

Macle par Pseudosymétrie et par Pénétration de l'Hydrate 2[Ca(H₂O)₇].[Cd₆Cl₁₆(H₂O)₂]_∞.H₂O. Interprétation Morphologique et Structurale

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

*Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique du Solide, Associé au CNRS n° 251,
Laboratoire de Cristallographie, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France*

(Reçu le 2 novembre 1982, accepté le 6 avril 1983)

Abstract

The crystallization of Cd₃CaCl₈.8.5H₂O (φ_3) from an evaporated aqueous solution of calcium chloride and cadmium chloride at 293 K shows a very persistent occurrence of twinning by pseudosymmetry. The space group of the true or mean structure is $P\bar{1}$ [Leligny & Monier (1983). *Acta Cryst.* C39, 947–952]. A twofold pseudo axis [010] exists for a multiple cell and structure. An interpretation from the morphological and structural point of view is given, the former based on the theory of Curien & Kern [*Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* (1957), 80, 111–132].

formulaires Cd₃CaCl₈.8.5H₂O et de symétrie $P\bar{1}$, ont pour valeurs: $a = 12,257$ (2), $b = 12,212$ (2), $c = 14,790$ (1) Å, $\alpha = 83,28$ (1), $\beta = 73,75$ (1), $\gamma = 78,12$ (1)°. Les coordonnées des atomes indépendants sont données dans le Tableau 1. Si l'on désigne par \mathbf{a}_j les vecteurs du repère définissant la maille des rayons X qui a les paramètres qui viennent d'être indiqués, les vecteurs \mathbf{a}'_i déduits des vecteurs \mathbf{a}_j par la matrice B'_i selon: $\langle \mathbf{a}'_i | = \langle \mathbf{a}_j | B'_i$ avec $B'_i = (1\bar{1}\bar{1}; 11\bar{1}; 002)$ décrivent une maille pseudomonoclinique quadruple

Introduction

En étudiant le système CdCl₂–CaCl₂–H₂O, à température ambiante, nous avons isolé les cristaux de cinq composés définis, soit quatre de plus que Bassett & Strain (1952). Nous avons publié les structures de trois de ces phases: CdCa₂Cl₆.12H₂O (φ_1) (Leligny & Monier, 1978), Cd₃Ca₂Cl₁₀.18H₂O (φ_2) (Leligny & Monier, 1982) et Cd₃CaCl₈.8.5H₂O (φ_3) (Leligny & Monier, 1983).

La croissance des cristaux de la phase φ_3 , Cd₃CaCl₈.8.5H₂O, à partir des solutions aqueuses des chlorures de cadmium et de calcium, nous a montré que la plupart des échantillons obtenus étaient maclés. L'objet de ce travail concerne l'étude de la macle par pseudosymétrie.

La structure atomique de Cd₃CaCl₈.8.5H₂O a été établie à l'aide des rayons X (Leligny & Monier, 1983) selon un modèle de symétrie $P\bar{1}$ et nous avons discuté la possibilité que la structure vraie exhibe une symétrie $P1$ qui s'écarterait très peu du modèle $P\bar{1}$. Pour la présente étude nous considérons le modèle structural centrosymétrique. Cette démarche est correcte car si la structure vraie présente la symétrie $P1$, l'interprétation structurale de la macle que nous obtenons sera modifiée de manière à ce que les correspondances atomiques indiquées soient plus parfaites encore. Les paramètres de la maille des rayons X, contenant quatre unités

