

Transformation Orientée de l'Hydrate $2\text{H}_2\text{O } \beta$ en Hydrate $2\text{H}_2\text{O } \alpha$ du Nitrate de Calcium. Interprétation Structurale des Formes Cristallines des Deux Hydrates

PAR A. LECLAIRE ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, Associé au CNRS n° 251, Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, UER Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 14 mars 1977, accepté le 25 mars 1977)

The observed habits of crystals of the compounds $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ can be explained in terms of the crystal structure with the Hartman theory. A structural interpretation is given of the growth of α -phase crystals from a β -phase crystal with the $[110]$ directions of the two phases parallel.

1. Introduction

La forme β du dihydrate de nitrate de calcium a été isolée par l'un de nous qui en a déterminé la structure cristalline (Leclaire, 1974). Elle présente la symétrie du groupe spatial monoclinique $C2/c$. La forme $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O } \alpha$ possède une structure (Leclaire, Mitschler & Monier, 1976) dont la symétrie orthorhombique correspond au groupe spatial $Ccca$.

L'arrangement atomique dans les deux cas fait apparaître des couches bidimensionnelles de composition $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$, parallèles à (001) . La cohésion à l'intérieur d'une couche est principalement assurée par des liaisons Ca-O, et les couches sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène. Pour l'hydrate $2\text{H}_2\text{O } \beta$ des positions des atomes d'hydrogène ont été proposées à la suite de deux études: l'une des sommes de valences électrostatiques (Leclaire, 1974), effectuées selon la méthode décrite par Donnay & Allmann (1970), l'autre de l'énergie électrostatique minimum (Leclaire, 1976) en utilisant le programme MANIOC de Baur (1965). La localisation des atomes d'hydrogène dans les cristaux de l'hydrate $2\text{H}_2\text{O } \alpha$, également déduite de calculs d'énergie électrostatique similaires à ceux réalisés dans le cas de la forme β , a été confirmée par des tests d'affinement de la structure (Leclaire *et al.*, 1976).

Les cristaux de la forme $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O } \alpha$ sont relativement stables à l'air, au contraire ceux de la forme $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O } \beta$ blanchissent rapidement lorsqu'ils sont hors de leurs solutions. Les derniers subissent alors une transformation en de multiples petits cristaux de dihydrate α qui en général présentent une relation d'orientation avec la matrice du cristal originel.

Après avoir analysé selon la théorie de Hartman (1963) la morphologie que nous avons observée sur les cristaux des deux formes, nous exposons nos résultats expérimentaux relatifs à la transformation orientée $\beta \rightarrow \alpha$, puis proposons une interprétation structurale de cette transformation.

2. Morphologies des cristaux des phases α et β de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

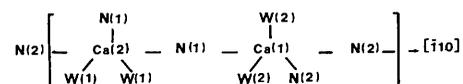
2.1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O } \alpha$

Les mesures goniométriques nous ont permis d'identifier: la bipyramide $\{111\}$, toujours présente et dont les faces sont généralement les plus importantes (Frazier, Mullins & Smith, 1964), le prisme $\{110\}$ qui est parfois aussi développé que la bipyramide, les pinacoïdes $\{100\}$, $\{010\}$, et $\{001\}$ dont les fréquences d'apparition sont variables. Nous avons également constaté l'existence du clivage très facile $\{001\}$.

La structure permet de définir des tranches et des chaînes périodiques de liaisons [p.b.c. 'periodic bond chain'] de Hartman (1963)]. Les tranches caractérisées par les épaisseurs d_{111} , d_{220} , d_{200} , d_{020} et d_{002} sont des couches car elles contiennent au moins deux p.b.c. de directions différentes parmi ceux que nous avons dénombrés: $\langle 110 \rangle$, $[001]$, $[100]$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 112 \rangle$. En outre ces cinq couches ou 'tranches énergétiques' ont chacune un moment dipolaire nul suivant la direction qui leur est perpendiculaire, c'est-à-dire celle des vecteurs réciproques \vec{n}_{111} , \vec{n}_{220} , \vec{n}_{200} , \vec{n}_{020} et \vec{n}_{002} . Toutes ces conditions font que les faces des formes que nous avons observées, bipyramide, prisme et trois pinacoïdes, sont de type F . Certaines des couches et des chaînes périodiques mentionnées sont observables sur la projection (Fig. 1) parallèle à $[001]$.

Voici la constitution des p.b.c. que nous avons déterminés, les ions NO_3^- sont symbolisés par N et les molécules d'eau par W .

$\langle 110 \rangle$. A l'intersection des tranches d_{220} et d_{002} on trouve:

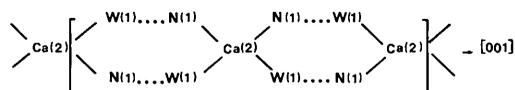


Les atomes Ca^{2+} sont tous à une même cote. Un p.b.c. parallèle se déduit de celui-ci par les centres de symétrie, il est dans la couche d_{002} contigue et ses Ca

sont à $z=0,75$ si ceux du premier sont considérés à $z=0,25$.

