

## Structure de l'Hexachlorure de Dicalcium et de Calcium Hexahydraté, $2[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}][\text{Cd}_4\text{Cl}_{10}]_{\infty}$ . Mise en Evidance d'une Macle Répétée [010]

PAR H. LELIGNY

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), URA-0993,  
Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

ET J. C. MONIER

Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux (LERMAT), URA-0994,  
Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 18 avril 1988, accepté le 11 octobre 1988)

### Abstract

$\text{Cd}_2\text{CaCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 585.6$ ,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.137$  (2),  $b = 7.693$  (3),  $c = 9.387$  (1) Å,  $\alpha = 90.07$  (6),  $\beta = 111.10$  (1),  $\gamma = 99.93$  (4)°,  $V = 737.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m$  (flotation) = 2.61 (1),  $D_x = 2.64$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Ag } K\bar{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.5608$  Å,  $\mu = 2.2$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 556$ ,  $T = 293$  K. The structure was refined by least-squares calculations to a final  $R = 0.042$  for 4809 measured independent reflections with  $I > 3\sigma(I)$ . Cd atoms are octahedrally coordinated to Cl atoms ( $\text{CdCl}_6$ ). Each Ca atom is surrounded by seven atoms: six O atoms of water molecules at the corners of a triangular prism and one Cl atom capping a rectangular prism face. The structure consists of infinite octahedra of double  $\text{CdCl}_6$  chains packed and linked to Ca polyhedra along [010]. The interactions between these mixed isolated chains mainly occur through O—H...Cl hydrogen bonds. All Cd, Cl and O atoms show two-by-two correspondence by  $\mathbf{b}/2$  pseudotranslation. Repeated twins are included inside each crystal of this phase explaining the noteworthy local pseudosymmetry of the atomic structure. The twin element is a helicoidal binary axis [010].

### Introduction

Dans le système  $\text{CdCl}_2$ — $\text{CaCl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ , exploré par Bassett & Strain (1952) à 298 K, nous avons isolé plusieurs phases cristallines hydratées et déterminé leurs structures pour étudier notamment la coordination du Cd et du Ca, les liaisons Cd—Cl, Cd—O, Ca—Cl, Ca—O, l'arrangement des polyèdres de coordination des deux cations au sein de ces hydrates ainsi que les propriétés particulières qu'ils présentent (pseudosymétrie, macles *etc.*). Les trois phases  $\text{CdCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\varphi_1$ ),  $\text{Cd}_3\text{Ca}_2\text{Cl}_{10} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ( $\varphi_2$ ),  $\text{Cd}_3\text{CaCl}_8 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\varphi_3$ ) ont fait l'objet de publications (Leligny & Monier, 1978, 1982, 1983a). Nous proposons ici une étude de la phase  $\text{Cd}_2\text{CaCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\varphi_4$ ) qui a été

abordée dans la thèse de Leligny (1987). Elle est obtenue sur une large zone du diagramme en évaporant à la température ambiante ( $\approx 293$  K) des solutions aqueuses des deux sels introduits avec des rapports molaires  $[\text{CaCl}_2]/[\text{CdCl}_2]$  variés couvrant l'intervalle 0,68–1,86. Tous les cristaux issus de ces différentes solutions appartiennent à une phase cristalline unique et de composition définie  $\text{Cd}_2\text{CaCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , comme le montrent les dosages du Ca, Cd par absorption atomique, du Cl avec  $\text{AgNO}_3$ , de  $\text{H}_2\text{O}$  par thermogravimétrie, et les mesures de densité par flottation effectuées sur de nombreux échantillons.

