

Tous nos remerciements vont à M P. Eymard, du CREPS, qui nous a fait don des composés étudiés ici, et à M A. Durif du CNRS, pour l'accueil dans son laboratoire lors de l'utilisation du diffractomètre automatique.

### Références

- BENOIT-GUYOD, J. L. (1967). Thèse d'Etat, Eymond ed, Grenoble.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-271.
- COHEN-ADDAD, C., D'ASSENZA, G., TAILLANDIER, G. & BENOIT-GUYOD, J. L. (1975). *Acta Cryst.* B31, 835-841.
- COHEN-ADDAD, C. & GRAND, A. (1974). *Acta Cryst.* B30, 186-192.
- FERRANDES, B., COHEN-ADDAD, C., BENOIT-GUYOD, J. L. & EYMARD, P. (1974). *Biochem. Pharmacol.* 23, 3363-3376.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.
- GRAND, A. & COHEN-ADDAD, C. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1149-1151.
- JOHNSON, C. K. (1965). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- MAITRE, M., CIESIELSKI, L. & MANDEL, P. (1974). *Biochem. Pharmacol.* 23, 2363-2368.
- ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- SIMLER, S., CIESIELSKI, L., MAITRE, M., RANDRIANARISSA, A. & MANDEL, P. (1973). *Biochem. Pharmacol.* 22, 1701-1708.
- STEWART, E. G., PLAYER, R. B. & WARNER, D. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2825-2826.
- TOMITA, K. I., HIGASHI, H. & FUJIWARA, T. (1973). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2199-2204.
- TROUGHTON, P. G. H. (1969). Ph. D. Thesis, Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London.

*Acta Cryst.* (1976). B32, 247

## Structure Cristalline d'un Chlorocomplexe de Gallium: $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$

PAR D. MASCHERPA-CORRAL, P. VITSE\* ET A. POTIER

Laboratoire des Acides Minéraux associé au CNRS n° 79, Place E. Bataillon, 34060-Montpellier, France

ET J. DARRIET

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 33405-Talence, France

(Reçu le 13 mai 1975, accepté le 4 juin 1975)

$\text{KGa}_2\text{Cl}_7$  is orthorhombic, space group  $Pna2_1$ , with  $a = 11.8216$  (3),  $b = 8.9440$  (3) and  $c = 10.7080$  (3) Å. The structure was solved by conventional Patterson and Fourier techniques and refined by least-squares procedures to  $R = 0.064$  for 947 independent  $hkl$ . The structure consists of isolated  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  groups connected by potassium atoms and presenting considerable analogies with  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . The four nearest-neighbour Cl of  $\text{K}^+$  are arranged in a tetrahedron.

Chemouni & Potier (1971) ont montré par spectroscopie de vibration du solide que le chlorure  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$  fait partie de la même classe de chlorocomplexes du gallium  $\text{M}^I[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$  que  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$ .  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  est iso-électronique et isostère de  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ : deux tétraèdres sont accolés par un sommet, le pont formé est angulaire et la symétrie générale maximale est  $C_{2v}$ . Par la même méthode, Grodzicki & Potier (1973) ont identifié et donné la même géométrie à  $[\text{Ga}_2\text{Br}_7]^-$  dans  $\text{K}[\text{Ga}_2\text{Br}_7]$ . Par contre, Taylor (1970) a cru reconnaître pour  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  un pont linéaire Ga-Cl-Ga. Parallèlement Cyvin, Klæboe, Rytter & Øye (1970) ont indiqué que leur spectre Raman de  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  dans  $\text{K}[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$  fondu était consistant avec une symétrie  $D_{3d}$ .

Cependant, sur la série  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  des études radio-cristallographiques dues à Allegra, Casagrande, Immirzi, Porri & Vitulli (1970), Couch, Lokken & Corbett (1972), Rytter, Rytter, Øye, Krogh-Moe (1973) ont abouti à des conformations diverses non linéaires.

