

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

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 quatre phases CdCa<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O ( $\varphi_1$ ), Cd<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>·18H<sub>2</sub>O ( $\varphi_2$ ), Cd<sub>3</sub>CaCl<sub>8</sub>·8,5H<sub>2</sub>O ( $\varphi_3$ ), Cd<sub>2</sub>CaCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O ( $\varphi_4$ ) ont fait l'objet de publications (Leligny & Monier, 1978, 1982, 1983, 1989).

Nous proposons ici une étude de la phase Cd<sub>5</sub>CaCl<sub>12</sub>·11,5H<sub>2</sub>O ( $\varphi_5$ ), mentionnée dans la thèse de Leligny (1987). Elle est obtenue sur une zone assez étroite du diagramme en évaporant à la température ambiante ( $\approx 293$  K) des solutions aqueuses des deux sels introduits avec des rapports molaires [CaCl<sub>2</sub>]/[CdCl<sub>2</sub>] couvrant l'intervalle 0,41–0,68 (contigu à l'intervalle d'existence de la phase  $\varphi_4$ , Leligny & Monier, 1989). Tous les cristaux issus de ces solutions appartiennent à une phase cristalline unique et de composition définie Cd<sub>5</sub>CaCl<sub>12</sub>·11,5H<sub>2</sub>O, comme le montrent les dosages du Ca, Cd par absorption atomique, du Cl par AgNO<sub>3</sub>, de H<sub>2</sub>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  $hkl$ , comme celles de  $\varphi_4$  (Leligny & Monier, 1989), 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  $C2/m$  comme le montrent les résultats de l'enregistrement. (c) Les réflexions  $k=2n+1$ , de moyennes intensités pour  $l=2n+1$  et de faibles intensités pour  $l=2n$ , 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 de macles systématiques au sein des cristaux. L'ensemble des réflexions, issues de chaque individu de l'édifice maclé, implique pour les cristaux de  $\varphi_5$  la symétrie triclinique.

Contrairement à ceux de  $\varphi_4$ , les diagrammes de  $\varphi_5$  présentent une certaine diversité, qui est indépendante des conditions de croissance des cristaux. Cette diversité se manifeste exclusivement dans les plans  $(010)^*$  avec  $k=2n+1$ , les positions et les intensités des réflexions  $k=2n$  étant similaires à travers tous les diagrammes. Nous avons étudié plus particulièrement deux types de diagrammes; le premier fait intervenir, en plus des réflexions de Bragg précédentes, des traînées diffuses  $[100]^*$  assez marquées, de moyenne intensité pour  $l=2n+1$  et de faible intensité pour  $l=2n$  (Fig.

1). Le second fait intervenir des réflexions de Bragg de caractéristiques voisines des précédentes et des raies satellites (Fig. 2), localisées le long des rangées  $[100]^*$  ( $k=2n+1$ ), elles sont disposées par paires symétriquement par rapport aux réflexions de Bragg  $R$  ( $k=2n+1$ ) et seules les réflexions  $R$  de plus grandes intensités  $I'$  sont accompagnées de raies satellites d'intensités non négligeables  $i'$  et  $i''$ . Pour chaque paire de raies satellites,  $i' \approx i''$ , et, pour un individu donné de l'édifice maclé,  $I'/i$  [ $i = (i' + i'')/2$ ] est approximativement constant à travers les différentes réflexions. Les périodes de modulation, associées aux individus (1) et

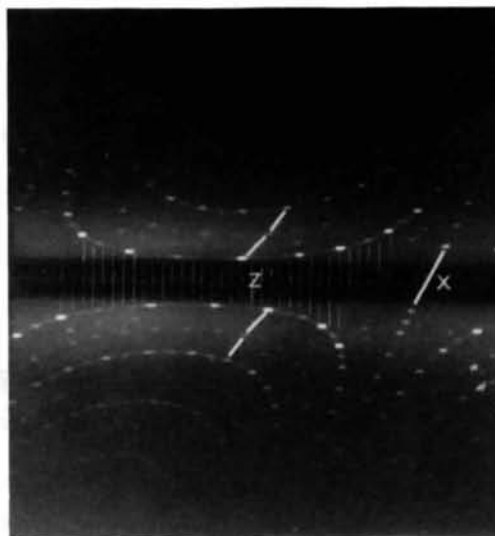


Fig. 1. Diagramme de Weissenberg  $h\bar{1}l$  (monochromateur, intégration, Cu  $K\alpha$ ) avec traînées de diffusion  $[100]^*$ , réalisé avec un cristal siège de désordres planaires (100).

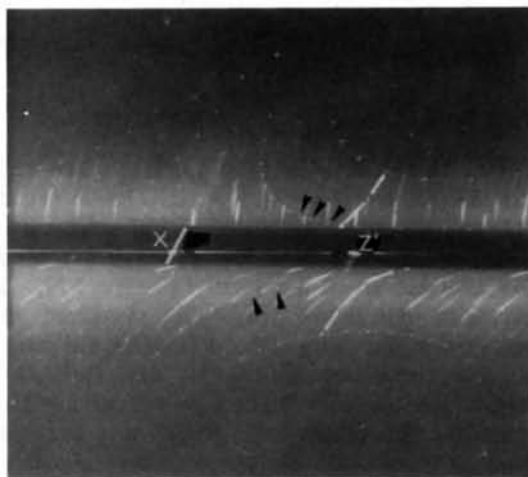


Fig. 2. Diagramme de Weissenberg  $hl$  (Cu  $K\alpha$ ) avec raies satellites (quelques unes sont montrées avec des flèches) réalisé avec un cristal comportant des domaines antiphase périodiques.

(2) de plus grand et de plus petit volume dans l'édifice maclé, sont différentes:  $\lambda(2) \simeq 2\lambda(1)$  avec  $\lambda(1) \simeq 6a$ .