Tableau 1. Coordonnées atomiques dans le repère \mathbf{a}_j des rayons X

	x	y	z
Cd (1)	0,34144 (3)	0,48514 (3)	0,08572 (3)
Cd (2)	0,08955 (3)	-0,26722 (3)	0,07463 (3)
Cd (3)	-0,16067 (3)	-0,01907 (3)	0,07284 (2)
Cd (4)	-0,40994 (3)	0,23760 (3)	0,08510 (3)
Cd (5)	-0,16640 (3)	-0,19777 (3)	0,36911 (3)
Cd (6)	-0,32804 (3)	0,29655 (3)	0,37839 (3)
Ca (1)	0,36703 (10)	-0,17309 (10)	0,30373 (8)
Ca (2)	-0,12752 (10)	0,31745 (9)	0,31092 (8)
Cl (1)	0,38474 (11)	0,27288 (11)	0,06217 (9)
Cl (2)	0,14358 (11)	-0,47911 (11)	0,04550 (9)
Cl (3)	-0,10378 (11)	-0,22476 (11)	0,02547 (9)
Cl (4)	-0,36194 (11)	0,03030 (11)	0,03886 (9)
Cl (5)	0,56043 (11)	0,46292 (11)	0,09763 (8)
Cl (6)	0,30817 (11)	-0,29267 (10)	0,09702 (8)
Cl (7)	0,05373 (11)	-0,04726 (10)	0,10083 (8)
Cl (8)	-0,19389 (10)	0,20560 (10)	0,10133 (8)
Cl (9)	0,52720 (12)	0,21323 (13)	0,26527 (9)
Cl (10)	0,27262 (13)	0,46947 (11)	0,26599 (9)
Cl (11)	0,00474 (12)	-0,31081 (12)	0,24891 (9)
Cl (12)	-0,24710 (12)	-0,05702 (12)	0,24731 (9)
Cl (13)	-0,03948 (13)	-0,06331 (12)	0,39266 (11)
Cl (14)	0,42740 (13)	0,41367 (13)	0,45240 (11)
Cl (15)	0,34920 (12)	0,11875 (11)	0,49585 (9)
Cl (16)	0,12203 (12)	0,34815 (12)	0,49623 (9)
O (1)	0,24850 (37)	0,19690 (36)	0,28740 (30)
O (2)	0,27320 (56)	-0,04120 (46)	0,20110 (37)
O (3)	0,51460 (46)	-0,17680 (43)	0,15560 (32)
O (4)	0,45920 (40)	-0,36760 (37)	0,28940 (34)
O (5)	0,48060 (50)	-0,04660 (56)	0,31930 (45)
O (6)	0,39970 (77)	-0,22880 (68)	0,45680 (48)
O (7)	0,22390 (41)	-0,04150 (47)	0,40750 (37)
O (8)	0,20140 (37)	-0,26580 (41)	0,34530 (32)
O (9)	-0,28110 (48)	-0,31630 (48)	0,34500 (32)
O (10)	-0,31490 (39)	0,40860 (42)	0,29210 (35)
O (11)	-0,08910 (45)	0,42470 (47)	0,16320 (32)
O (12)	0,02500 (50)	0,18750 (52)	0,21290 (39)
O (13)	-0,00020 (58)	0,43160 (48)	0,32380 (42)
O (14)	-0,02450 (54)	0,20020 (42)	0,41540 (37)
O (15)	-0,21890 (67)	0,39150 (72)	0,46220 (47)
O (16)	-0,23390 (42)	0,16410 (36)	0,35170 (32)
O (17)	-0,28660 (48)	-0,36750 (46)	0,16770 (38)

de la maille des rayons X. Dans ce nouveau repère a'_i , le réseau est de type F et les paramètres de la maille ont pour valeurs: $a' = 18,997$, $b' = 15,420$, $c' = 30,798$ Å, $\alpha' = 97,02$, $\beta' = 111,79$, $\gamma' = 90,21^\circ$. Le repère a'_i est celui utilisé dans le présent exposé pour noter les plans réticulaires et les rangées directs et définir le repère réciproque a'_i^* ; la direction de léger allongement des cristaux est alors $[010]$ et les pinacoides qui les limitent ont pour notations: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{111\}$, $\{110\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ et $\{6\bar{1}6\}$.

Interprétation morphologique de la macle

L'observation des édifices maclés paraît suggérer que les deux individus ont le plan (001) comme plan de contact (Fig. 1). Par ailleurs, les diagrammes de rayons X (Fig. 2) et les mesures goniométriques (Fig. 3) établissent que les deux individus formant l'édifice maclé se correspondent par une rotation de 180° autour de la rangée $[010]$. La macle est donc une macle par pseudosymétrie et l'élément de macle (Friedel, 1926; Curien & Kern, 1957) un axe binaire ayant la direction de la rangée $[010]$. On sait qu'une telle macle par rapport à un axe binaire présente un plan de contact entre les deux individus qui est appelé plan de section rhombique (Friedel, 1926; Curien & Kern, 1957; Kern, 1961). Ce plan de section rhombique est défini par l'axe de macle et la droite qui lui est perpendiculaire dans le plan réticulaire (010) . La question se pose de savoir pourquoi il semble être (001) et nous trouvons la réponse en considérant les conséquences géométriques des valeurs des paramètres de la maille cristalline. La rangée $[010]$ fait un angle de $7,65^\circ$ avec la normale au plan (010) ; la droite du plan (010) normale à $[010]$ est presque confondue avec la rangée $[100]$ (l'angle entre $[100]$ et $[010]$, $\gamma' = 90,21^\circ$). Par conséquent, le plan de section rhombique est presque confondu avec le plan réticulaire (001) . Si maintenant on envisage la condition établie par Curien & Kern (1957) pour expliquer un plan d'accolement qui soit le plan de section rhombique, on doit avoir comme faces adjacentes des individus I et II des faces $(hkl)_I$ et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})_{II}$ et des faces $(h'0l)_I$ et $(h'0\bar{l})_{II}$. Les faces adjacentes que l'on observe (Fig. 1) sont $(11\bar{1})_I$ et