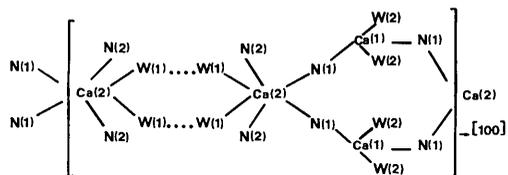
Sur les six p.b.c. dénombrés, $\langle 110 \rangle$ est le seul dont tous les maillons correspondent à des liaisons $\text{Ca}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Les cinq autres ont un ou plusieurs maillons formés par des liaisons hydrogène.

[001]. A l'intersection des tranches d_{220} et $d_{2\bar{2}0}$ on trouve:



Dans une période, deux maillons sont chacun établis avec deux liaisons hydrogène $W(1) \cdots O(13) = 2,908$ (7) Å. Contigu de ce p.b.c. dans la couche d_{220} et en alternance avec lui existe un p.b.c. similaire mais centré sur des $\text{Ca}(1)$ et formé de $\text{N}(2)$ et $\text{W}(2)$; les liaisons hydrogène sont alors $W(2) \cdots O(23) = 2,850$ (7) Å. Chacun de ces p.b.c. [001] est dépourvu de moment dipolaire dans toutes les directions qui lui sont perpendiculaires.

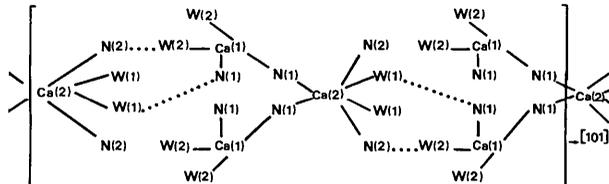
[100]. A l'intersection des tranches d_{002} et d_{020} on trouve:



Dans une période, un maillon est formé par deux liaisons hydrogène $W(1) \cdots W(1) = 3,007$ (7) Å. On peut aussi envisager un p.b.c. similaire à celui-ci, axé non plus sur $\text{Ca}(2)$ et un axe 2 mais sur $\text{Ca}(1)$ et un axe

2_1 et dans lequel les deux liaisons hydrogène sont $W(2) \cdots W(2) = 2,979$ (8) Å. Le choix de l'un ou l'autre décale simplement l'axe de la tranche d_{020} . On remarque en plus que l'un comme l'autre de ces p.b.c. est dépourvu de moment dipolaire dans les directions qui lui sont normales.

$\langle 101 \rangle$. A l'intersection des tranches $d_{11\bar{1}}$ et $d_{1\bar{1}1}$ on trouve:



Dans une période, deux maillons correspondent chacun à deux liaisons hydrogène $\text{O}(23) \cdots \text{W}(2) = 2,850$ (7) Å et $\text{O}(13) \cdots \text{W}(1) = 2,908$ (7) Å. On peut aussi ici, comme dans le cas précédent, envisager un p.b.c. similaire à celui-ci axé non plus sur $\text{Ca}(2)$ mais sur $\text{Ca}(1)$ et dans lequel les deux mêmes maillons à deux liaisons hydrogène $\text{O}(23) \cdots \text{W}(2)$ et $\text{O}(13) \cdots \text{W}(1)$ se retrouvent. L'un de ces p.b.c., comme l'autre par lequel on peut le remplacer, est dépourvu de moment dipolaire dans les directions qui lui sont normales.

$\langle 011 \rangle$. A l'intersection des tranches $d_{11\bar{1}}$ et $d_{\bar{1}11}$ on trouve:

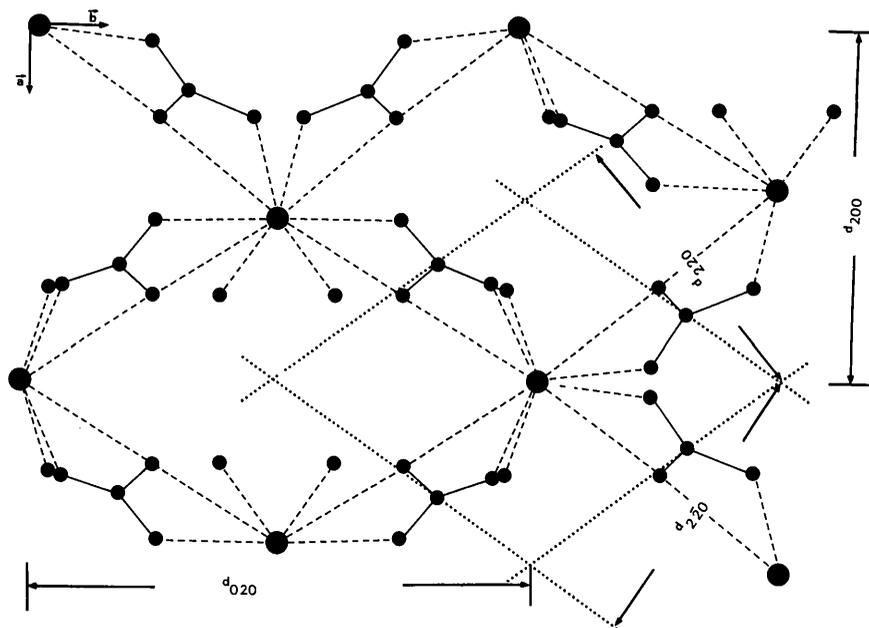
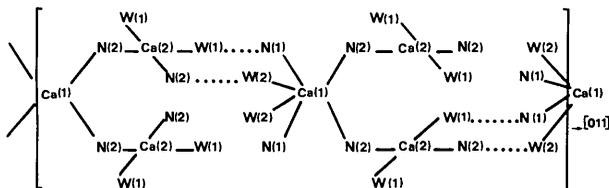