Les cristaux de  $\varphi_5$  sont allongés selon [010] et sont limités latéralement par les pinacoïdes {100}, {001} et {10 $\bar{1}$ }; les faces en bout, mal formées, n'ont pu être identifiées. Les cristaux seraient le siège soit de macles simples (deux individus) soit de macles répétées (nombreux individus) comme le montre l'aspect des diagrammes.

### Partie expérimentale

Diffraction CAD-4 Nonius, radiation Mo  $K\bar{\alpha}$  isolée par un monochromateur à lame de graphite. Cristal correspondant au premier type de diagramme, issu de la partie médiane des solutions ( $[\text{CaCl}_2]/[\text{CdCl}_2] \simeq 0,55$ ) et ayant subi une croissance lente, dimensions  $0,17 \times 0,17 \times 0,80$  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 individus de l'édifice maclé pour déterminer le taux de maclé et mise en évidence de raies de surstructure intercalées entre les réflexions intenses  $k = 2n$ , impliquant pour le cristal réel une périodicité selon [100] égale à  $2a$ ; les intensités de ces raies de surstructure (72 mesurées) possèdent en moyenne des valeurs très faibles ( $\simeq 400$ ), seulement deux raies avec intensités  $\simeq 3000$ , alors que la réflexion  $k = 2n$  la plus intense vaut  $10^6$ . Puis enregistrement (demi espace, repère  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ) des réflexions  $k = 2n$  et des réflexions  $k = 2n + 1$  les plus intenses. Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions ( $10 < \theta < 27^\circ$ ). 4772 réflexions indépendantes mesurées avec  $I > 3\sigma(I)$ , corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Trois réflexions de référence; pas de variation d'intensité significative au cours du temps selon mesures toutes les 2000 s.  $2 \leq \theta \leq 37^\circ$ ,  $-21 \leq h \leq 21$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $0 \leq l \leq 17$ , amplitude de balayage  $(1 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$ , ouverture compteur  $(1,10 + \text{tg}\theta)$  mm, scan  $(\omega - 4\theta/3)$ , ordinateur: IBM 30-90.

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

On observe une corrélation (Fig. 3) 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  $(010)_0^*$ . La dispersion observée pour les rapports  $I_1/I_2$  est causée essentiellement par la présence de raies de surstructure  $k = 2n + 1$  qui existent également.

Par ailleurs, l'existence de traînées diffuses [100]\* limite la précision des intensités  $I_1$  et  $I_2$ . Comme l'a montré (Britton, 1972), ce sont les plus grandes valeurs de  $I_1/I_2$  qui conduisent à une estimation correcte du taux de maclé, s'il existe un nombre suffisant de paires de réflexions qui ne résultent pas d'un effet de superposition. Cela suppose que les intensités de

certaines raies de surstructure ( $k = 2n + 1$ ), issues de chaque individu monocristallin, soient nulles ou proches de zéro. Dans ces conditions, on peut attribuer au taux de maclé de ce cristal la valeur  $\alpha \simeq 0,14 \pm 0,04$  et  $I_{1 \text{ cor}}$  des réflexions  $k = 2n + 1$  enregistrées est égal à  $I_{1 \text{ obs}}/1 - \alpha$ , puisque les raies de surstructure  $k = 2n + 1$  de l'individu de plus petit volume (qui se superposent aux réflexions  $k = 2n + 1$  de l'individu de plus grand volume) ont des intensités négligeables. Les réflexions intenses  $k = 2n$  résultent d'un effet de superposition rigoureuse des réflexions homologues provenant des deux individus. Les intensités  $J_1$  et  $J_2$  observés, associées à chaque paire de réflexions  $k = 2n$  en correspondance par le plan  $(010)_0^*$ , ne présentent pas dans leur ensemble de différences significatives; elles n'ont donc pas été corrigées. Les réflexions  $k = 2n + 1$  sont par suite les seules à traduire la symétrie triclinique des cristaux.

### Affinements

Nous avons d'abord déterminé la structure moyenne (Fig. 4a) de la phase  $\varphi_5$  dans le cadre de la symétrie  $C2/m$  en utilisant les seules réflexions intenses  $k = 2n$ ; les sites Ca et Cd extérieurs aux doubles chaînes d'octaèdres  $\text{CdCl}_6$  sont occupés à 50%. Dans l'édifice réel (repère  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ), les quatre arrangements suivants sont *a priori* possibles pour ces deux cations: (1) Cd, Ca en  $0,0,0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; (2) Cd, Ca en  $0, \frac{1}{2}, 0, 0, 0, \frac{1}{2}$ ; (3) Cd, Ca en  $0,0,0, 0, 0, \frac{1}{2}$ ; et (4) Cd, Ca en  $0, \frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  si les

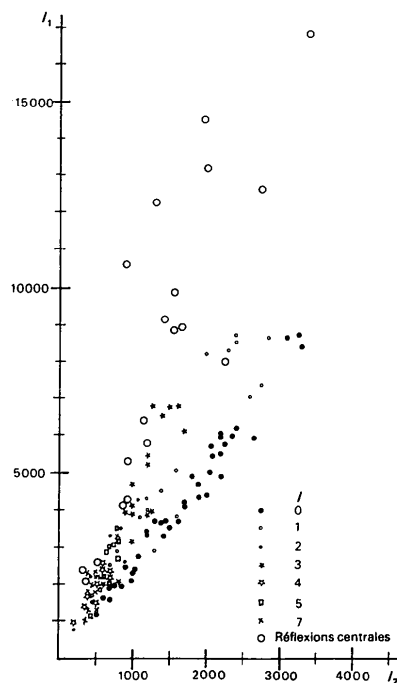


Fig. 3. Corrélation entre les intensités  $I_1$  et  $I_2$  attachées aux paires de réflexions  $k = 2n + 1$  en correspondance par l'élément de maclé.

sites Cd (et Ca) sont deux à deux pseudo-équivalents par la translation  $\mathbf{b}/2$ . Ces deux cations peuvent donc, *a priori*, réaliser au sein du cristal quatre configurations planaires (100) notées respectivement (1), (2), (3) et (4). C'est la première configuration (représentée en Fig. 4b) qui apparaît la plus probable dans ce cristal comme le montre la comparaison des intensités observées  $I_1$  (corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation) et des intensités calculées, relatives aux réflexions  $k = 2n + 1$  issues de l'individu de plus grand volume dans l'édifice maclé.