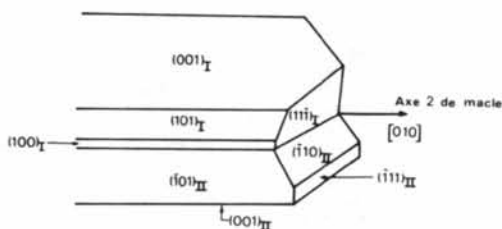
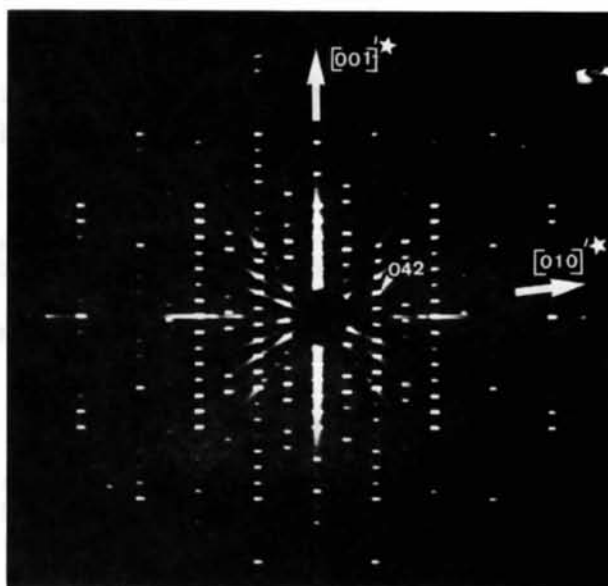
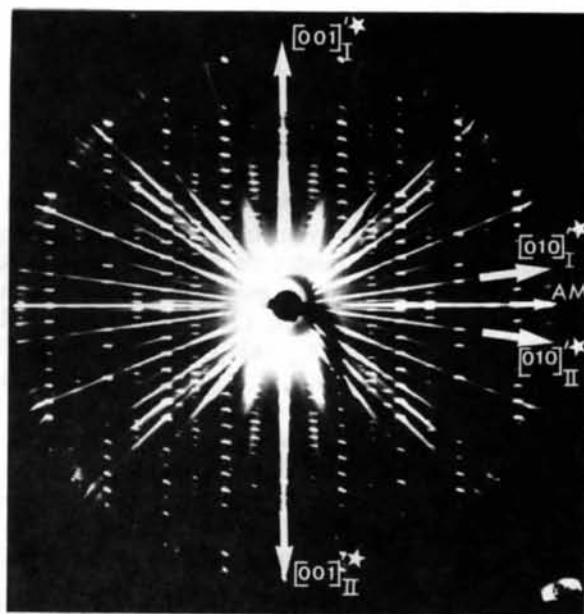


Fig. 1. Morphologie présentée par l'assemblage de deux individus dans la macle $[010]$.



(a)



(b)

Fig. 2. Clichés de précession $0k'l'$. (a) Cristal unique. Les axes réciproques indiqués correspondent au repère direct d'axes a'_i avec lesquels le groupe est $F\bar{1}$. On remarque la rangée $[04\bar{1}]^*$ presque normale à c'^* , d'où les réflexions $0k'l'$ avec $k' = 4n$ qui forment un réseau pseudo-rectangulaire. (b) Échantillon maclé comportant deux individus. En raison des paramètres de la maille, b' est pratiquement dans le plan $b'^*c'^*$, la direction $[010]$ de l'axe binaire de macle (AM) est alors presque confondue avec la rangée $[04\bar{1}]^*$. Ceci rend compte du fait que les réflexions $0k'l'$ avec $k' = 4n$, de plus grande intensité, présentent la séquence observée en (a) tandis que les autres ($k' = 4n + 2$) sont deux fois plus serrées et approximativement équidistantes.