Fig. 1. Projection d'une couche d_{002} de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$ parallèle à [001].

Comme dans le p.b.c. précédent une période de $[011]$ contient deux maillons formés de deux liaisons hydrogène chacun: $O(23)\cdots W(2)=2,850(7)$ Å et $O(13)\cdots W(1)=2,908(7)$ Å. Là encore nous pouvons aussi considérer un p.b.c. similaire à celui-ci mais axé sur Ca(2). Les deux sont dépourvus de moment dipolaire dans les directions perpendiculaires à $[011]$.

$\langle 112 \rangle$. A l'intersection des tranches d_{220} et $d_{11\bar{1}}$ on trouve un nouveau p.b.c. avec des maillons formés par les mêmes liaisons hydrogène que dans les deux cas précédents. Aussi, pour les formes observées, le rôle le plus important de ce p.b.c. est d'indiquer dans leurs faces une direction à interactions fortes.

Nous soulignons le phénomène très net mis en évidence par l'étude qui vient d'être exposée, il est relatif au clivage (001): ce dernier se manifeste selon la seule direction de plan à comporter des p.b.c. sans maillon formé uniquement de liaison hydrogène.

2.2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$

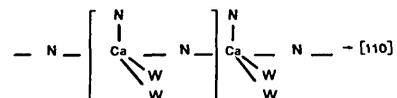
Les cristaux que nous avons obtenus sont délimités d'après les mesures goniométriques par le pinacoïde $\{001\}$ dont le développement très important conduit au faciès en plaquettes, le pinacoïde $\{10\bar{1}\}$ et le prisme $\{110\}$; sur de très gros cristaux apparaissent aussi des facettes qui appartiennent aux prismes $\{11\bar{1}\}$ et $\{111\}$.

La structure présente des tranches avec des p.b.c. Nous avons déterminé que celles d'épaisseurs d_{002} , $d_{20\bar{2}}$, d_{110} , et $d_{11\bar{1}}$ sont des couches car elles contiennent au moins deux p.b.c. de directions différentes parmi ceux que nous avons dénombrés: $\langle 110 \rangle$, $[001]$, $[010]$, $[101]$, $\langle 111 \rangle$. Les cinq couches obtenues sont chacune sans moment dipolaire suivant la direction qui leur est perpendiculaire, soit: n_{002}^* , $n_{20\bar{2}}$, n_{110}^* ,

$n_{11\bar{1}}^*$. Les faces des formes observées, deux pinacoïdes et deux des trois prismes sont donc de type F . On peut voir sur la projection (Fig. 2) parallèle à $[001]$ certaines de ces couches et des p.b.c. Seule la chaîne périodique $\langle 110 \rangle$, parmi les cinq dénombrées, a tous ses maillons formés par des liaisons Ca-O(NO_3). Les quatre autres ont un ou plusieurs maillons constitués par des liaisons hydrogène.

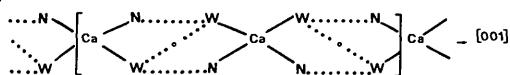
La constitution des p.b.c. observés, avec N pour symboliser les ions NO_3^- et W pour les molécules d'eau est la suivante.

$\langle 110 \rangle$. A l'intersection des tranches d_{220} et d_{002} on a:



Il existe deux tels p.b.c. aux cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ des calcium, reliés par des centres de symétrie dans une épaisseur d_{001} . Alors que les deux forment une chaîne sans moment dipolaire perpendiculairement à la direction $[110]$, ce n'est pas le cas lorsqu'on envisage seulement celui qui se trouve dans l'épaisseur moitié soit d_{002} . Une chaîne dans cette dernière couche satisfait pourtant à la même propriété mais les deux p.b.c. qui la constituent sont différents de ceux que contient d_{220} .