Les diagrammes de diffraction X présentent les caractéristiques suivantes: (a) Les réflexions  $hkl$  se partagent en deux groupes distincts de fortes intensités pour  $k = 2n$  et de plus faibles intensités pour  $k = 2n + 1$ . (b) Les réflexions intenses peuvent être indexées dans un repère réciproque définissant une maille monoclinique parfaite  $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a} + \mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{b}' = \mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ . Ces réflexions possèdent par ailleurs une symétrie qui ne peut être distinguée de la symétrie supérieure  $C2/m$  (*cf. Partie expérimentale*). (c) Les réflexions de moindres intensités sont deux fois plus serrées que les autres réflexions ( $k = 2n$ ) le long des rangées [100]\*. Cet effet est observé sur tous les diagrammes et traduit l'existence d'une macle systématique au sein des cristaux. Par ailleurs, s'ils croissent trop rapidement, les réflexions  $k = 2n + 1$  sont diffuses.

L'ensemble des réflexions, issues de chaque individu de l'édifice maculé, implique pour les cristaux de  $\varphi_4$  la symétrie triclinique.

Voici quelques résultats concernant la morphologie des cristaux; tous les échantillons étudiés présentent un aspect monocristallin: on n'observe pas de plan d'accolement, c'est à dire un plan de macle ou un plan de section rhombique, qui se manifesteraient si les cristaux étaient le siège de macles constituées de deux individus, l'élément de macle étant un miroir ou un axe binaire. Cette propriété est en faveur de l'existence de macles répétées dans les cristaux de  $\varphi_4$ .

Ils sont allongés selon [010] et le plus souvent limités latéralement par les pinacoïdes {100}, {001}, {T01}; plus rarement, on observe en association avec les formes précédentes soit le pinacoïde {101}, soit le pinacoïde {201}. Suivant que les autres formes présentes sont les pinacoïdes {122} et  $\bar{1}11$  {les deux faces (122) et ( $\bar{1}11$ ) se déduisent l'une de l'autre par une rotation  $\pi$  autour de [010]} ou bien les pinacoïdes {122} et {322} ou le pinacoïde {143}, les cristaux possèdent un faciès monoclinique ou triclinique. Dans l'hypothèse d'une maclé répétée (l'élément de maclé est un axe binaire hélicoïdal [010], cf. Discussion), chacune des faces en bout, observée sur les cristaux, serait en réalité une face moyenne déterminée par la succession de faces équivalentes (rotation  $\pi$  autour [010]) disposées en escalier, les faces réelles et les faces apparentes ayant des notations différentes.

### Partie expérimentale

Diffractionmètre CAD-4 Nonius, radiation Ag K $\alpha$  isolée par un monochromateur à lame de graphite. Cristal issu de la partie médiane des solutions ([CaCl<sub>2</sub>]/[CdCl<sub>2</sub>]  $\approx$  1,3) et ayant subi une croissance lente, dimensions 0,22  $\times$  0,27  $\times$  3,25 mm, introduit dans un tube capillaire en verre de Lindemann rempli d'huile de paraffine. Enregistrement préalable d'un certain nombre de réflexions  $k = 2n + 1$  issues des deux types de domaines monocristallins de l'édifice maclé pour déterminer le taux de maclé  $\alpha = V_2/V$  ( $V$  est le volume total du cristal et  $V_2$  le volume occupé par les domaines d'un type donné avec  $V_2 < V/2$ ). Puis enregistrement (demi espace) des réflexions  $k = 2n$  et des réflexions  $k = 2n + 1$  (provenant des domaines homologues qui occupent dans le cristal le plus grand volume,  $V_1 > V_2$ ). Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions ( $6 < \theta < 26^\circ$ ). 4809 réflexions indépendantes mesurées avec  $I > 3\sigma(I)$ , corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Trois réflexions de référence; pas de variation d'intensité significative au cours du temps selon mesures toutes les 2000 s.  $2 \leq \theta \leq 30^\circ$ ,  $-19 \leq h \leq 19$ ,  $0 \leq k \leq 12$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ , amplitude de balayage  $(1 \pm 0,5 \text{ tg } \theta)^\circ$ , ouverture compteur  $(1 + \text{tg } \theta)$  mm, scan  $(\omega - 2\theta)$ , ordinateur: IBM 30-90. Les corrections d'absorption, effectuées en tenant compte du faciès du cristal à l'aide du programme AGNOSTC (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965), ne conduisent pas à une amélioration sensible des facteurs d'accord  $R$  et  $wR$ .