($\bar{1}10$)_{II} ainsi que ($\bar{1}10$)_I et ($11\bar{1}$)_{II} puis (100)_I et ($\bar{1}01$)_{II}, ainsi que ($\bar{1}01$)_I et (100)_{II}. La paire de faces (100) et ($\bar{1}01$) qui sont toutes les deux du type ($h0l$) répondent bien à la condition mais pas le couple des deux autres

pires. La raison pour laquelle les deux individus de la macle sont accolés par le plan de section rhombique très proche de (001) est que la condition posée par Curien & Kern (1957) à l'existence du plan d'accrolement correspondant au plan de section rhombique (à savoir que les faces adjacentes de I et II aient leurs intersections parallèles au plan de section rhombique) est très proche d'être réalisée par ($11\bar{1}$)_I et ($\bar{1}10$)_{II} à cause des valeurs des paramètres de la maille cristalline: les normales aux faces ($11\bar{1}$)_I et ($\bar{1}10$)_{II} font la première avec l'axe a' , et la seconde avec la direction $-a'$ des angles qui sont les mêmes 51,10/51,35°, de même les normales à ces deux faces font aussi des angles très proches: 39,31/38,70° avec l'axe b' . Aussi les deux individus paraissent-ils accolés par un plan qui, à première vue, peut être pris pour (001). Le plan (001) correspond à la forme la plus développée dans les cristaux et il est très probablement le plan de composition originel de cette macle de croissance (Kern, 1961) qui est alors une macle par pénétration et par pseudosymétrie avec comme élément un axe binaire dont la direction est celle de la rangée [010].

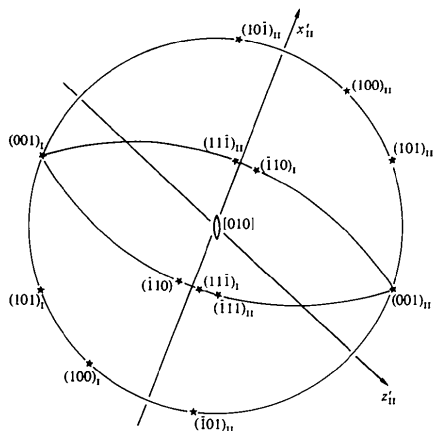


Fig. 3. Projection stéréographique de mesures goniométriques réalisées sur un édifice maclé par rapport à un axe binaire [010].

Tableau 2. Mise en évidence de la pseudosymétrie locale monoclinique dans Cd₃CaCl₈.8,5H₂O (φ_3)