Ce modèle de structure triclinique est d'abord affiné (repère  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}; P\bar{1}$ ) par synthèses de Fourier différence en adoptant une seule constants d'échelle. Les premiers affinements révèlent les caractéristiques suivantes: non seulement les sites Cd et Ca de positions 0,0,0 et 0,½,½ considérés initialement sont occupés (avec des probabilités voisines  $1-p$  avec  $p < \frac{1}{2}$ ) mais également les sites pseudo-équivalents ( $\mathbf{b}/2$ ) avec les probabilités voisines complémentaires  $p$ . Sur les deux sites Ca pseudo-équivalents, on observe un étalement important de la densité électronique (dans la direction perpendiculaire à  $\mathbf{b}$ ), chaque distribution étant résolue, sur une synthèse de Fourier ponctualisée, en deux pics distincts équivalents. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont fortement dédoublés. Nous avons alors réalisé des affinements isotropes par moindres carrés des positions atomiques et des taux d'occupation (sans leur appliquer de contraintes et à  $B$  fixés) des sites Cd (extérieurs aux chaînes d'octaédres CdCl<sub>6</sub>), Ca et O, en tenant compte des dédoublés précédents. Dans les doubles chaînes d'octaédres CdCl<sub>6</sub>, les positions atomiques des deux groupes d'atomes, pseudo-équivalents par la translation  $\mathbf{b}/2$ , ont été affinés alternativement pour atténuer l'effet des corrélations.

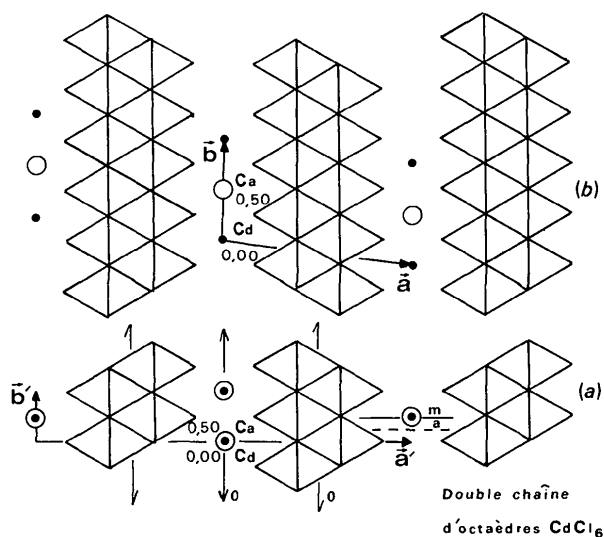


Fig. 4. (a) Edifice moyen de symétrie  $C2/m$ . (b) Edifice réel de symétrie  $P\bar{1}$ . Les molécules d'eau ne sont pas représentées.

En fin d'affinement (agitation thermique isotrope pour les atomes O, anisotrope pour les autres atomes) nous avons introduit un schéma de pondération en  $\sin\theta/\lambda$  ( $s$ ), établi à partir du programme *NANOVA* de Hamilton (non publié),  $w = (-23,4s + 14,5)^{-2}$  pour  $s \leq 0,36$ ,  $w = (-17,9s + 12,5)^{-2}$  pour  $0,36 < s \leq 0,45$  et  $w = 0,05$  pour  $s > 0,45$ , facteurs de diffusion (Cromer & Waber, 1965), dispersion anormale de Cd, Ca et Cl (Cromer, 1965). Malgré sa lenteur, la convergence des paramètres atomiques est assurée; les facteurs d'accord ont pour valeurs finales  $R = 0,053$ ,  $wR = 0,059$  ( $S = 1,02$ ) pour l'ensemble des réflexions (4772),  $R' = 0,089$  pour les 1113 réflexions  $k = 2n + 1$ ,  $\Delta/\sigma_{\max} = 0,30$ .

Quelques pics résiduels sont au niveau des sites Cd des doubles chaînes octaédres. Le plus important correspond à une densité électronique de l'ordre de  $4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , le double de celle qui est habituellement observée en fin d'affinement dans ce type de composé.

Pour certains atomes Cd, Ca et Cl, on observe des déplacements quadratiques moyens assez élevés suivant l'un des axes de leurs ellipsoïdes de vibration thermique; des essais de dédoublés et d'affinements tentés pour ces atomes, dans le cadre de la maille  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  et du groupe  $P\bar{1}$ , conduisent à des valeurs plus élevées des facteurs  $R$  et  $wR$ .

## Discussion

### Aspects structuraux et maclé [010]

Les coordonnées atomiques et  $B$  équivalents, et les principales distances interatomiques sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2.\*

Sur la Fig. 5 est représentée, dans le cadre de la maille  $2\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , une projection [001] de la structure se rapportant à la configuration planaire (100) la plus probable pour Cd(3) et Ca. L'entourage réel et immédiat du Ca en oxygènes a été reconstitué dans la maille  $2\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  à partir des dédoublés atomiques observés dans la maille  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , en éliminant les positions qui conduisaient, dans le polyèdre, à des distances O—O inférieures à 2,70 Å. Ces dédoublés atomiques sont provoqués par l'action des centres de symétrie de  $P\bar{1}$  sur les positions atomiques réelles du cristal (de maille  $2\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ). L'arrangement atomique vrai pourrait manifester la symétrie  $P\bar{1}$ , mais les centres de symétrie auraient des positions du type  $\frac{1}{4}0,0$  (Fig. 5) et deux doubles chaînes d'octaédres CdCl<sub>6</sub> voisines seraient alors indépendantes. L'écart à la symétrie  $\bar{1}$  ( $\bar{1}$  en 0,0,0) n'a pu être précisé pour ces groupements atomiques.