### Correction des intensités de l'effet de maclé

On observe une corrélation très étroite entre les intensités  $I_1$  et  $I_2$  des différentes paires de réflexions  $k = 2n + 1$  qui en position se correspondent (mirage) par le plan (010)<sub>0</sub><sup>\*</sup>: le rapport  $\beta = I_2/I_1$  est approxi-

mativement constant et vaut 0,624 (35) et le taux de maclé  $\alpha = 0,384$  (15);  $I_{1, \text{cor}}$  des réflexions  $k = 2n + 1$  enregistrées est égal à  $I_{1, \text{obs}}/1 - \alpha$ .

Les réflexions intenses  $k = 2n$  résultent d'un effet de superposition rigoureuse des réflexions homologues issues des deux types de domaines monocristallins. Pour étudier le caractère pseudosymétrique de ces réflexions, nous avons examiné les valeurs de  $\Delta J = |J_1 - J_2|$ ;  $J_1$  et  $J_2$  sont les intensités observées associées aux paires de réflexions  $k = 2n$  en correspondance par le plan (010)<sub>0</sub><sup>\*</sup>. Les valeurs de  $\Delta J$  se situent dans leur ensemble à l'intérieur de l'intervalle d'erreur défini par la statistique de comptage: sur les 3770 réflexions  $k = 2n$ , on observe 145 paires avec  $3,5(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} < \Delta J < 4(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$ , 100 paires avec  $4(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} < \Delta J < 5(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$  et 50 paires avec  $\Delta J > 5(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$ ,  $\Delta J/\langle J \rangle$  [ $\langle J \rangle = (J_1 + J_2)/2$ ] étant inférieur à 10% pour le dernier groupe;  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les écarts types de  $J_1$  et  $J_2$ . La correction de ces intensités, qui fait intervenir les écarts  $J_1 - J_2$  (cf. Britton, 1972), n'apparaît pas significative (un essai tenté sur le dernier groupe de réflexion - 50 paires - conduit à une augmentation des facteurs d'accord  $R$  et  $wR$ ).

Les réflexions  $k = 2n + 1$  sont donc les seules à traduire la symétrie triclinique des cristaux. Le fait que les réflexions  $k = 2n$  possèdent une symétrie très voisine de la symétrie  $C2/m$  trouve une explication simple dans les propriétés de l'arrangement atomique (cf. Fig. 2).

### Affinements

Nous avons d'abord déterminé la structure moyenne (Fig. 1a) de la phase  $\phi_4$  dans le cadre de la symétrie  $C2/m$ , en utilisant les seules réflexions intenses  $k = 2n$ ;

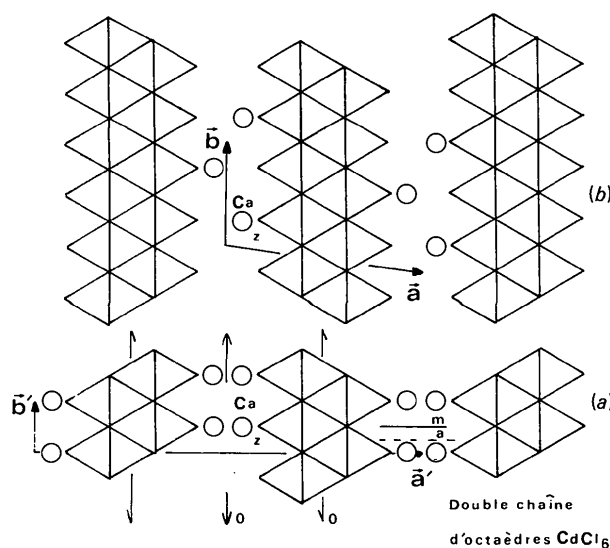


Fig. 1. (a) Edifice moyen de symétrie  $C2/m$ . (b) Edifice réel de symétrie  $P\bar{1}$ . Les molécules d'eau ne sont pas représentées.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.  $B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ .

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Cd(1)	0,41708 (3)	-0,14361 (4)	0,13384 (5)	1,86
Cd(2)	0,41523 (3)	0,35178 (4)	0,13302 (5)	1,81
Ca	0,08129 (8)	0,27041 (11)	0,34822 (11)	2,06
Cl(1)	0,1891 (1)	-0,2034 (2)	0,1394 (2)	3,26
Cl(2)	0,1794 (1)	0,2956 (2)	0,1066 (2)	2,33
Cl(3)	0,3539 (1)	0,0855 (1)	-0,0876 (1)	1,81
Cl(4)	0,3569 (1)	0,5921 (1)	-0,0846 (1)	1,82
Cl(5)	0,4941 (1)	-0,1275 (1)	-0,3279 (1)	2,22
Cl(6)	0,4942 (1)	0,3747 (1)	-0,3272 (1)	2,22
O(1)	0,0283 (5)	0,0055 (7)	-0,2017 (7)	3,5
O(2)	0,0296 (5)	0,5102 (8)	-0,2012 (7)	3,5
O(3)	0,1281 (6)	-0,2188 (9)	-0,3819 (10)	4,4
O(4)	0,1386 (8)	0,2861 (10)	-0,3797 (7)	4,4
O(5)	0,2390 (6)	0,0781 (9)	0,4363 (7)	4,0
O(6)	0,2375 (6)	0,5424 (8)	0,4371 (7)	3,9

les sites Ca sont occupés à 50%. Parmi les deux types d'arrangement *a priori* possibles pour les Ca dans l'édifice réel, c'est celui représenté dans Fig. 1(b) qui convient: il conduit, pour les réflexions  $k = 2n + 1$ , à un accord satisfaisant des intensités calculées et des intensités observées  $I_1$ , corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation.

Ce modèle de structure triclinique est affiné par synthèses de Fourier différence et moindres carrés successifs ( $P\bar{1}$ ) en adoptant une seule constante d'échelle  $K$ . Les positions atomiques des deux groupes d'atomes, constitués de Cd, Cl et O, pseudoéquivalents par la translation  $\mathbf{b}/2$ , sont affinis alternativement pour atténuer l'effet des corrélations. Au cours des derniers cycles d'affinement (agitation thermique anisotrope de tous les atomes) nous avons constaté que les intensités corrigées ( $I_{1\text{cor}}$ ) des réflexions  $k = 2n + 1$  étaient, dans leur ensemble, inférieures à leurs valeurs calculées  $K^2 |F_c|^2$ . Nous avons alors modifié artificiellement le taux de macle  $\alpha$  mesuré de façon à rendre minimum à la fois le facteur d'accord  $R'$  des réflexions  $k = 2n + 1$  et le facteur  $R$  global.

La valeur modifiée de  $\alpha$  ( $\alpha' = 0,51 \pm 0,01$ ) est très différente de la valeur mesurée; une interprétation de cette anomalie est donnée dans la *Discussion*. Nous avons introduit, au cours des affinements, un schéma de pondération en  $\sin\theta/\lambda$  ( $s$ ), établi à partir du programme *NANOVA* de Hamilton (non publié).  $w = (61,2s^2 - 83,8s + 30,7)^{-2}$  pour  $s \leq 0,67$ ;  $w = 0,16$  pour  $0,67 < s \leq 0,74$ ;  $w = (12,1s - 6,3)^{-2}$  pour  $0,74 < s \leq 0,815$ ;  $w = 0,08$  pour  $0,815 < s \leq 0,855$  et  $w = (55,2s - 44,7)^{-2}$  pour  $s > 0,855$ ; facteurs de diffusion (Cromer & Waber, 1965), dispersion anormale de Cd, Ca et Cl (Cromer, 1965).