$[001]$. A l'intersection des tranches d_{220} et d_{220} on a:



Dans une période deux maillons sont établis chacun avec trois liaisons hydrogène, une double $W-W=2,62$ Å et deux $W\cdots O=2,73$ Å. La liaison hydrogène

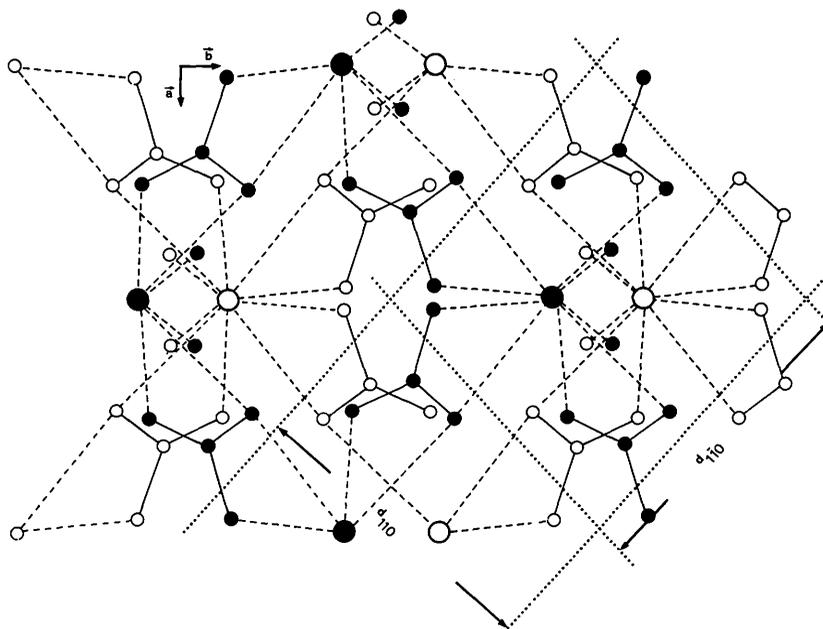
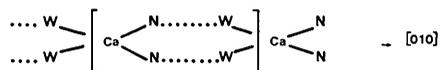


Fig. 2. Projection de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$ parallèle à $[001]$. Les deux couches sont différenciées par des cercles pleins et évidés.

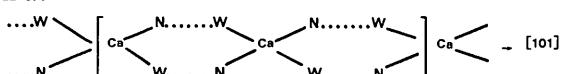
à 2,73 Å correspond à l'une des bifurcations $W-H \cdots O(2)$ l'autre intervenant avec une distance $W \cdots O(2) = 2,87$ Å. Ce p.b.c. est sans moment dipolaire dans les directions perpendiculaires à $[001]$.

$[010]$. A l'intersection des tranches d_{002} et $d_{20\bar{2}}$ on trouve:



Dans une période un maillon comporte deux liaisons hydrogène identiques $O(2) \cdots W = 2,87$ Å. Ce p.b.c. ne présente pas de moment dipolaire perpendiculairement à $[010]$.

$[101]$. A l'intersection des tranches d_{020} et $d_{20\bar{2}}$ on a:



Dans une période figurent deux maillons comportant chacun deux liaisons hydrogène identiques $W \cdots O(2) = 2,73$ Å. Ce p.b.c. est sans moment dipolaire normalement à sa direction. Il apparaît également à l'intersection des tranches $d_{11\bar{1}}$ et $d_{1\bar{1}1}$.

$\langle 111 \rangle$. A l'intersection des tranches $d_{2\bar{2}0}$ et $d_{20\bar{2}}$ on obtient un autre p.b.c. dont les maillons comportent les liaisons hydrogène trouvées dans les périodes des deux précédentes chaînes périodiques. Aussi ce p.b.c. joue-t-il un rôle similaire à celui signalé plus haut pour le p.b.c. $\langle 112 \rangle$ du dihydrate α .

Puisque les cristaux de la phase $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ β ont une symétrie monoclinique, les directions $[10\bar{1}]$ et $[101]$ et les directions $\langle 11\bar{1} \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, ne sont pas équivalentes: la structure nous a permis d'identifier seulement les p.b.c. $[101]$ et $\langle 111 \rangle$, donc de classer comme F les faces du pinacoïde $\{10\bar{1}\}$ et celles du prisme $\{11\bar{1}\}$ tandis que celles du pinacoïde $\{101\}$ et celles du prisme $\{111\}$ sont de type S . Or le pinacoïde $\{101\}$ n'a pas été observé tandis que le prisme $\{111\}$ l'a été. Nous avons indiqué plus haut que cette forme n'est observée comme $\{11\bar{1}\}$ que sur de très gros cristaux; nous pensons que les conditions de croissance de ces derniers (oscillations de température de l'ensemble solution-cristaux, peut être adsorption de molécules d'eau, alliées à une énergie de surface des faces de $\{111\}$ assez voisine de celle des faces $\{11\bar{1}\}$ ont pu favoriser la formation des faces S de $\{111\}$. On pourrait encore s'étonner de l'absence du pinacoïde $\{010\}$ aux faces duquel sont parallèles les p.b.c. $[101]$ et $[001]$, il faut alors remarquer que ceux-ci ne définissent pas une même tranche d_{020} .