	(1)			(2)			(3)			
	x ₁ '	y ₁ '	z ₁ '	x ₂ '	y ₂ '	z ₂ '	x ₃ '	y ₃ '	z ₃ '	
Cd (1 th)	-0,04385	-0,42815	0,04286	0,54385	-0,32437	0,45714	0,54362	-0,32377	0,45745	Cd (4 th)
Cd (2)	-0,05152	-0,17838	0,03731	0,55152	-0,07182	0,46269	0,55345	-0,07080	0,46358	Cd (3 th)
Cd (5)	0,00247	-0,01568	0,18455	0,49753	0,01854	0,31545	0,49753	0,01568	0,31545	Cd (5 th)
Cd (6 th)	0,00149	0,48425	0,18919	0,49851	0,51619	0,31080	0,49851	0,51574	0,31080	Cd (6 th)
Ca (1)	0,2488	-0,2700	0,1518	0,2512	-0,2221	0,3482	0,2496	-0,2224	0,3445	Ca (2 th)
Cl (1 th)	-0,1401	0,4441	0,0311	0,6401	0,5545	0,4689	0,6401	0,5559	0,4689	Cl (1 th)
Cl (2)	-0,1450	-0,3113	0,0227	0,6450	-0,1967	0,4773	0,6463	-0,1961	0,4805	Cl (4 th)
Cl (3)	-0,1515	-0,0605	0,0127	0,6515	0,0590	0,4873	0,6515	0,0605	0,4873	Cl (3 th)
Cl (5 th)	0,0605	0,4512	0,0488	0,4395	0,5511	0,4512	0,4395	0,5487	0,4512	Cl (5 th)
Cl (6)	0,0562	-0,3004	0,0485	0,4438	-0,2003	0,4515	0,4435	-0,1997	0,4493	Cl (8 th)
Cl (7)	0,0536	-0,0505	0,0504	0,4464	0,0487	0,4496	0,4464	0,0505	0,4496	Cl (7 th)
Cl (9 th)	0,0028	0,3430	0,1326	0,4972	0,4025	0,3674	0,4959	0,4015	0,3670	Cl (10 th)
Cl (11)	-0,0286	-0,1577	0,1244	0,5286	-0,0938	0,3756	0,5284	-0,0950	0,3763	Cl (12 th)
Cl (13)	0,1449	-0,0119	0,1963	0,3551	0,0152	0,3037	0,3551	0,0119	0,3037	Cl (13 th)
Cl (14 th)	0,1467	0,4931	0,2262	0,3532	0,5056	0,2738	0,3532	0,5068	0,2738	Cl (14 th)
Cl (15 th)	0,0181	0,1152	0,2521	0,4819	0,1163	0,2479	0,4831	0,1130	0,2481	Cl (16 th)
O (1)	0,3664	-0,0258	0,1437	0,1336	0,0250	0,3563	0,1336	0,0258	0,3563	O (1 th)
O (2)	0,2165	-0,1572	0,1005	0,2835	-0,0839	0,3995	0,2873	-0,0812	0,3935	O (12 th)
O (3)	0,2467	-0,3457	0,0778	0,2533	-0,2626	0,4222	0,2506	-0,2569	0,4184	O (11 th)
O (4)	0,1905	-0,4134	0,1447	0,3095	-0,3615	0,3553	0,3071	-0,3617	0,3539	O (10 th)
O (5)	0,3766	-0,2636	0,1596	0,1234	-0,2207	0,3404	0,1224	-0,2159	0,3381	O (13 th)
O (6)	0,3138	-0,3142	0,2284	0,1862	-0,3043	0,2716	0,1826	-0,3052	0,2689	O (15 th)
O (7)	0,2949	-0,1327	0,2037	0,2051	-0,1105	0,2963	0,2044	-0,1123	0,2923	O (14 th)
O (8)	0,1404	-0,2336	0,1726	0,3596	-0,1948	0,3274	0,3590	-0,1990	0,3241	O (16 th)
O (9 th)	0,3738	0,4824	0,1725	0,1262	0,5191	0,3275	0,1262	0,5176	0,3275	O (9 th)
O (17 th)	0,2568	0,4595	0,0838	0,2432	0,5405	0,4161	0,2432	0,5404	0,4161	O (17 th)

La notation des atomes équivalents des atomes indépendants du Tableau 1 est définie dans le repère a, b, c des rayons X par le code suivant: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) $1 - x, \bar{y}, \bar{z}$; (iii) $1 - x, \bar{y}, 1 - z$; (iv) $\bar{x}, \bar{y}, 1 - z$; (v) $\bar{x}, 1 - y, 1 - z$; (vi) $-1 - x, \bar{y}, 1 - z$; (vii) $x, y - 1, z$; (viii) $x - 1, y, z$; (ix) $x, 1 + y, z$; (x) $1 - x, 1 - y, \bar{z}$; (xi) $\bar{1} + x, y, z$; (xii) $x - 1, y - 1, z$.

Les coordonnées atomiques x', y', z' sont relatives au repère a', b', c' . Elles sont liées aux coordonnées x, y, z relatives au repère a, b, c par les relations: $x' = (x + y + z)/2, y' = (-x + y)/2, z' = z/2$.

Dans les colonnes (1) et (3) figurent, en vis à vis, les atomes de la structure en pseudo-correspondance monoclinique avec leurs coordonnées. Dans la colonne (2) sont rassemblées les coordonnées $x'_2 y'_2 z'_2$ obtenues, à partir des coordonnées $x'_1 y'_1 z'_1$ des atomes mentionnées dans la colonne (1), en effectuant une rotation binaire autour de l'axe [010] passant par le point de coordonnées $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$: $x'_2 = \frac{1}{2} - x'_1; y'_2 = y'_1 + 0,1243 - 0,4881z'_1 - 0,0092x'_1; z'_2 = \frac{1}{2} - z'_1 (1 - \pi \rightarrow 2)$. La confrontation des coordonnées $x'_2 y'_2 z'_2$ et $x'_1 y'_1 z'_1$ montre que la pseudo-correspondance des paires d'atomes par la rotation binaire est presque parfaite pour les atomes choisis qui sont situés dans le voisinage le plus immédiat de l'axe de rotation [010] passant par le point $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$. Si l'on considère le contenu des mailles voisines, la pseudo-correspondance s'estompe à mesure que l'on s'éloigne de l'axe pour les atomes des doubles chaînes d'octaédres CdCl₂ et elle est détruite pour les autres atomes.

