

## Macle par Pseudosymétrie et par Pénétration de l'Hydrate 2[Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>].[Cd<sub>6</sub>Cl<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>.H<sub>2</sub>O. 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 Cd<sub>3</sub>CaCl<sub>8</sub>.8.5H<sub>2</sub>O ( $\varphi_3$ ) 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 Cd<sub>3</sub>CaCl<sub>8</sub>.8.5H<sub>2</sub>O 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 CdCl<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, 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: CdCa<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O ( $\varphi_1$ ) (Leligny & Monier, 1978), Cd<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>.18H<sub>2</sub>O ( $\varphi_2$ ) (Leligny & Monier, 1982) et Cd<sub>3</sub>CaCl<sub>8</sub>.8.5H<sub>2</sub>O ( $\varphi_3$ ) (Leligny & Monier, 1983).

La croissance des cristaux de la phase  $\varphi_3$ , Cd<sub>3</sub>CaCl<sub>8</sub>.8.5H<sub>2</sub>O, 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 Cd<sub>3</sub>CaCl<sub>8</sub>.8.5H<sub>2</sub>O 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  $180^\circ$  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'accrolement 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  $(h'0'l')_{II}$ . Les faces adjacentes que l'on observe (Fig. 1) sont  $(11\bar{1})_I$  et

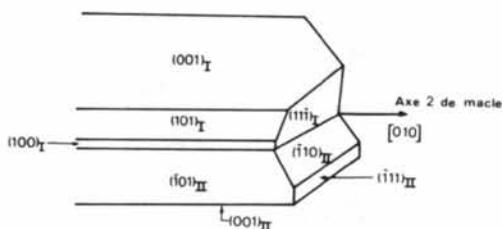
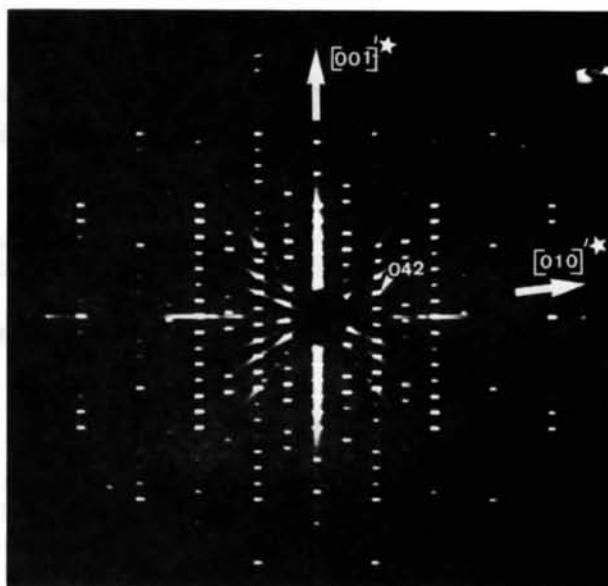
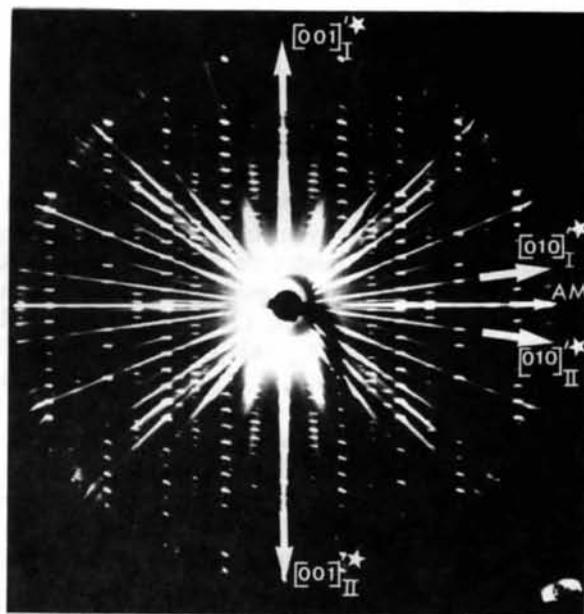


Fig. 1. Morphologie présentée par l'assemblage de deux individus dans la macle  $[010]$ .



(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.



## 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

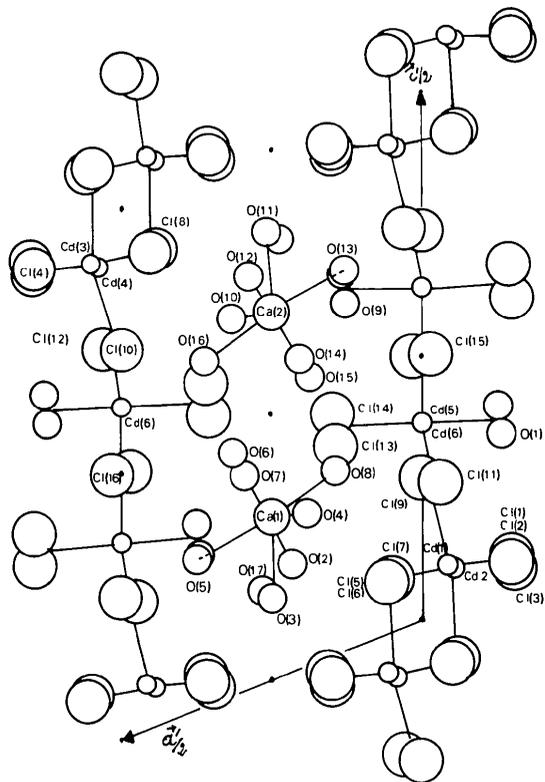


Fig. 4. Projection parallèle à [010] d'un nombre limité d'atomes de la structure. La comparaison de cette projection et du Tableau 2 illustre les paires atomiques qui se correspondent dans la structure par le pseudo-axe binaire de direction [010] passant par le point de coordonnées  $\frac{1}{4}0\frac{1}{4}$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

des doubles chaînes d'octaèdres  $\text{CdCl}_6$  (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.