Les facteurs d'accord ont pour valeurs finales  $R = 0,042$ ,  $wR = 0,041$  ( $S = 1,08$ ) pour l'ensemble des réflexions (4809),  $R' = 0,070$  pour les 1039 réflexions  $k = 2n + 1$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,20$ . On observe quelques pics résiduels, de densité inférieure à  $2 \text{ e \AA}^{-3}$ , au voisinage

Tableau 2. *Distances (Å) Cd-Cl, Ca-Cl et Ca-O observées dans les polyèdres de coordination du Cd et du Ca, et distances Cl-O et O-O compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

(a) Distances Cd-Cl, Ca-Cl et Ca-O. Les nombres isolés représentent les sommes des forces de valence (en u.v.)  $\sum_i s$  calculées à l'intérieur des polyèdres avec  $s_{\text{Cd-Cl}} = (1,95/R)^{1,02}$ ,  $s_{\text{Ca-Cl}} = (1,86/R)^{2,44}$ ,  $s_{\text{Ca-O}} = (1,90/R)^{5,31}$  où  $R$  est la distance cation-anion. Nous avons déterminé les constantes figurant dans ces expressions à partir des valeurs  $R$  de la littérature, en utilisant le formalisme de Brown & Shannon (1973)

Cd(1)-Cl(1)	2,521 (2)	Cd(2)-Cl(2)	2,507 (2)
Cd(1)-Cl(5 <sup>v</sup> )	2,575 (2)	Cd(2)-Cl(5 <sup>v</sup> )	2,574 (2)
Cd(1)-Cl(6 <sup>ii</sup> )	2,599 (2)	Cd(2)-Cl(6 <sup>ii</sup> )	2,589 (2)
Cd(1)-Cl(3 <sup>i</sup> )	2,702 (2)	Cd(2)-Cl(4 <sup>iii</sup> )	2,700 (2)
Cd(1)-Cl(3)	2,703 (2)	Cd(2)-Cl(3)	2,728 (2)
Cd(1)-Cl(4 <sup>iiii</sup> )	2,705 (2)	Cd(2)-Cl(4)	2,735 (2)
	2,03		2,02
Ca-Cl(2)	2,844 (2)		
Ca-O(4 <sup>v</sup> )	2,397 (7)		
Ca-O(1 <sup>iiii</sup> )	2,403 (6)		
Ca-O(2 <sup>ii</sup> )	2,404 (6)		
Ca-O(6)	2,408 (6)		
Ca-O(5)	2,411 (8)		
Ca-O(3 <sup>iiii</sup> )	2,431 (8)		
	2,00		

(b) Distances Cl-O et O-O

Cl(1 <sup>iiii</sup> )-O(1)	3,288 (7)	O(2)-O(4)	3,07 (1)
Cl(1 <sup>iiii</sup> )-O(2)	3,298 (6)	O(1)-O(4)	3,09 (1)
Cl(3)-O(1)	3,333 (6)	O(3 <sup>v</sup> )-O(6)	3,16 (1)
Cl(4)-O(2)	3,349 (6)	O(3)-O(5 <sup>iii</sup> )	3,19 (1)
Cl(1 <sup>ii</sup> )-O(6)	3,349 (7)		
Cl(1)-O(5)	3,350 (8)		
Cl(2)-O(2)	3,369 (6)		
Cl(2)-O(1)	3,372 (6)		
Cl(6 <sup>ii</sup> )-O(5)	3,379 (6)		
Cl(6 <sup>ii</sup> )-O(6)	3,385 (7)		
Cl(5 <sup>v</sup> )-O(5)	3,436 (8)		
Cl(6 <sup>ii</sup> )-O(6)	3,459 (8)		
Cl(3)-O(4)	3,493 (7)		

Code des notations: (i)  $1-x, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ii)  $1-x, 1-y, \bar{z}$ ; (iii)  $x, y-1, z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ; (v)  $x, 1+y, 1+z$ ; (vi)  $x, 1+y, z$ ; (vii)  $x, y, z-1$ ; (viii)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ix)  $\bar{x}, 1-y, \bar{z}$ .

des sites Cd; aucun résidu notable n'apparaît sur le site Ca qui se déduit du site Ca occupé par la pseudo-translation  $\mathbf{b}/2$ . Notons à ce propos que le site Ca non occupé possède un entourage où les distances Ca-atomes premiers voisins sont bien différenciées par rapport aux distances homologues mises en jeu autour du site Ca occupé.