Le présent travail apporte des précisions en ce qui concerne l'ion  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  dans  $\text{K}[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$ . La préparation des monocristaux est due à B. Granier sur la base du diagramme établi par Petrov & Arbekov (1967): on refroidit lentement un mélange fondu  $\text{KCl}-\text{GaCl}_3$  à 75% en moles de  $\text{GaCl}_3$  en enceinte régulée et tube scellé. Le monocristal sélectionné est ensuite introduit en boîte à gants dans un tube de Lindemann de 0,3 mm de diamètre, que l'on scelle.

### Détermination de la structure

Un diagramme de cristal tournant (suivant l'axe  $Oy$ ) et des diagrammes de Laue ont permis d'établir que le cristal appartient au système orthorhombique. Les paramètres de la maille ont été déterminés à l'aide de clichés de Bragg et de Weissenberg. Ils ont été affinés à l'aide d'un programme de moindres carrés. Les règles d'existence pour les diverses réflexions:  $0kl$ ,  $k+l=2n$  et  $h0l$ ,  $h=2n$ , correspondent aux deux groupes spatiaux  $Pnam$  centrosymétrique et  $Pna2_1$  non centro-

\* Adresse actuelle: Université du Gabon, Libreville, Gabon.

symétrique. 947 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 3, le rayonnement  $K\alpha$  provenant d'une anticathode de molybdène avec monochromateur à lame de graphite. Les intensités ont subi les corrections de Lorentz et de polarisation. La déconvolution de la fonction de Patterson  $P(uvw)$  a montré par l'absence de pics suivant  $Ow$  que le groupe  $Pna2_1$  est plus probable et que les deux atomes de gallium ont les positions suivantes: Ga(1)  $x=0,39$ ,  $y=0,39$ ,  $z=0,24$ , et Ga(2)  $x=0,18$ ,  $y=0,43$ ,  $z=0,50$ .

Une synthèse de Fourier ( $x, y, z$ ) basée sur la méthode de l'atome lourd a permis de déduire les coordonnées de sept atomes de chlore et de l'atome de potassium. Après plusieurs cycles d'affinement par moindres carrés, l'indice  $R$  a été abaissé jusqu'à 0,064. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau 1, et les principales distances interatomiques et principaux angles de liaison, dans le Tableau 2.\*

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) de  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$

	$x$	$y$	$z$						
Ga(1)	0,3874 (2)	0,3814 (3)	0,2443 (4)						
Ga(2)	0,1750 (2)	0,4317 (3)	0,5000						
Cl(1)	0,2561 (5)	0,2600 (6)	0,3706 (7)						
Cl(2)	0,2861 (6)	0,4511 (9)	0,6585 (8)						
Cl(3)	0,2929 (7)	0,4842 (8)	0,0997 (7)						
Cl(4)	0,0144 (6)	0,3379 (7)	0,5524 (8)						
Cl(5)	0,4708 (5)	0,5363 (7)	0,6372 (9)						
Cl(6)	0,1582 (6)	0,6298 (7)	0,3906 (8)						
Cl(7)	0,4917 (6)	0,1971 (8)	0,1908 (8)						
K	0,1168 (6)	0,3701 (8)	0,8878 (10)						
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$			
Ga(1)	1,7	2,7	2,3	2,1	2,3	2,8			
Ga(2)	1,6	2,6	2,1	2,1	2,3	2,6			
Cl(1)	4,0	6,2	5,1	4,7	4,8	5,8			
Cl(2)	5,5	1,2	7,2	6,8	5,5	8,0			
Cl(3)	6,7	9,1	6,8	6,6	6,0	6,8			
Cl(4)	4,8	8,4	7,5	5,4	5,2	6,6			
Cl(5)	5,0	9,1	7,5	5,4	6,5	7,7			
Cl(6)	4,8	7,2	7,5	5,5	5,4	6,6			
Cl(7)	5,1	8,7	6,0	5,5	5,1	6,1			
K	4,9	10,2	10,3	6,6	7,2	9,7			

### Description de la structure

La projection de la structure sur le plan (001) est reproduite dans la Fig. 1. Les motifs  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  et environnement de  $\text{K}^+$  le sont dans les Figs. 2 et 3.