3. Transformation orientée du dihydrate β en dihydrate α

3.1. Résultats expérimentaux

Après avoir constaté par dosage que les cristaux issus de la transformation d'un cristal de dihydrate β

possédaient la même formule pondérale que celui-ci, nous avons cherché à ralentir l'évolution en plaçant les cristaux instables dans l'huile de paraffine. Les cristaux de dihydrate β en forme de plaquettes minces restent alors transparents mais se craquèlent. L'observation au microscope polarisant montre que les craquelures délimitent des zones cristallines relativement étendues dont les directions d'extinctions ne correspondent pas à celles du cristal primitif. L'étendue des zones cristallines qui apparaissent lors de la transformation nous a engagé à effectuer des études aux rayons X dans le double but d'obtenir l'identification du composé issu de la transformation et son orientation par rapport aux cristaux originels. Ces études ont été réalisées avec des cristaux minces en plaquettes recouverts d'une couche d'huile de paraffine.

Plusieurs clichés de cristal oscillant, enregistrés successivement avec rotation autour de l'axe b du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ β ont montré, dans la suite des poses, une évolution du cristal initial de dihydrate β : les taches discrètes rangées sur des strates horizontales identifiant le dihydrate β sont devenues des anneaux

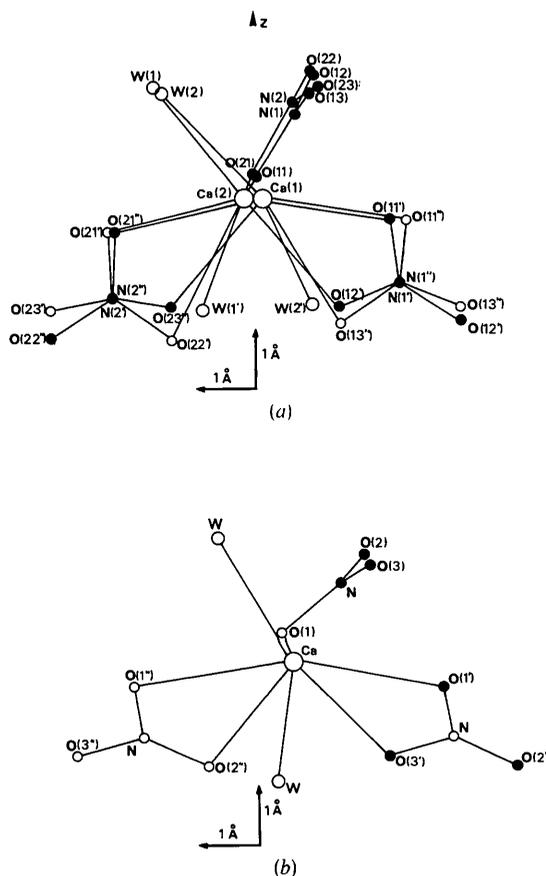


Fig. 4. Projection parallèlement à une direction $\langle 110 \rangle$ des structures (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ α et (b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ β . Les ions nitrates en cercles évidés appartiennent à un autre p.b.c. que celui représenté.