## Discussion

Les coordonnées atomiques et  $B$  équivalents, et les principales distances interatomiques sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.\* Pour les atomes Cd, Cl et O les écarts à la périodicité  $\mathbf{b}/2$  sont minimes mais néanmoins significatifs (Tableau 1). L'écart le plus

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51360: 30 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 3. Mise en évidence de la pseudosymétrie locale monoclinique dans Cd<sub>2</sub>CaCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O ( $\varphi_4$ )

Dans les colonnes (1) et (3) figurent, en vis à vis, les atomes 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  $x_1'', y_1'', z_1''$  en effectuant une rotation de  $\pi$  autour de l'axe [010] passant par l'origine, suivie du déplacement  $\pm b/2$ .

	(1)			(2)			(3)			
	$x_1''$	$y_1''$	$z_1''$	$x_2''$	$y_2''$	$z_2''$	$x_3''$	$y_3''$	$z_3''$	
Cd(1)	0,4171	-0,2479	0,1338	-0,4171	0,2521	-0,1338	-0,4171	0,2479	-0,1338	Cd(1 <sup>viii</sup> )
Cd(1)	0,4152	0,2480	0,1330	-0,4152	-0,2520	-0,1330	-0,4152	-0,2480	-0,1330	Cd(2 <sup>viii</sup> )
Ca	0,0813	0,2501	0,3482	-0,0813	-0,2499	-0,3482	-0,0813	-0,2501	-0,3482	Ca <sup>iii</sup>
Cl(1)	0,1891	-0,2506	0,1394	-0,1891	0,2494	-0,1394	-0,1891	0,2506	-0,1394	Cl(1 <sup>viii</sup> )
Cl(2)	0,1794	0,2507	0,1066	-0,1794	-0,2493	-0,1066	-0,1794	-0,2507	-0,1066	Cl(2 <sup>viii</sup> )
Cl(3)	0,3539	-0,0030	-0,0876	-0,3539	-0,5030	0,0876	-0,3569	-0,5029	0,0846	Cl(4 <sup>viii</sup> )
Cl(5)	0,4941	-0,2510	-0,3279	-0,4941	0,2490	0,3279	-0,4941	0,2510	0,3279	Cl(5 <sup>viii</sup> )
Cl(6)	0,4942	0,2511	-0,3272	-0,4942	-0,2489	0,3272	-0,4942	-0,2511	0,3272	Cl(6 <sup>viii</sup> )
O(1)	0,0283	-0,0016	-0,2017	-0,0283	0,4984	0,2017	-0,0296	0,4972	0,2012	O(2 <sup>vii</sup> )
O(3)	0,1281	-0,2508	-0,3819	-0,1281	0,2492	0,3819	-0,1281	0,2508	0,3819	O(3 <sup>viii</sup> )
O(4)	0,1386	0,2514	-0,3797	-0,1386	-0,2486	0,3797	-0,1386	-0,2514	0,3797	O(4 <sup>viii</sup> )
O(5)	0,2390	0,0183	0,4363	-0,2390	0,5183	-0,4363	-0,2375	0,5170	-0,4371	O(6 <sup>vii</sup> )

grand concerne la paire Cl(1), Cl(2); ces deux atomes jouent des rôles différents dans le cristal, Cl(1) est lié à un seul cation, Cd(1), Cl(2) à deux cations, Ca et Cd(2) (Fig. 2).