Les ions  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  sont bien individualisés et formés de deux tétraèdres déformés  $\text{GaCl}_4$ , accolés par un

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31186: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) interatomiques dans  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$

Ga(1)-Cl(1)	2,328 (1)	Cl(1)-Cl(7)	3,432 (2)
Ga(1)-Cl(3)	2,125 (1)	Cl(1)-Cl(5)	3,543 (2)
Ga(1)-Cl(7)	2,137 (1)	Cl(1)-Cl(3)	3,552 (2)
Ga(1)-Cl(5)	2,150 (1)	Cl(1)-Cl(2)	3,611 (2)
Ga(1)-Ga(2)	3,742 (2)	Cl(1)-Cl(6)	3,511 (2)
Ga(2)-Cl(4)	2,150 (1)	Cl(1)-Cl(4)	3,527 (2)
Ga(2)-Cl(6)	2,133 (1)	Cl(2)-Cl(6)	3,615 (2)
Ga(2)-Cl(1)	2,280 (1)	Cl(2)-Cl(4)	3,554 (2)
Ga(2)-Cl(2)	2,153 (1)	Cl(5)-Cl(3)	3,755 (2)
		Cl(6)-Cl(4)	3,565 (2)
		Cl(7)-Cl(5)	3,582 (2)
		Cl(7)-Cl(3)	3,623 (2)
K-Cl(5'')	3,168 (8)	K-Cl(4')	3,512 (8)
K-Cl(3)	3,237 (8)	K-Cl(7''')	3,616 (8)
K-Cl(2)	3,250 (8)	K-Cl(4)	3,801 (8)
K-Cl(6')	3,251 (8)	K-Cl(1'')	3,802 (8)
K-Cl(6'')	3,420 (8)	K-Cl(7'')	3,827 (8)
Ga(1)-Cl(1)-Ga(2)	108,7 (1)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(7)	100,4 (2)
Cl(1)-Ga(2)-Cl(2)	106,0 (2)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(5)	104,5 (2)
Cl(1)-Ga(2)-Cl(6)	105,3 (2)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(3)	105,7 (2)
Cl(1)-Ga(2)-Cl(4)	105,4 (2)	Cl(7)-Ga(1)-Cl(5)	113,3 (2)
Cl(2)-Ga(2)-Cl(6)	115,0 (2)	Cl(7)-Ga(1)-Cl(3)	116,4 (2)
Cl(2)-Ga(2)-Cl(4)	111,3 (2)	Cl(5)-Ga(1)-Cl(3)	114,2 (2)
Cl(6)-Ga(2)-Cl(4)	112,6 (2)		

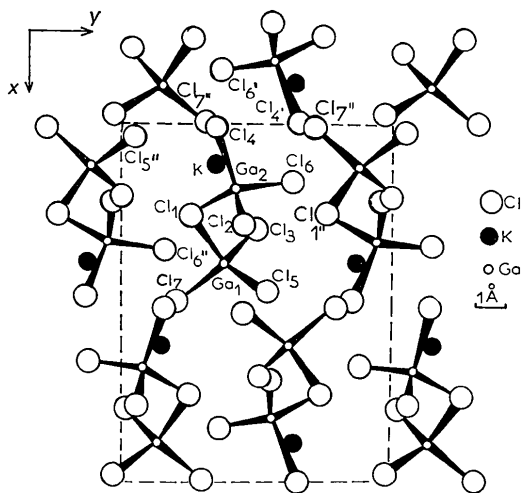


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$  sur le plan (001).