\* 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 51456: 29 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 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.  $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$ .

Taux d'occupation	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$	
Cd(1)	1	0,41221 (6)	-0,14516 (7)	0,12833 (8)	2,05
Cd(2)	1	0,41105 (6)	0,35110 (7)	0,12766 (8)	2,00
Cd(3)	0,852 (2)	0	0	0	2,6
Cd(3)	0,148 (2)	0	0,5	0	2,7
Ca	0,76 (1,2)	0,0249 (6)	0,5056 (9)	0,4966 (9)	2,8
Ca	0,22 (1,4)	0,028 (3)	0,005 (5)	0,508 (6)	4,0
Cl(1)	1	0,1717 (2)	-0,2065 (3)	0,1016 (4)	3,7
Cl(2)	1	0,1707 (2)	0,2923 (3)	0,1007 (4)	3,5
Cl(3)	1	0,3559 (2)	0,0894 (2)	-0,0917 (2)	1,9
Cl(4)	1	0,3546 (2)	0,5884 (2)	-0,0936 (2)	1,9
Cl(5)	1	0,5104 (3)	-0,1227 (3)	-0,3237 (3)	2,5
Cl(6)	1	0,5140 (3)	0,3789 (3)	-0,3194 (3)	2,6
O(1)*	1	0,009 (1)	-0,003 (2)	-0,258 (2)	3,3
O(2)	1	0,016 (3)	0,539 (4)	-0,238 (4)	6,1
O(3)	1	0,159 (4)	-0,220 (5)	-0,399 (5)	7,6
O(4)	1	0,130 (2)	0,288 (3)	-0,361 (3)	5,0
O(5)	1	0,237 (2)	0,080 (3)	0,462 (3)	4,8
O(6)	0,82 (3)	0,238 (4)	0,528 (5)	0,456 (4)	6,0
O(7)*	1	-0,021 (2)	-0,012 (2)	0,229 (2)	3,5
O(8)	1	-0,018 (2)	0,521 (3)	0,235 (3)	5,2
O(9)	1	-0,156 (2)	-0,297 (3)	0,386 (2)	4,3
O(10)	1	-0,139 (2)	0,219 (2)	0,365 (2)	3,5
O(11)	1	-0,238 (3)	-0,034 (4)	-0,460 (3)	5,8
O(12)	0,69 (3)	-0,229 (4)	0,412 (6)	-0,450 (5)	6,2

\* L'autre possibilité:

	x	y	z
O(1)	0,021	0,012	-0,229
O(7)	-0,009	0,003	0,258

ne peut être exclue.

Pour les paires atomiques Cd-Cd, Cl-Cl des doubles chaînes d'octaédres  $\text{CdCl}_6$ , les écarts à la périodicité  $b/2$  sont petits mais néanmoins significatifs (Tableau 1); la pseudo-périodicité  $b/2$  est franchement rompue pour les oxygènes des molécules d'eau.

Les polyèdres de coordination du Cd sont des octaédres  $\text{CdCl}_6$  et  $\text{CdCl}_4\text{O}_2$ ; les premiers forment des doubles chaînes infinies [010] de pseudo-périodicité  $b/2$ ; on observe une similitude remarquable des distances Cd-Cl à travers les polyèdres de Cd(1) et Cd(2) (Tableau 2). L'interposition des atomes Cd(3) sur la moitié des sites octaédriques ( $\text{CdCl}_4\text{O}_2$ ) extérieurs aux doubles chaînes (Fig. 6) détermine au sein du cristal des couches (001). Les polyèdres de coordination du Ca ( $\text{CaO}_8$ ) sont intercalés entre ces couches et isolés du

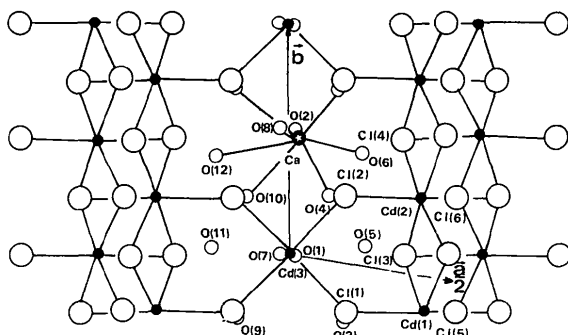


Fig. 5. Projection [001] de la structure vraie (maille 2a, b, c).

Tableau 2. Distances (Å) Cd-Cl, Cd-O et Ca-O observées dans les polyèdres de coordination du Cd et du Ca

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Les nombres isolés représentent les sommes des forces de valence (en u.v.)  $\sum_v$  calculées à l'intérieur des polyèdres avec  $s_{\text{Cd-Cl}} = (1,95/R)^{3,62}$ ,  $s_{\text{Cd-O}} = (1,78/R)^{4,42}$ ,  $s_{\text{Ca-O}} = (1,90/R)^{5,31}$  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). (1) Cd(3) en 0, 0, 0; (2) Cd(3) en 0,  $\frac{1}{2}$ , 0; (3) Ca en 0,025, 0,506, 0,497; (4) Ca en -0,025, 0,494, 0,503; (5) Ca en 0,028, 0,005, 0,508; (6) Ca en -0,028, -0,005, 0,492.