Interprétation structurale de la macle

Au niveau structural, on observe que la direction de léger allongement des cristaux correspond à la direction [010] de l'axe binaire de macle qui est la direction

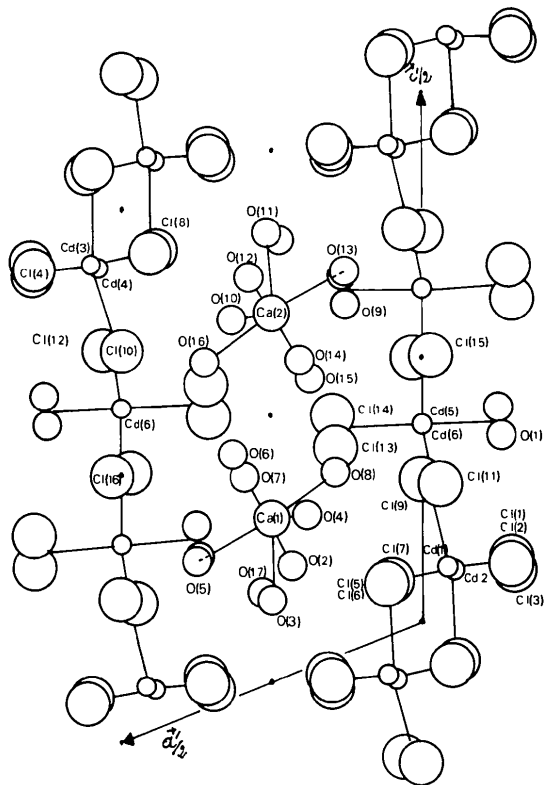


Fig. 4. Projection parallèle à [010] d'un nombre limité d'atomes de la structure. La comparaison de cette projection et du Tableau 2 illustre les paires atomiques qui se correspondent dans la structure par le pseudo-axe binaire de direction [010] passant par le point de coordonnées $\frac{1}{4}0\frac{1}{4}$. Sur cette figure, les atomes indépendants et leurs équivalents portent la même notation.

des doubles chaînes d'octaèdres CdCl_6 (Fig. 4) (Leligny & Monier, 1983). Mais surtout, la structure atomique de $\text{Cd}_3\text{CaCl}_8 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ manifeste une très remarquable pseudosymétrie locale par rapport à un axe binaire ou un axe binaire hélicoïdal parallèles à [010] et passant respectivement par les centres de symétrie de coordonnées $(\frac{1}{4}0\frac{1}{4})$ et $(\frac{1}{4}00)$. Le Tableau 2 et la Fig. 4 illustrent l'excellence des correspondances par paires de tous les atomes indépendants les plus proches du pseudo axe binaire [010] passant par le centre de symétrie de coordonnées $(\frac{1}{4}0\frac{1}{4})$. Pour les paires d'atomes considérées, les distances entre la position de l'un et celle de l'autre auquel on fait subir une rotation binaire autour de l'axe [010] passant par le centre en $(\frac{1}{4}0\frac{1}{4})$ se situent entre les deux valeurs extrêmes suivantes: 0,171 Å pour $\text{O}(2) \dots \text{O}(12^{\text{VI}})$ et 0,0015 Å pour $\text{O}(17^{\text{IX}}) \dots \text{O}(17^{\text{VI}})$. Etant donnée la qualité de la pseudosymétrie binaire locale que manifeste la structure, on doit attendre pour un germe bidimensionnel en position de macle sur la face (001) une énergie de fixation très voisine de l'énergie de fixation du germe bidimensionnel qui établit la croissance normale du cristal. Ceci s'accorde parfaitement avec le fait expérimental de la très grande fréquence d'apparition d'individus maclés.

Références

- BASSETT, H. & STRAIN, R. N. C. (1952). *J. Chem. Soc.* **2**, 1795–1806.
 CURIEN, H. & KERN, R. (1957). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **80**, 111–132.
 FRIEDEL, G. (1926). *Leçons de Cristallographie*, p. 421. Paris: Berger-Levrault.
 KERN, R. (1961). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **84**, 292–311.
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3341–3343.
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 355–358.
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 947–952.