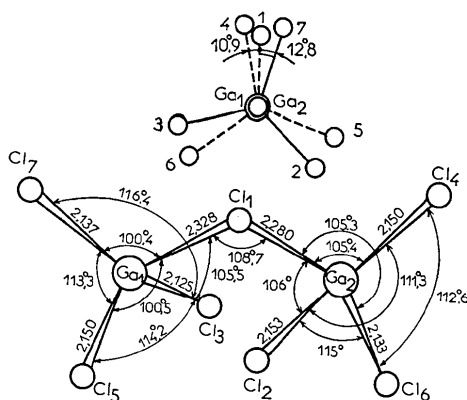


Fig. 2. Motif  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$ .

sommet C(1) et décalés de façon presque symétrique par rapport au plan Ga(1)–Cl(1)–Ga(2) du pont angulaire. Les groupements  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7$  sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'atomes de potassium qui assurent la cohésion du cristal.

Dans l'ion  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  les distances Ga–Cl sont réparties en deux groupes:

- Six liaisons Ga–Cl terminales voisines de 2,14 Å, que l'on doit comparer aux liaisons Ga–Cl de 2,19 Å dans  $[\text{GaCl}_4]^-$  pour  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  étudié par Garton & Powell (1957) et aux liaisons terminales de 2,06 Å dans  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  étudié par Wallwork & Worrall (1965).

- Deux liaisons Ga–Cl de pont, Ga(1)–Cl(1) = 2,32 Å et Ga(2)–Cl(1) = 2,28 Å que l'on doit comparer aux liaisons de pont de  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  (2,29 Å). L'ion  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  est de symétrie proche de  $C_{2v}$  ( $\alpha = 108,7^\circ$ ) et le décalage des tétraèdres de part et d'autre du plan du pont est voisin de  $11^\circ$  (Fig. 2), ce qui est proche du résultat obtenu par Beagley (1965) pour le gaz  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Par ailleurs les deux tétraèdres sont légèrement écrasés avec un angle Cl(term)–Ga–Cl(pont) de l'ordre de  $103^\circ$ .

L'atome de potassium est entouré au total de dix atomes de chlore (Fig. 3) que l'on peut classer en trois catégories (Tableau 2):

- quatre contacts, formant un tétraèdre presque régulier entre K et les chlores Cl(7'''), Cl(3), Cl(2) et Cl(6')

- trois contacts à des distances intermédiaires;

- trois contacts à des distances nettement plus grandes (environ 3,80 Å).

L'environnement tétraédrique primaire de  $\text{K}^+$  doit être comparé à celui tout à fait analogue que Garton & Powell (1957) ont trouvé pour  $\text{Ga}^+$  dans  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  où la distance  $\text{Ga}^+ - \text{Cl}$  est de l'ordre de 3,18 Å.

### Discussion

La géométrie de  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  est à comparer à celle de la série  $\text{M}_2\text{O}_7^{2n-}$  et en particulier de  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , ainsi qu'à celles plus récentes de  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  (Allegra *et al.*, 1970; Couch *et al.*, 1972) et à celle de  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  (Rytter *et al.*, 1973).

Par analogie avec la série  $\text{M}_2\text{O}_7^{2n-}$ , elle est en accord avec un ordre de liaison voisin de deux pour les liaisons terminales et de un pour les liaisons de pont. Ceci permet d'expliquer, par la théorie VSEPR de Gillespie (1972), le comportement angulaire des tétraèdres autour

de gallium. Les électrons de liaisons double se comportent comme des paires libres, plus grosses que les paires de liaisons simples, les angles Cl(term)–Ga–Cl(term) peuvent être supérieurs à  $109,4^\circ$ , supérieurs à Cl(term)–Ga–Cl(pont). En fait, la moyenne des premiers est de l'ordre de  $114^\circ$  et celle des seconds est proche de  $104,5^\circ$ .

L'angle au sommet est de  $108,4^\circ$  autour de chlore du pont, ce qui est tout à fait normal, si l'on admet autour de cet atome, deux paires libres et deux paires liantes, et des *interactions minimales à grande distance*.