Cd(1)-Cl(1)	2,544 (2)	Cd(2)-Cl(2)	2,541 (2)	
Cd(1)-Cl(6)	2,558 (2)	Cd(2)-Cl(6)	2,558 (2)	
Cd(1)-Cl(5)	2,564 (2)	Cd(2)-Cl(5)	2,564 (2)	
Cd(1)-Cl(3)	2,677 (2)	Cd(2)-Cl(4)	2,693 (2)	
Cd(1)-Cl(3)	2,709 (2)	Cd(2)-Cl(3)	2,703 (2)	
Cd(1)-Cl(4 <sup>III</sup> )	2,740 (2)	Cd(2)-Cl(4)	2,732 (2)	
	2,04		2,04	
Cd(3)-Cl(2)	2,596 (2) × 2	Cd(3)-Cl(2)	2,601 × 2	
Cd(3)-Cl(1)	2,602 (2) × 2	Cd(3)-Cl(1 <sup>II</sup> )	2,608 × 2	
Cd(3)-O(7)	2,24 (2)	Cd(3)-O(8)	2,29	
Cd(3)-O(1)	2,45 (2)	Cd(3)-O(2)	2,32	
	(1)		(2)	
	2,02		2,04	
Ca-O(8)	2,32 (3)	Ca-O(1 <sup>II</sup> )	2,28	2,23
Ca-O(4 <sup>II</sup> )	2,34 (3)	Ca-O(4 <sup>II</sup> )	2,38	2,63
Ca-O(3 <sup>II</sup> )	2,34 (4)	Ca-O(3 <sup>II</sup> )	2,41	2,78
Ca-O(6)	2,50 (5)	Ca-O(7)	2,47	2,50
Ca-O(2 <sup>II</sup> )	2,54 (4)	Ca-O(5)	2,48	3,01
Ca-O(10)	2,58 (2)	Ca-O(10)	2,68	2,36
Ca-O(9 <sup>II</sup> )	2,63 (4)	Ca-O(9)	2,74	2,43
Ca-O(12 <sup>II</sup> )	3,00 (5)	Ca-O(11 <sup>II</sup> )	3,03	2,50
	(3)	(4)	(5)	(6)
	1,92	1,93	1,84	1,88

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)  $\bar{x}, 1-y, \bar{z}$ ; (x)  $x, y-1, z$ ; (xi)  $x-1, y, z$ ; (xii)  $\bar{x}, \bar{y}, -(1+z)$ .

reste de la structure. Ils ont la forme de rhomboédres; les distances Ca-O sont très dispersées (Tableau 2) et le Ca écarté de 0,28 Å (selon [100]) du centre de son polyèdre. Cet effet pourrait être lié à la dissymétrie du réseau de liaisons hydrogène qui s'établit entre les

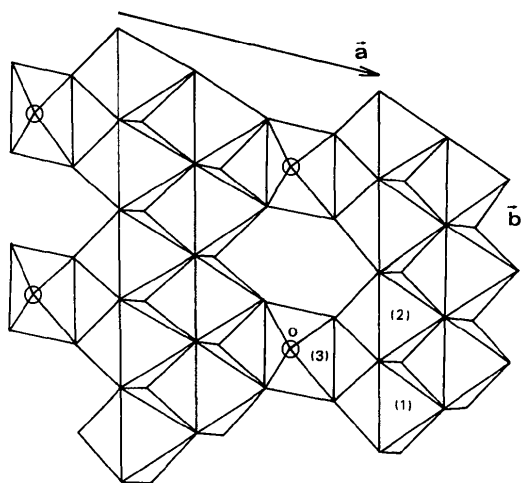


Fig. 6. Arrangement des octaédres  $\text{CdCl}_6$  et  $\text{CdCl}_4\text{O}_2$  en couches (001).

molécules d'eau et les atomes de Cl de deux chaînes voisines, indépendantes dans le cristal réel; par ailleurs, le Ca réalise, avec certains oxygènes, des liaisons plus intenses dans cette configuration que dans la configuration symétrique (Ca au centre de son polyèdre).

Lorsque Cd(3) et Ca réalisent la séquence planaire (1), les molécules d'eau associées à O(5) et O(11) (Fig. 5) sont libres; s'ils réalisent la séquence (2), ce sont les molécules d'eau associées à O(6) et O(12) qui sont libres; s'ils réalisent la séquence (3), plausible du point de vue structural (chaînes infinies [001] . . . d'octaèdres CdCl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> et de rhomboèdres CaO<sub>8</sub> joints par des sommets oxygène) les sites O(6) et O(12) pourraient être vacants et les sites O(2), O(8) occupés par des oxygènes de molécules d'eau libres, ce qui expliquerait les valeurs < 1 des taux d'occupation relatifs à O(6) et O(12) (Tableau 1) et le degré d'hydratation moyen des cristaux (11,5H<sub>2</sub>O).

La cohésion entre les couches d'octaèdres (001) est assurée par des liaisons hydrogène O—H...Cl où les distances Cl—O sont assez grandes et des liaisons O—H...O où les distances O—O présentent les valeurs moyennes habituelles (Tableau 3).

L'édifice atomique de  $\varphi_3$  manifeste localement une pseudo-symétrie monoclinique remarquable: tous les atomes Cd, Cl et O du cristal, situés dans le voisinage immédiat de l'axe 0y, se correspondent deux à deux par un pseudo-axe binaire [010] passant par l'origine des coordonnées. Cette correspondance est illustrée dans le Tableau 4 [repère  $\mathbf{a}'' = \mathbf{a} + (\mathbf{b}/4)$ ,  $\mathbf{b}'' = \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}'' = \mathbf{c}$ ;  $x'' = x$ ,  $y'' = y - 0,2500x$ ,  $z'' = z$ ; code des notations: cf. Tableau 2]. Les plus grands écarts à la symétrie binaire concernent les deux paires O(1), O(7) (0,25 Å) et Cl(5)—C(6<sup>viii</sup>) (0,045 Å).

L'atome de Ca occuperait alors, dans le plan de composition originel [probablement le plan (100) dans la mesure où les faces (100) du cristal sont les plus développées] la position particulière  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  (dans les mailles voisines le Ca est écarté de cette position). La pseudosymétrie binaire locale de l'arrangement atomique explique bien que les cristaux soient le siège de macles systématiques.

#### Désordres planaires (100)

Les deux sites Cd(3) pseudo-équivalents et les deux sites Ca pseudo-équivalents par la translation  $\mathbf{b}/2$  sont occupés (Tableau 1) en accord avec l'existence de désordres planaires (100) dans le cristal (traînées diffusées [100]\*).