Les polyèdres de coordination du Cd sont des octaèdres CdCl<sub>6</sub> formant des doubles chaînes infinies de direction [010] et de pseudopériodicité  $b/2$ . Les distances Cd-Cl observées dans les deux octaèdres indépendants présentent la particularité suivante: les trois distances Cd-Cl de 2,57, 2,60 et 2,70 Å rencontrées dans le premier [Cd(1)] sont retrouvées dans le second [Cd(2)] (Tableau 2a); elles correspondent aux liaisons qui sont les plus internes dans les doubles chaînes d'octaèdres (Fig. 2); les autres distances Cd-Cl, qui montrent des différences significatives d'un octaèdre à l'autre, correspondent aux liaisons qui sont les plus externes dans les doubles chaînes. Chaque polyèdre de coordination du Ca, CaClO<sub>6</sub>, est un prisme triangulaire avec une face pyramidée par un atome de Cl; les distances Ca-O sont peu dispersées (Tableau 2a). Tous les oxygènes des molécules d'eau sont liés aux atomes Ca. Les polyèdres du Ca sont placés en épi sur les doubles chaînes d'octaèdres, ce qui détermine à l'intérieur du cristal des chaînes mixtes infinies [010] (Fig. 3) isolées les unes des autres; la cohésion entre les chaînes est assurée par des liaisons hydrogène O-H...Cl et O-H...O de distances assez grandes

(Tableau 2b). C'est l'atome de chlore Cl(1) lié à un seul cation qui est impliqué dans le plus grand nombre de liaisons hydrogène.

L'édifice atomique de  $\varphi_4$  manifeste localement une pseudosymétrie monoclinique remarquable: tous les atomes du cristal, situés dans le voisinage immédiat de l'axe 0y, se correspondent deux à deux par un pseudo-axe, binaire hélicoïdal [010] passant par l'origine des coordonnées. L'hypothèse, d'un miroir  $m$  ou  $a$  dérivés de  $C2/m$ , comme élément de macle est à rejeter pour la raison suivante: si on considère le contenu des différentes mailles, la pseudo-correspondance, entre les paires atomiques proches de ces miroirs, est incomplète; elle existe pour les atomes Cd, Cl, O, mais elle est détruite pour les atomes Ca. Les correspondances atomiques locales (axe 2<sub>1</sub>) sont illustrées dans le Tableau 3 (repère  $a'' = a + b/4$ ,  $b'' = b$ ,  $c'' = c$ ;  $x'' = x$ ,  $y'' = y - 0,2500x$ ,  $z'' = z$ ; code des notations *cf.* Tableau 2). Les plus grands écarts à la symétrie binaire concernent les deux paires Cd(1), Cd(1<sup>viii</sup>) (0,032 Å) et Cl(3), Cl(4<sup>viii</sup>) (0,035 Å). La correspondance est de qualité supérieure à celle qui se manifeste dans la phase  $\varphi_3$  (axe 2, [010]; Leligny & Monier, 1983a,b); par ailleurs, la pseudosymétrie

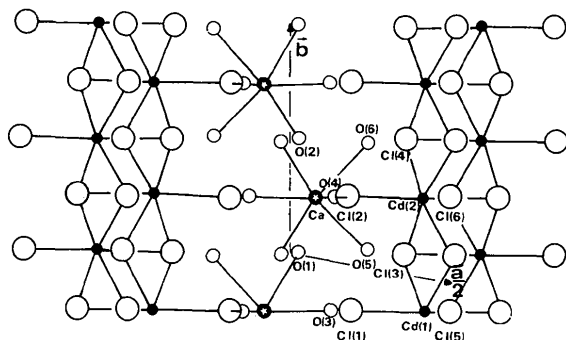
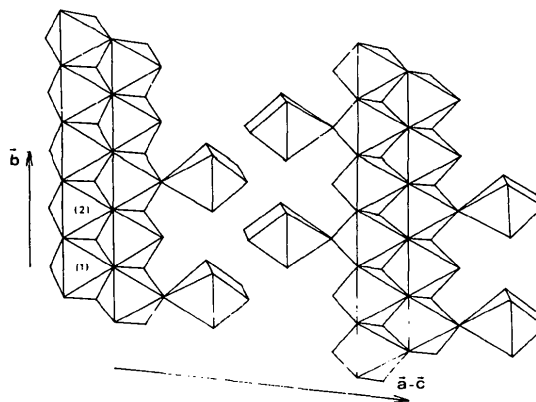


Fig. 2. Projection [001] de la structure.