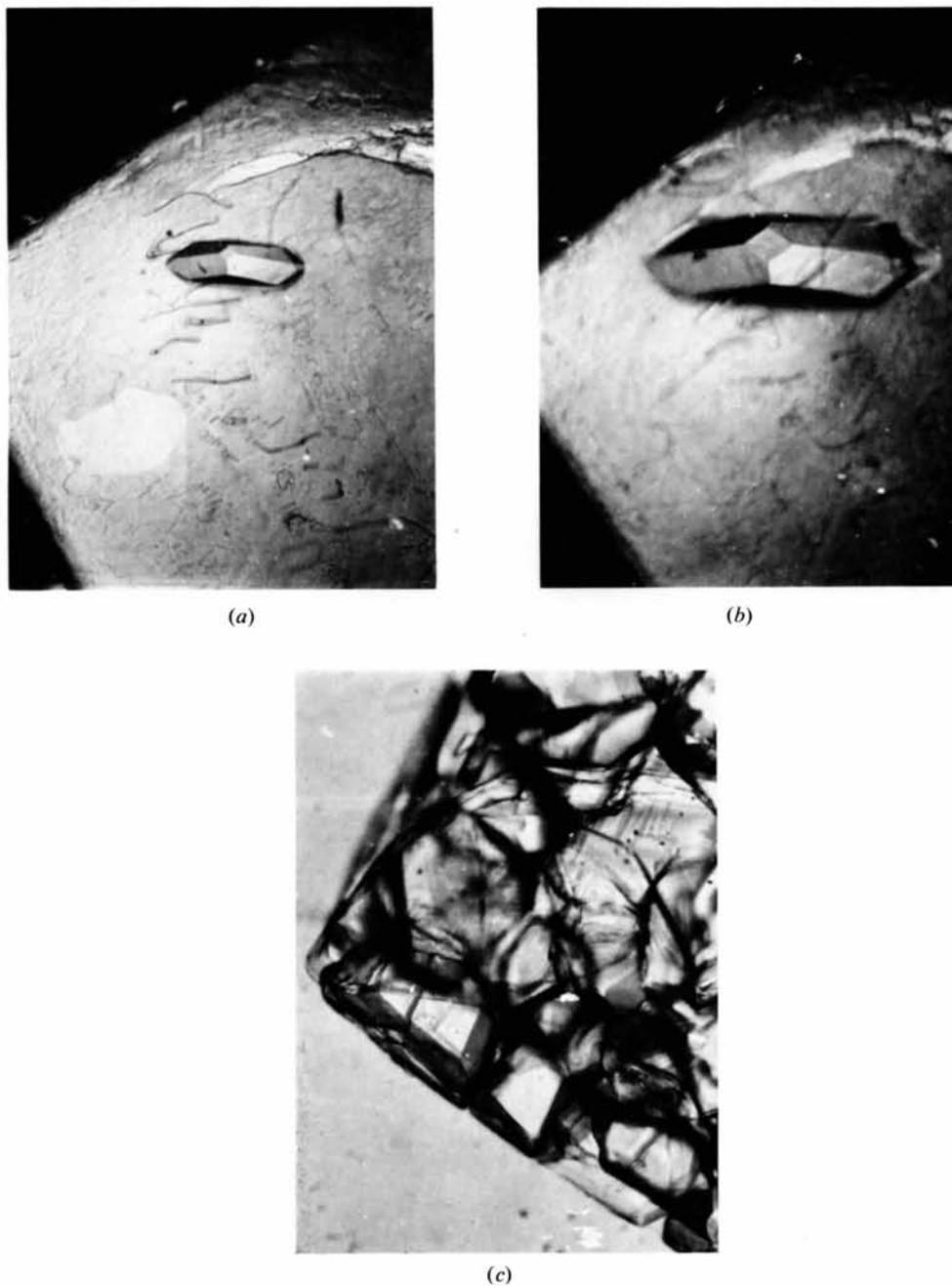


Fig. 3. Croissance de cristaux $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ α à partir d'un cristal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ β . (a), (b) Photographies prises à 30 min d'intervalle. (c) Photographie après transformation complète d'un cristal de la phase β en cristaux de la phase α .

de Debye-Scherrer très ponctués dans lesquels n'apparaît aucune zone de plus forte intensité. Ces anneaux traduisent l'apparition de cristallites apparemment sans orientation privilégiée par rapport à l'axe *b* du cristal de β dihydrate qui leur a donné naissance. Les premiers clichés d'une série de poses successives réalisés avec un cristal de dihydrate β oscillant autour de l'axe *c* montrent les strates caractéristiques de celui-ci; sur les clichés suivants apparaissent des anneaux pointillés ainsi que des strates légèrement inclinées par rapport à celles du β dihydrate qui s'estompent; enfin sur les derniers clichés les strates caractéristiques du β dihydrate ont disparu et il ne reste que les strates inclinées et les anneaux de Debye-Scherrer pointillés. L'équidistance de ces nouvelles strates est quasiment identique à celle obtenue avec le dihydrate β et pourrait correspondre au paramètre *c* du dihydrate α .

Les clichés de Weissenberg faits perpendiculairement à l'axe *c* avec un cristal en cours d'évolution nous montrent deux strates *hk0* imbriquées. L'une d'elles

identifie la phase β et l'autre la phase α . Les deux strates sont disposées l'une par rapport à l'autre avec les rangées $[110]_{\alpha}$ sensiblement parallèles aux rangées $[110]_{\beta}$. La mauvaise qualité des taches de diffraction ne nous a pas permis d'effectuer un pointage plus précis.

Par conséquent nous pouvons dire que les cristaux β se transforiment de façon irréversible en cristaux α orientés par rapport aux premiers. Nous avons aussi suivi cette transformation au microscope et observé ainsi le développement des cristaux de la forme α sur un cristal de dihydrate β . Les photographies Fig. 3(a) et (b) sont celles d'une même plage, elles ont été prises à 30 min d'intervalle et montrent la croissance d'un cristal de nitrate de calcium $2\text{H}_2\text{O}$ α à partir du dihydrate β avec deux de leurs rangées $[110]$ parallèles. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$, lorsque le cristal de dihydrate est recouvert d'huile de paraffine, s'opère à une vitesse telle qu'elle est en moyenne réalisée complètement en une journée. La photographie Fig. 3(c) montre le