L'examen des taux d'occupation de ces sites permet de tirer les conclusions suivantes: à l'extérieur des chaînes d'octaèdres, il existe globalement un atome de Cd pour un atome de Ca (Tableau 1) en accord avec la formule chimique proposée pour les cristaux de  $\varphi_3$ . Etant donné que le taux d'occupation du site Cd(3) de position 0,0,0 est significativement plus élevé que le

Tableau 3. Distances (Å) Cl—O et O—O compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Cl(2 <sup>iv</sup> )—O(2)	3,24 (4)	O(1)—O(11)	2,67 (3)
Cl(1 <sup>iv</sup> )—O(8)	3,28 (3)	O(1)—O(4 <sup>iv</sup> )	2,76 (3)
Cl(4 <sup>iv</sup> )—O(10)	3,34 (2)	O(3)—O(5 <sup>iv</sup> )	2,80 (5)
Cl(4 <sup>iv</sup> )—O(9)	3,36 (2)	O(5)—O(7)	2,86 (2)
Cl(4)—O(4)	3,36 (2)	O(10)—O(11 <sup>iv</sup> )	2,86 (4)
Cl(3 <sup>iv</sup> )—O(10)	3,39 (2)	O(7)—O(10)	2,92 (3)
Cl(5 <sup>iv</sup> )—O(11)	3,39 (3)	O(9)—O(11 <sup>iv</sup> )	2,93 (4)
Cl(3 <sup>iv</sup> )—O(7)	3,40 (2)	O(4)—O(5 <sup>iv</sup> )	2,97 (4)
Cl(6 <sup>iv</sup> )—O(6)	3,40 (4)		
Cl(6 <sup>iv</sup> )—O(6)	3,41 (4)		
Cl(3)—O(4)	3,42 (2)		
Cl(4 <sup>iv</sup> )—O(8)	3,42 (2)		
Cl(4 <sup>iv</sup> )—O(3)	3,42 (4)	Cl(5 <sup>v</sup> )—O(5)	3,46 (3)
Cl(1 <sup>iv</sup> )—O(2)	3,43 (3)	Cl(5 <sup>iv</sup> )—O(12)	3,46 (4)
Cl(2 <sup>iv</sup> )—O(8)	3,44 (2)	Cl(6 <sup>iv</sup> )—O(12)	3,46 (6)
Cl(3 <sup>iv</sup> )—O(9)	3,44 (2)	Cl(2)—O(8)	3,50 (3)
Cl(4)—O(2)	3,44 (3)	Cl(3)—O(3)	3,51 (3)
Cl(5 <sup>iv</sup> )—O(11)	3,44 (3)	Cl(1 <sup>iv</sup> )—O(12)	3,52 (5)
Cl(6 <sup>iv</sup> )—O(5)	3,45 (2)	Cl(3)—O(1)	3,53 (1)

taux d'occupation du site Ca de position 0,025, 0,50, 0,50 et qu'un effet inverse intervient sur les sites pseudo-équivalents, les deux cations Cd(3) et Ca réalisent au sein de ce cristal *a priori* les quatre configurations planaires (100) définies précédemment (cf. Affinements), (1), (2), (3), (4) avec les probabilités respectives  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ . On obtient alors:  $\langle \gamma - \delta \rangle = 0,62$  et  $\langle \varepsilon - \zeta \rangle = 0,08$ ; avec  $\gamma + \delta + \varepsilon + \zeta = 1$ ; dans le cas général, ces probabilités ne peuvent être déterminées de façon univoque. Cependant, on peut considérer les deux combinaisons particulières (1), (2), (3) et (1), (3), (4) compatibles avec les conditions  $\gamma > \delta$  et  $\varepsilon > \zeta$  et calculer dans ces deux cas l'intensité diffusée  $I_d$  le long des rangées [100]\*. Nous nous plaçons dans l'approximation où les Ca ont des positions idéalisées et où les différentes configurations planaires (100) Cd(3), Ca laissent invariantes les positions des autres atomes. Nous supposons également que ces séquences planaires sont réparties au hasard le long de [100] {l'intensité diffusée (Fig. 1) est peu modulée suivant [100]\*}.

Dans ces conditions  $\varphi_o = \langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2$  représente la contribution principale à  $I_d$ ,  $F$  désignant le facteur de structure associé à une configuration planaire.

Pour la combinaison (1), (2), (3) on obtient:

$$\varphi_o = 4 [\delta(1-\delta)f_{Cd}^2 + \gamma(1-\gamma)f_{Ca}^2 - 2(-1)^k \gamma \delta f_{Cd} f_{Ca}]$$

si  $k = 2n + 1$

$$\varphi_o = 0 \text{ si } k = 2n,$$

et pour la combinaison (1), (3), (4):

$$\varphi_o = 4 \{ [\gamma(1-\gamma) + \varepsilon(1-\varepsilon) - 2\gamma\varepsilon] f_{Cd}^2 + \varepsilon(1-\varepsilon) f_{Ca}^2 + 2(-1)^k [\varepsilon(1-\varepsilon) - \gamma\varepsilon] f_{Cd} f_{Ca} \}$$

si  $k = 2n + 1$ ;  $\varphi_o = 0$  si  $k = 2n$  ( $f_{Cd}$  et  $f_{Ca}$  sont les facteurs de diffusions de Cd et Ca).

Seule la combinaison (1), (2), (3) donne un résultat en accord avec l'observation; en effet le rapport calculé  $D = \varphi_{o,l=2n+1} / \varphi_{o,l=2n}$  est supérieur à 1 quelque soit la

Tableau 4. Mise en évidence de la pseudosymétrie locale monoclinique dans  $\text{Cd}_5\text{CaCl}_{12} \cdot 11,5\text{H}_2\text{O} (\varphi_5)$

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.

