(CO_3)$. Finalement, 10 atomes indépendants ont vu leurs coordonnées approximatives fixées avec certitude et celles-ci figurent dans le Tableau 2.

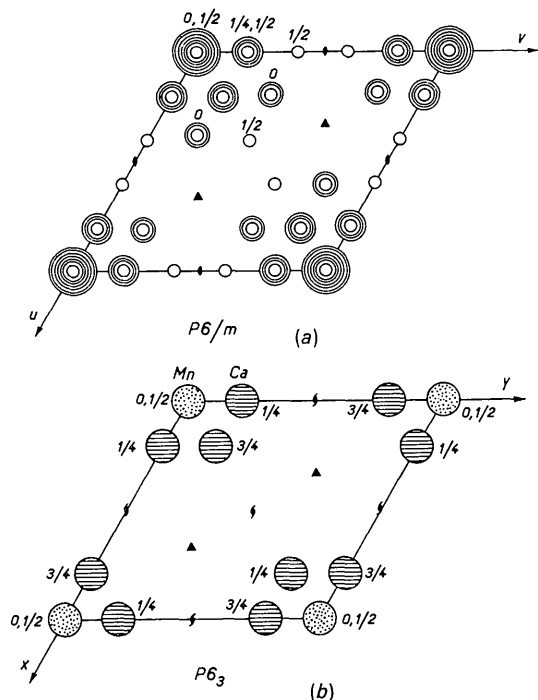


Fig. 2. Distribution vectorielle (a) correspondant à la structure partielle initiale (b) projetée le long de Oz .

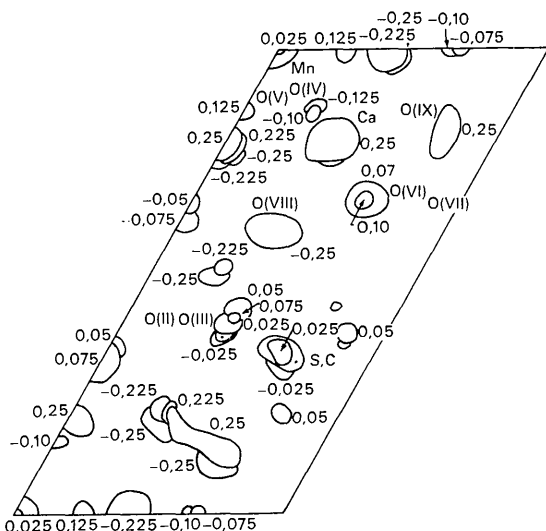


Fig. 3. Projection sur le plan de base des pics significatifs de la fonction minimale ($-\frac{1}{4} \leq z \leq \frac{1}{4}$).

Tableau 2. Coordonnées initiales des atomes identifiés à l'aide de la fonction minimale

	x	y	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) (e)	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

	x	y	z
S(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,5
C(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,95
O(I) (b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	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 φ et sin φ.

Table with columns: h, k, l, |F_c|, |F_o|, cos φ, sin φ, and multiple columns of numerical data representing structure factors and phases.

(CaO₈) et constituent des files alternées $-(\text{CO}_3)-(\text{SO}_4)-$ 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 atomes indépendants et leurs déviations standard; R=0,16*

		x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$	B (Å ²)	$\sigma(B)$
Mn	(a)	0		0		0,0435	0,0080	1,232	0,064
C	(b)	$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		0	0,0091	4,447	1,330
S	(b)	$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		0,5345	0,0012	1,033	0,102
O(I)	(b)	$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		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 ₂ O) (I)	0,0179	0,0019	0,3452	0,0021	0,9834	0,0023	2,624	0,370
O(VII)	(c) (H ₂ O) (II)	-0,0141	0,0015	0,3327	0,0018	0,6148	0,0020	1,785	0,282
O(VIII)	(c) (H ₂ O) (III)	0,2531	0,0016	0,4037	0,0017	0,7809	0,0024	2,512	0,282
O(IX)	(c) (H ₂ O) (IV)	0,3987	0,0016	0,2396	0,0017	0,7897	0,0030	2,790	0,277