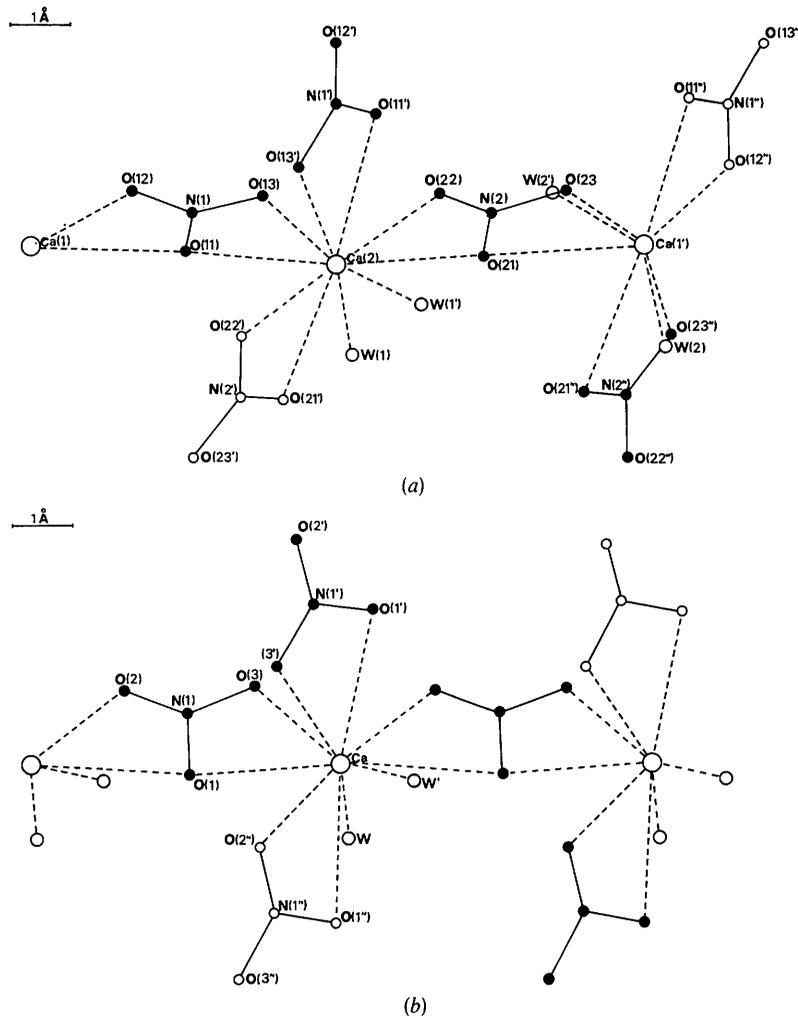


Fig. 5. Projection parallèlement à $[001]$ des p.b.c. $\langle 110 \rangle$ des structures (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ α et (b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ β . Les ions nitrates en cercles évidés appartiennent à un autre p.b.c. que celui représenté.

résultat obtenu après transformation totale $\beta \rightarrow \alpha$; nous remarquons que les cristaux de la forme α se répartissent en deux ensembles dans lesquels une de leurs rangées $[110]$ est parallèle à une rangée $[110]$ du cristal originel.

3.2. Interprétation structurale

L'orientation relative des cristaux des formes α et β qui se manifeste lors de la transformation peut s'interpréter en considérant la structure cristalline des deux composés.

Comparons d'une part l'intersection d'une couche d_{002} d'épaisseur 6,31 Å et d'une couche $d_{220} = 4,81$ Å de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$, d'autre part celle d'une couche d_{002} d'épaisseur 6,11 Å et d'une couche $d_{110} = 5,16$ Å de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$. Dans chaque cas ces intersections déterminent un p.b.c. $[1\bar{1}0]$ (Figs. 4 et 5) dont la période vaut pour les dihydrates α et β respectivement 10,17 et 5,20 Å. La répartition des atomes de ces p.b.c. suivant une période $[1\bar{1}0]$ du dihydrate α et deux du dihydrate β montre une remarquable correspondance. En effet la correspondance est réalisée pour la totalité des ions calcium et pour trois quarts des ions nitrate et trois quarts des atomes d'oxygène des molécules d'eau (Figs. 4 et 5; Tableau 1). En outre les proches valeurs des épaisseurs de couches des faces (110) des deux hydrates conduisent à un écartement similaire (7% près) des p.b.c. $[1\bar{1}0]$ des deux espèces. Par ailleurs l'existence d'anneaux pointillés de Debye-Scherrer sur les clichés de rayons X s'explique par des cristaux de la forme α initiés avec une rangée $\langle 110 \rangle$ parallèle à une rangée $\langle 110 \rangle$ de la matrice β , et qui ont ensuite basculé. Enfin nous avons remarqué des cristaux α qui paraissent avoir une rangée $\langle 011 \rangle$ parallèle à une rangée $\langle 110 \rangle$ de la matrice β mais nous ne pouvons pas affirmer s'il s'agit de cristaux du type précédent ou de cristaux qui ont pu croître avec une telle orientation.