Ce dernier fait peut être montré en référence à l'étude de Beagley (1965) sur  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . En effet cet auteur a attiré l'attention sur le fait que pour  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  et un certain nombre d'ions  $\text{M}_2\text{O}_7^{2n-}$ , l'axe du tétraèdre ' $C_{3v}$ ' constitué à partir des trois liaisons terminales fait un angle important avec la liaison M–O(pont), de telle façon que l'angle des deux axes fictifs est supérieur de  $9,4^\circ$  à l'angle du pont. Il l'attribue ainsi que Blukis, Kasai & Meyers (1963) à la *répulsion entre groupes terminaux*. Dans le cas présent, par contre, la coïncidence est parfaite; les interactions à grande distance sont donc faibles.

Elles sont d'ailleurs compensées par une autre déformation; l'ion  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  apparaît proche de la symétrie  $C_{2v}$  prévue par spectroscopie comme symétrie maximale par Chemouni & Potier (1971) puis Grodzicki & Potier (1973). En fait, il y a dans la chaîne Cl(7), Ga(1), Cl(1), Ga(2), Cl(4), un décalage de Cl(7) et Cl(4) par rapport au plan Ga(1) Cl(1) Ga(2), les angles dièdres avec le pont étant de  $12,8$  et  $10,9^\circ$ . Ceci est à comparer à  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  pour lequel ces angles attribués à une balance des répulsions électrostatiques sont voisins de  $15^\circ$ .

Dans ces conditions, le comportement de  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  est entièrement logique. On explique moins bien que  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  de Allegra *et al.* (1970) soit purement  $C_{2v}$ , quoique l'on puisse à la fois l'attribuer à la complexité du cation  $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{2+}$ , et à l'énergie d'interaction lointaine relativement faible mise en jeu. On notera enfin, que  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  existe aussi sous une forme proche de  $C_s$ , d'après Couch *et al.* (1972) de même que  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$ , d'après Rytter *et al.* (1973). Il doit, en fait, y avoir une faible différence d'énergie entre les conformations  $C_{2v}$  et  $C_s$ ; c'est en tout cas ce que montrent les calculs théoriques simples en E.H.T. en cours.

En résumé, comme l'avaient indiqué Chemouni & Potier (1971) par spectroscopie de vibration, l'anion  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$  est proche de la symétrie  $C_{2v}$  mais la radio-cristallographie de  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$  permet de montrer sa grande analogie avec  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . De plus, l'environnement tétraédrique primaire de  $\text{K}^+$  est à rapprocher de celui que l'on trouve autour de  $\text{Ga}^+$  dans  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ .

Pierre Vitse voudrait remercier P. Hagenmuller, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux, pour son hospitalité au cours d'un stage. Il tient aussi à remercier J. Galy, Maître de Recherches pour son aide amicale.

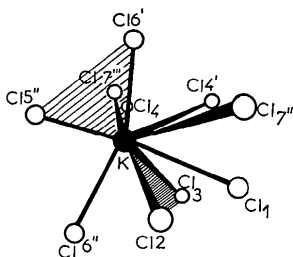


Fig. 3. Environnement du potassium par le chlore.

## Références

- ALLEGRA, G., CASAGRANDE, G. T., IMMIRZI, A., PORRI, L. & VITTULI, G. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 289–293.
- BEAGLEY, B. (1965). *Trans. Faraday. Soc.* **61**, 1821–1830.
- BLUKIS, U., KASAI, P. H. & MYERS, R. J. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2753–2760.
- CHEMOUNI, E. & POTIER, A. (1971). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2343–2351.
- COUCH, T. W., LOKKEN, D. A. & CORBETT, J. D. (1972). *J. Inorg. Chem.* **11**(2), 357–361.
- CYVIN, S. J., KLAEBOE, P. K., RYTTER, E. & ØYE, H. A. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 2776–2778.
- GARTON, G. & POWELL, H. M. (1957). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 84–89.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Reinhold.
- GRODZICKI, A. & POTIER, A. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 61–66.
- PETROV, E. C. & ARBEKOV, B. H. (1967). *Izv. Sib. Otd. Akad. SSSR*, **2**, 56–62.
- RYTTER, E., RYTTER, B. E. D., ØYE, H. A. & KROGH-MOE, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1541–1543.
- TAYLOR, M. J. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2812–2814.
- WALLWORK, S. C. & WORRAL, I. J. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 1816–1820.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 250