Tableau 6. *Coordonnées des atomes équivalents*

		x	y	z		x	y	z	
Mn	1	0	0	0,0435	O(V) (OH) (II)	1	0,1356	0,1355	0,6479
	2	0	0	0,5435		2	0,8645	0,0001	0,6479
C	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0		3	0,9999	0,8644	0,6479
	2	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$		4	0,8644	0,8645	0,1479
S	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,5345		5	0,1355	0,9999	0,1479
	2	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,0345		6	0,0001	0,1356	0,1479
O(I)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,3867	O(VI) (H ₂ O) (I)	1	0,0179	0,3452	0,9834
	2	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,8867		2	0,6548	0,6727	0,9834
Ca	1	0,0024	0,2049	0,7936		3	0,3273	0,9821	0,9834
	2	0,7951	0,7975	0,7936		4	0,9821	0,6548	0,4834
	3	0,2025	0,9976	0,7936		5	0,1506	0,7469	0,7809
	4	0,9976	0,7951	0,2936		6	0,4037	0,1506	0,2809
	5	0,2049	0,2025	0,2936	O(VII) (H ₂ O) (II)	1	0,9859	0,3327	0,6148
	6	0,7975	0,0024	0,2936		2	0,6673	0,6532	0,6148
O(II)	1	0,1963	0,6289	0		3	0,3468	0,0141	0,6148
	2	0,3711	0,5674	0		4	0,0141	0,6673	0,1148
	3	0,4326	0,8037	0		5	0,3327	0,3468	0,1148
	4	0,8037	0,3711	$\frac{1}{3}$		6	0,6532	0,9859	0,1148
	5	0,6289	0,4326	$\frac{1}{3}$	O(VIII) (H ₂ O) (III)	1	0,2531	0,4037	0,7809
	6	0,5674	0,1963	$\frac{1}{3}$		2	0,5963	0,8494	0,7809
O(III)	1	0,1937	0,5881	0,5753	O(IX) (H ₂ O) (IV)	1	0,3987	0,2396	0,7897
	2	0,4119	0,6056	0,5753		2	0,7604	0,1591	0,7897
	3	0,3944	0,8063	0,5753		3	0,8409	0,6013	0,7897
	4	0,8063	0,4119	0,0753		4	0,6013	0,7604	0,2897
	5	0,5881	0,3944	0,0753		5	0,2396	0,8409	0,2897
	6	0,6056	0,1937	0,0753		6	0,1591	0,3987	0,2897
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)₆]

	<i>d</i> (Å)	$\sigma(d)$
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)₄(H₂O)₄]

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

(c) *Polyèdres anioniques*

Les anions (SO₄) et (CO₃), 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 (SO₄) situé sur l'axe ternaire est très agité. Ce phénomène peut s'expliquer, soit par un réel effet d'agitation

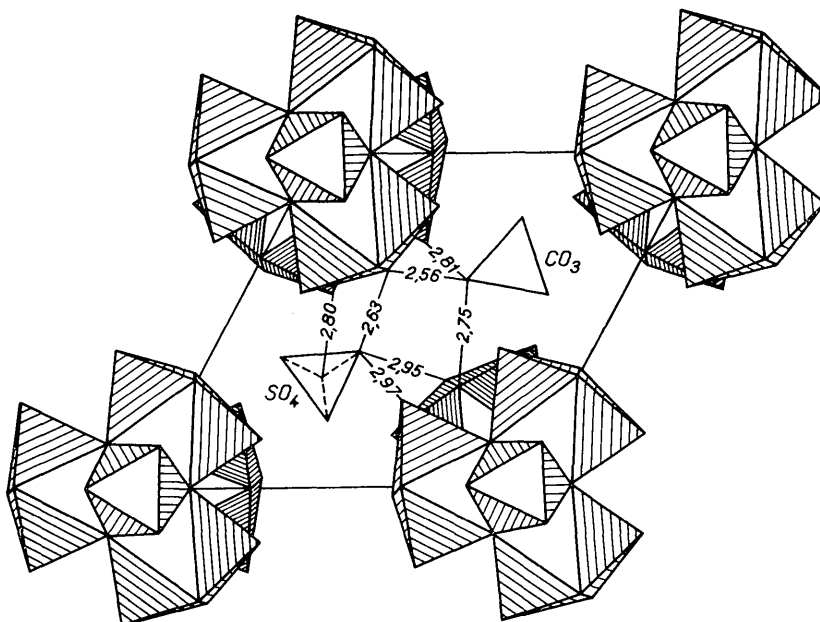


Fig. 5. Projection le long de Oz d'une section de la structure montrant les positions relatives des polyèdres de cations et des anions, ainsi que les liaisons remarquables de ces derniers avec les unités polyédriques, fortement individualisées.

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 polyèdres anioniques (SO_4) et (CO_3)

	d (Å)	σ (d)
S—O(III-1)	1,41	0,03
S—O(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	
C—O(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_4) ou (CO_3). Chaque sommet du groupement (SO_4) 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_3 .