	(1)			(2)			(3)			
	$x_1''$	$y_1''$	$z_1''$	$x_2''$	$y_2''$	$z_2''$	$x_3''$	$y_3''$	$z_3''$	
Cd(1)	0,4122	-0,2482	0,1283	-0,4122	-0,2482	-0,1283	-0,4110	-0,2483	-0,1277	Cd(2 <sup>III</sup> )
Cl(1)	0,1717	-0,2494	0,1016	-0,1717	-0,2494	-0,1016	-0,1707	-0,2496	-0,1007	Cl(2 <sup>III</sup> )
Cl(3)	0,3559	0,0004	-0,0917	-0,3559	0,0004	0,0917	-0,3559	-0,0004	0,0917	Cl(3 <sup>III</sup> )
Cl(4)	0,3546	0,4997	-0,0936	-0,3546	0,4997	0,0936	-0,3546	0,5003	0,0936	Cl(4 <sup>III</sup> )
Cl(5)	0,5104	-0,2503	-0,3237	-0,5104	-0,2503	0,3237	-0,5140	-0,2504	0,3194	Cl(6 <sup>III</sup> )
O(1)	0,009	-0,005	-0,258	-0,009	-0,005	0,258	-0,021	-0,007	0,229	O(7)
O(2)	0,016	0,535	-0,238	-0,016	0,535	0,238	-0,018	0,525	0,235	O(8)
O(3)	0,159	-0,260	-0,399	-0,159	-0,260	0,399	-0,156	-0,258	0,386	O(9)
O(4)	0,130	0,255	-0,361	-0,130	0,255	0,361	-0,139	0,254	0,365	O(10)
O(5)	0,237	0,021	0,462	-0,237	0,021	-0,462	-0,238	0,025	-0,460	O(11)
O(6)	0,238	0,468	0,456	-0,238	0,468	-0,456	-0,229	0,469	-0,450	O(12)

valeur de  $\sin\theta/\lambda$  [la combinaison (1), (3), (4) conduit à  $D < 1$  quel que soit  $\sin\theta/\lambda$ ].

Cependant, il n'est pas possible de distinguer la combinaison (1), (2), (3) d'une combinaison voisine (1), (2), (3), (4) où la configuration (4) aurait une probabilité faible à très faible comparée à celles des autres configurations; en effet,  $I_d$  ne peut être mesurée avec la précision suffisante pour  $l = 2n$ . Enfin, le fait que l'une des configurations (1) soit plus probable que les autres et favorisée au sein du cristal rend compte de l'existence des réflexions  $k = 2n + 1$ .

Modulation [100]

Pour expliquer l'origine des raies satellites, décrites précédemment (cf. Introduction), nous supposons qu'il existe au sein du cristal (il est distinct du cristal choisi pour établir la structure de la phase  $\varphi_5$ ) deux types de domaines se répétant périodiquement dans la direction [100].

A l'intérieur de chaque domaine, le Cd et le Ca, extérieurs aux doubles chaînes d'octaèdres  $\text{CdCl}_6$ , réaliseraient la même configuration planaire (100), soit la configuration (1), soit la configuration (2) (Fig. 7). La modulation [100] qui en résulte peut être décrite comme une modulation transversale d'amplitude  $\Delta = \frac{1}{4}$  (en fraction de maille) associée aux déplacements relatifs (selon [010]) des différentes mailles. En appliquant la méthode proposée par Böhm (1975) pour ce type de modulation, nous avons calculé les intensités théo-

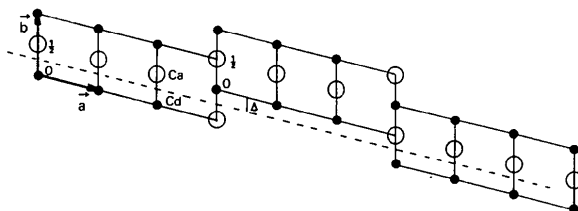


Fig. 7. Modulation de type rectangulaire symétrique d'amplitude  $\Delta$  et de période  $\lambda = 6a$ . Les positions des atomes de Ca sont idéalisées. Les doubles chaînes d'octaèdres  $\text{CdCl}_6$  et les molécules d'eau ne sont pas représentées.

riques  $I$  et  $i$  des réflexions de Bragg  $k = 2n + 1$  et des raies satellites ( $\lambda_{\text{mod}} <$  longueur de cohérence des RX) dans les trois cas suivants: modulations symétriques,  $M = 6$  et  $M = 12$  ( $\lambda = Ma$ ) étendues à tout le cristal;  $I = |F|^2 \cos^2(k\pi/2)$ ,  $i = |F|^2 (4/M^2) [\sin^2(\pi n/2) / \sin^2(\pi n/M)] \sin^2(k\pi/2)$ ,  $F = f_{\text{Cd}} + f_{\text{Ca}} e^{i\pi(k+l)}$ , où  $n$  est l'ordre des raies satellites; modulation non symétrique,  $M = 6$ , étendue à tout le cristal où le premier type de domaines possède selon [100] une largeur  $4a$  et le second type une largeur  $2a$ ;  $I = |F|^2 [1 - \frac{2}{3} \sin^2(k\pi/2)]$ ,  $i = \frac{1}{3} |F|^2 [\sin^2(2\pi n/3) / \sin^2(\pi n/6)] \sin^2(k\pi/2)$ .

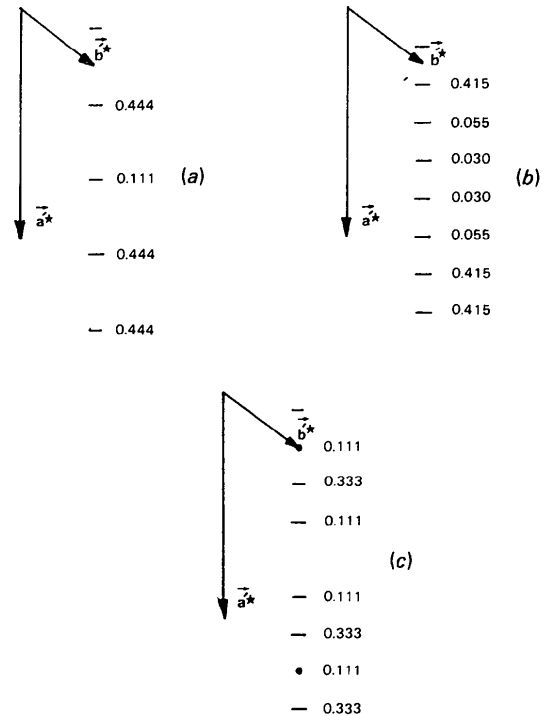


Fig. 8. Diagrammes de diffraction théoriques  $hk0$  correspondant aux trois cas suivants de modulation: (a) symétrique,  $M = 6$  ( $\lambda = Ma$ ); (b) symétrique,  $M = 12$ ; (c) non symétrique,  $M = 6$  (voir texte). Les nombres indiqués en face des raies satellites (—) et des réflexions de Bragg (•) représentent respectivement les valeurs calculées de  $i/|F|^2$  et  $I/|F|^2$ .