Fig. 3. Arrangement des polyèdres de coordination du Ca (CaClO<sub>6</sub>) et des octaèdres CdCl<sub>6</sub> en chaînes mixtes isolées [010].

binaire (2<sub>1</sub>) intervient aussi bien localement qu'à travers tout l'édifice (avec une qualité moindre) pour tous les atomes Cd, Cl et O; elle est détruite pour les atomes Ca qui ne se trouvent pas dans le voisinage immédiat de l'axe O<sub>y</sub> de référence.

Ces propriétés pourraient expliquer l'existence d'une macule répétée au sein des cristaux de  $\varphi_4$ . L'anomalie, observée lors des affinements, peut s'interpréter dans le cadre de cette macule répétée (nombreux individus): en effet, les réflexions  $k = 2n + 1$ , et elles seules, sont affaiblies dans ce cas par rapport aux réflexions homologues qui proviendraient d'un cristal de référence constitué de deux individus ayant le même volume et le même taux de macule  $\alpha$  que le cristal étudié; le complément d'intensité est alors restitué sous la forme de traînées diffuses [100], qui sont effectivement observées sur les diagrammes; au sein du cristal, le désordre causé par la macule répétée correspond à un désordre des plans structuraux (100) du Ca. A partir des valeurs de  $\alpha$  et  $\alpha'$  (cf. *Partie expérimentale*) nous avons déterminé que les réflexions  $k = 2n + 1$

subissaient une diminution relative d'intensité de l'ordre de 20% par rapport aux réflexions homologues d'un cristal de référence.

#### Références

- BASSETT, H. & STRAIN, R. N. C. (1952). *J. Chem. Soc.* **2**, 1795–1806.  
 BRITTON, D. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 296–297.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 LELIGNY, H. (1987). Thèse Doctorat Etat, UFR Sciences, Univ. de Caen.  
 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. (1983a). *Acta Cryst.* **C39**, 947–952.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1983b). *Acta Cryst.* **B39**, 427–430.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1989). **B45**, 117–124

## Structure du Dodecachlorure de Pentacadmium et de Calcium 11,5-Hydraté, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Cd}_5\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]_{\infty} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Désordres Planaires (100) – Modulation [100]

PAR H. LELIGNY

*Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), URA-0993, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France*

ET J. C. MONIER

*Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux (LERMAT), URA-0994, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France*

(Reçu le 18 avril 1988, accepté le 4 novembre 1988)

#### Abstract

$\text{Cd}_5\text{CaCl}_{12} \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 1234,5$ ,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11,086$  (2),  $b = 7,6783$  (8),  $c = 9,3783$  (7) Å,  $\alpha = 89,96$  (1),  $\beta = 111,32$  (1),  $\gamma = 100,00$  (1)°,  $V = 730,6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_m(\text{flotation}) = 2,77$  (2),  $D_x = 2,81$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71069$  Å,  $\mu = 4,8$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 579$ ,  $T = 293$  K, final  $R = 0,053$  for 4772 measured independent reflections with  $I > 3\sigma(I)$ . The Cd coordination polyhedra are  $\text{CdCl}_6$  (4) and  $\text{CdCl}_4\text{O}_2$  (1) octahedra; the Ca coordination polyhedra are  $\text{CaO}_8$  rhombohedra (a polyhedron shape not previously reported in the literature). The structure consists of infinite octahedra of double  $\text{CdCl}_6$  chains packed along [010], connected by cross-bars of one  $\text{CdCl}_4\text{O}_2$  octahedron making up (001) layers linked by Ca

polyhedra via O–H...Cl and O–H...O hydrogen bonds. Inside the double chains, the Cd and Cl atoms show two-by-two correspondence by  $b/2$  pseudotranslation. The crystals display systematic [010] twins which are explained through the pseudosymmetry of the local atomic structure. Most crystals show diffuse scattering along [100]\* arising from structural Ca, Cd ( $\text{CdCl}_4\text{O}_2$ ) planar faults (100). Some crystals show satellite reflections resulting from periodic antiphase-ordered domains distributed along [100].

#### Introduction

Dans le système  $\text{CdCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ , exploré par Bassett & Strain (1952) à 298 K, nous avons isolé