Cohésion cristalline - Liaisons chimiques

Bien que la structure ne soit pas ionique, l'application de la règle de Pauling sur l'électronéutralité 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 $\frac{1}{2}$. 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 $\frac{2}{3} + 2 \times \frac{1}{2}$, 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 $\frac{1}{6}$. 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 liaisons 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(VIII), O(IX) n'appartenant ni aux groupements (SO_4), ni aux groupements (CO_3) 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_3) et (SO_4), de charge -2 , sont entourés par 12 molécules d'eau, chacune de ces molécules partageant sa polarité avec un groupement (CO_3) et un groupement (SO_4). 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-

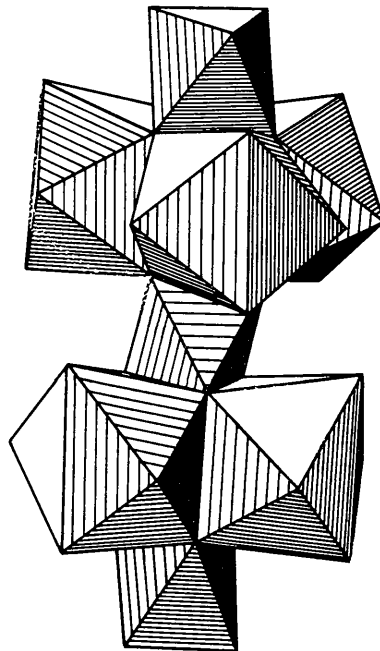
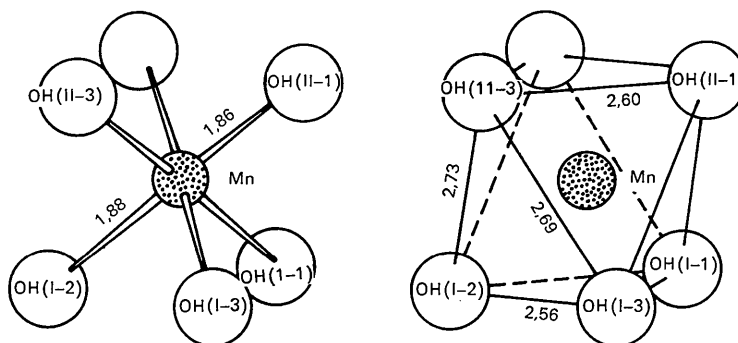
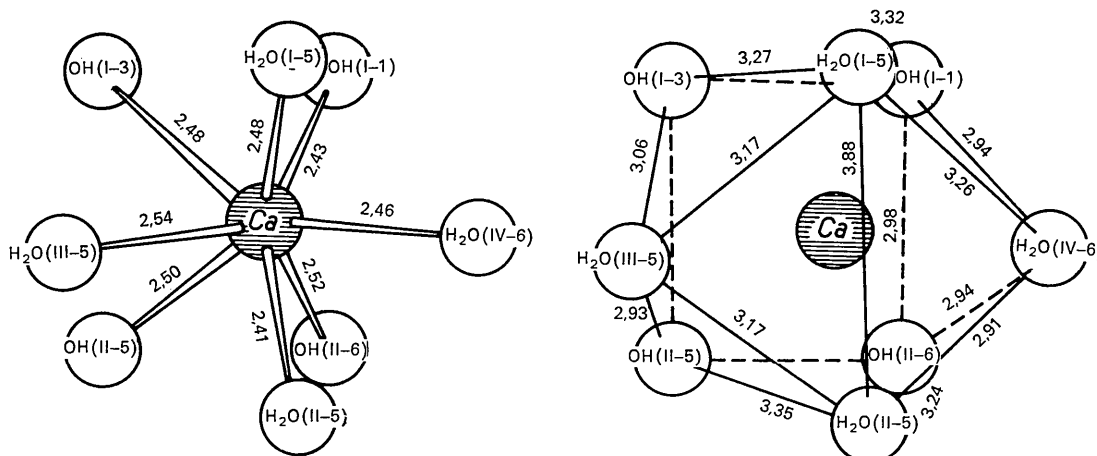


Fig. 6. Enchaînement des polyèdres de cations de long de l'axe sénaire.

Fig. 7. Octaèdre $[Mn(OH)_6]$ et distances interatomiques.Fig. 8. Polyèdre $[Ca(OH)_4(H_2O)_4]$ et distances interatomiques.

ments (SO_4) par (CO_3), observée par Gaudfroy & 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.
- GAUDFROY, C. & PERMINGEAT, F. (1965). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **88**, 254.