En conclusion de cette étude. (i) Nous remarquons, en plus des excellentes correspondances citées plus haut, celle des paramètres $[001]$ des cristaux des deux phases ($c_\alpha = 12,62$; $c_\beta = 12,22$ Å, $\beta_\beta \neq 90^\circ$); il n'est pas impossible qu'elle joue un rôle positif dans l'accomplissement du phénomène dans la mesure où il serait initié dans la masse. (ii) Nous constatons la bonne interprétation morphologique donnée par la théorie de Hartman (1963) et le rôle attribuable à des p.b.c. importants des deux espèces dans le phénomène de crois-

Tableau 1. Coordonnées des atomes représentés sur les Figs. 4 et 5

Les axes sont orthogonaux. X est perpendiculaire à $\langle 110 \rangle$, Y est parallèle à $\langle 110 \rangle$, Z est parallèle à $\langle 001 \rangle$. Les coordonnées sont données en Å. Les astérisques indiquent une translation $[110]$.

	α	X	Y	Z	X+0,58	Y	Z	β
Ca(1)	-0,10	0	3,16	0	0	0	3,06	Ca
Ca(2)	0,21	5,07	3,16	0	5,20	3,06	3,06	Ca*
Ca(1')	-0,10	10,17	3,16	0	10,39	3,06	3,06	Ca*
O(11)	-0,02	7,62	3,49	0,16	7,75	3,48	3,48	O(1)
O(12)	-0,99	8,49	5,21	-0,99	8,83	4,78	4,78	O(2)
O(13)	-0,92	6,36	4,93	-1,30	6,62	4,64	4,64	O(3)
N(1)	-0,65	7,52	4,56	-0,82	7,78	4,34	4,34	N
O(21)	0,07	2,65	3,74	0,16	2,55	3,48	3,48	O(1)*
O(22)	-0,94	3,42	5,48	-0,99	3,63	4,78	4,78	O(2)*
O(23)	-1,02	1,29	5,02	-1,30	1,42	4,64	4,64	O(3)*
N(2)	-0,64	2,58	4,78	-0,82	2,58	4,34	4,34	N*
W(1)	1,74	4,85	5,00	1,22	5,10	5,05	5,05	W
W(1')	0,92	3,71	1,31	0,24	4,00	1,06	1,06	W'
W(2)	1,58	-0,34	4,89	1,22	-0,09	5,05	5,05	W*
W(2')	-0,96	1,49	1,42	0,24	-1,20	1,06	1,06	W''*
O(21')	2,45	5,99	2,57	2,65	5,37	2,63	2,63	O(1'')
O(22')	1,40	6,70	0,83	1,41	6,59	1,33	1,33	O(2'')
O(23')	3,39	7,46	1,29	3,59	6,95	1,47	1,47	O(3'')
N(2')	2,39	6,72	1,54	2,57	6,34	1,77	1,77	N''
O(11')	-2,28	4,46	2,83	-2,51	4,72	2,63	2,63	O(1')
O(12')	-3,41	5,10	1,10	-3,75	5,94	1,33	1,33	O(2')
O(13')	-1,37	5,73	1,38	-1,57	6,31	1,47	1,47	O(3')
N(1')	-2,38	5,10	1,75	-2,67	5,70	1,77	1,77	N(')
O(21'')	2,35	1,02	2,57	2,65	0,17	2,63	2,63	O(1'')*
O(22'')	3,41	0,31	0,83	3,59	1,76	1,47	1,47	O(3'')*
O(23'')	1,42	-0,45	1,29	1,41	1,39	1,33	1,33	O(2'')*
N(2'')	2,42	0,29	1,54	2,57	1,14	1,77	1,77	N''*
O(11'')	-2,53	-0,75	2,83	-2,51	-0,48	2,63	2,63	O(1'')*
O(12'')	-1,40	-1,38	1,10	-1,57	1,11	1,47	1,47	O(3'')*
O(13'')	-3,44	-2,01	1,38	-3,74	0,75	1,33	1,33	O(2'')*
N(1'')	-2,43	-1,37	1,75	-2,67	0,50	1,77	1,77	N''*

sance orientée. (iii) Enfin nous pensons avoir affaire à une transformation que l'on peut qualifier de topotactique.

Références

- BAUER, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909-916.
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003-1015.
 FRAZIER, W., MULLINS, R. C. & SMITH, J. P. (1964). *J. Agric. Food Chem.* **12**, 478-479.
 HARTMAN, P. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 65-78.
 LECLAIRE, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 605-607.
 LECLAIRE, A. (1976). Thèse Caen, n° CNRS AO 11727.
 LECLAIRE, A., MITSCHLER, A. & MONIER, J. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1496-1499.