## The Crystal Structure of Manganese-Whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$

BY E. KOSTINER AND J. R. REA

*Department of Chemistry and Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, Connecticut 06268, U.S.A.*

(Received 5 May 1975; accepted 11 June 1975)

Hexagonal,  $R3c$ ,  $a=10.438(2)$ ,  $c=37.15(1)$  Å [rhombohedral setting:  $a=13.757(5)$  Å,  $\alpha=44.34(2)^\circ$ ],  $\text{Ca}_{18}\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ,  $Z=3$ ,  $D_x=3.106$  g cm $^{-3}$ . The crystals were grown hydrothermally at 425°C and 52000 p.s.i.

### Introduction

During attempts to grow single crystals of calcium hydroxyapatite doped with  $\text{Mn}^{2+}$  under hydrothermal conditions at 425°C and 52000 p.s.i. (Mengeot, Harvill & Gilliam, 1973) by the addition of  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  to the stoichiometric charge, small pink crystals were recovered which were found to be  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -like rather than apatitic.

It has been only in recent years that the structural relationship between  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Dickens, Schroeder & Brown, 1974) and the mineral whitlockite,  $\text{Ca}_{18}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ , (Gopal & Calvo, 1972) has been resolved. Indeed, as we were in the final stages of our refinement, Gopal, Calvo, Ito & Sabine (1974) published a paper on synthetic Mg-whitlockite, and very recently Calvo & Gopal (1975) have completed a structural analysis of Palermo whitlockite. As a comparison with the available data we should like to present our results on the synthetic Mn analogue.

A small ( $\sim 0.15$  mm) well formed crystal was selected for data collection. Precession photographs allowed the space groups  $R3c$  or  $R\bar{3}c$ ;  $R3c$  was chosen for refinement in analogy to the mineral. The lattice parameters were determined in a PICK-II least-squares refinement program using 48 reflections in the angular range  $36^\circ < 2\theta < 57^\circ$ , each automatically centered on a Picker FACS-I four-circle diffractometer using Mo  $K\alpha_1$  radiation.

Diffraction intensities were measured using Zr-filtered Mo  $K\alpha$  radiation at a take-off angle of  $2.5^\circ$  with

the diffractometer operating in the  $\theta$ - $2\theta$  scan mode. Scans were made at  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  over  $1.5^\circ$  with allowance for dispersion and with 40 s background counts taken at both ends of the scan. Of the 1920 data investigated in the angular range  $2\theta < 62^\circ$ , 1722 were considered observable according to the criterion  $|F_o| > 1.58\sigma_F$ , where  $\sigma_F$  is defined as  $0.02|F_o| + [C + k^2B]^{1/2}/2|F_o|Lp$ ; the total scan count is  $C$ ,  $k$  is the ratio of scanning time to the total background time, and  $B$  is the total background count. Three reflections were systematically monitored and no random variations in intensity greater than 3% were observed over each data collection period. Because of instrumental problems, four separate scale factors were used in the refinement representing the four essentially equal periods of data collection.

Intensity data were corrected for Lorentz and polarization effects, and absorption corrections were made with a computer program written by N. W. Alcock and modified by B. Lee for a crystal of general shape. Input for the program included the indices of the plane faces of the crystal, which were determined with the aid of precession photographs, and the orientation angles of the crystal coordinate system with respect to the diffractometer coordinate system, which were obtained from the program PICK-II. For the crystal with an average  $\mu R$  of 0.5, the maximum absorption correction applied was 9.0% of  $|F_o|$ .

The positional parameters of the mineral (Gopal & Calvo, 1972) were used as a trial structure with Mn at the origin. Analysis of the thermal parameters indicated