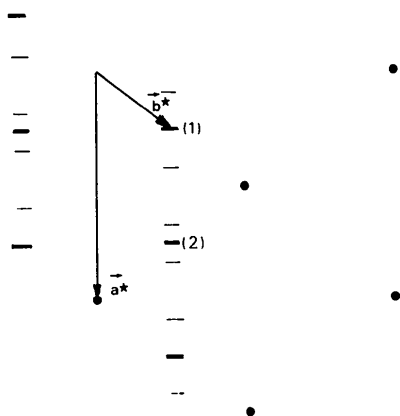


Fig. 9. Disposition relative des raies satellites et des réflexions de Bragg obtenues sur un cliché de précession  $hk0$ . Les réflexions (1) et leurs satellites proviennent de l'individu de plus grand volume dans l'édifice maclé, les réflexions (2) et leurs satellites de l'individu de plus petit volume. • réflexions intenses de symétrie monoclinique presque parfaite.

Les diagrammes de diffraction théoriques et observés  $hk0$  sont comparés sur les Figs. 8 et 9. Dans les deux premiers cas, les réflexions de Bragg  $k = 2n + 1$  sont éteintes et seules les raies satellites d'ordre impair sont allumées. Dans le troisième cas, les intensités des réflexions  $k = 2n + 1$  ne sont pas nulles et il existe des raies satellites d'ordres pair et impair;  $i = 0$  pour  $k = 2n$  quelque soit le type de modulation.

Pour rendre compte de l'aspect des diagrammes (Fig. 2), qui comportent à la fois des réflexions de Bragg  $k = 2n + 1$  et des raies satellites d'ordre impair, nous formulons l'hypothèse suivante: le cristal serait constitué de zones différentes, des zones  $D$  où interviendrait une modulation symétrique du type précédent

et des zones  $D'$  sans modulation où Cd(3) et Ca réaliseraient de façon préférentielle la configuration planaire (1), la configuration (2) ayant une probabilité faible (cette supposition est compatible avec le fait que les réflexions  $k = 2n + 1$  sont plus intenses pour  $l = 2n + 1$  que pour  $l = 2n$ , Fig. 2). Soient  $N$  et  $N'$  le nombre de zones  $D$  et  $D'$  et  $I'$  l'intensité des réflexions de Bragg  $k = 2n + 1$  issues des zones  $D'$ ; en supposant que ces zones possèdent en moyenne le même volume, on trouve que le rapport  $I'/i_{n=1} \simeq (N'/N)(M^2/4)\sin^2(\pi/M)$  est constant, en accord avec l'observation. A partir de la valeur mesurée de  $I'/i_{n=1}$  qui est égale à  $4,2 \pm 0,1$  (elle se rapporte à l'individu de plus grand volume dans l'édifice maclé), on déduit que la plus grande partie du cristal pourrait contenir environ deux fois plus de zones  $D'$  que de zones  $D$ . La relation qui apparaît entre  $\lambda(2)$  et  $\lambda(1)$  [ $\lambda(2) \simeq 2\lambda(1)$ ] ne peut être expliquée à partir de ce modèle.

L'existence de domaines antiphase périodiques et de domaines maclés dans les cristaux de  $\varphi_3$  s'accorde bien avec les conditions énoncées par Wondratschek & Jeitschko (1976): le groupe spatial  $P\bar{1}$  de la structure 'dérivée' ( $\varphi_3$ ) est un sous groupe général du groupe spatial ( $C2/m$ ) de la structure 'parente' (Fig. 4a), qui correspond ici à une structure hypothétique.

#### Références

- BASSETT, H. & STRAIN, R. N. C. (1952). *J. Chem. Soc.* 2, 1795–1806.  
 BÖHM, H. (1975). *Acta Cryst.* A31, 622–628.  
 BRITTON, D. (1972). *Acta Cryst.* A28, 296–297.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* A29, 266–282.  
 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.* B28, 355–358.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1983). *Acta Cryst.* C39, 947–952.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1989). *Acta Cryst.* B45, 113–117.  
 WONDRA TSCH EK, H. & JEITSCHKO, W. (1976). *Acta Cryst.* A32, 664–666.

*Acta Cryst.* (1989). B45, 124–128

## Atomic Scale Mechanism of CaX Zeolite Dehydration

BY YURI I. SMOLIN, YURI F. SHEPELEV AND ALEXANDRA A. ANDERSON

*Institute of Silicate Chemistry of the USSR, Academy of Sciences, 199034 Leningrad, USSR*

(Received 26 August 1988; accepted 16 November 1988)

### Abstract

The crystal structure of Ca-exchanged X zeolite [Ca<sub>46</sub>Al<sub>92</sub>Si<sub>100</sub>O<sub>384</sub>·200H<sub>2</sub>O, cubic,  $Fd\bar{3}$ ,  $a =$

25.06 (1) Å,  $Z = 1$ ,  $F(000) = 8588$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 8.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V = 15738 (18) \text{ Å}^3$ ,  $D_x = 1.78 \text{ g cm}^{-3}$ ] has been determined by single-crystal X-ray diffraction at the following temperatures: 298 K

0108-7681/89/020124-05\$03.00

© 1989 International Union of Crystallography