

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL 3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SHIONO, R. (1967). A Modification of the Zalkin Fourier Synthesis Program. Crystallography Lab., Univ. of Pittsburgh.
- SHIONO, R. (1970). Oak-Ridge Least-Squares Program Modified for the Crystallographic Lab. of the Univ. of Pittsburgh.
- SHIONO, R. (1971). Technical Report 49, Crystallography Lab., Univ. of Pittsburgh.
- TERNAY, A. L. JR & EVANS, S. (1970). *J. Chem. Soc. (D)*, pp. 407–408.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1696

## Etude Structurale des Hydroxynitrates de Nickel et de Zinc.

### I. Classification Structurale

PAR MICHÈLE LOUËR, DANIEL LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristalochimie, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière',  
Faculté des Sciences, Rennes, 35031 Rennes Cedex, France*

(Reçu le 23 février 1973, accepté le 26 mars 1973)

The theoretical structural study of the hydroxynitrates  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2 \cdot zH_2O$  ( $M = Ni, Zn$ ) based on the only hypothesis that their structure proceeds from that of the related hydroxides  $M(OH)_2$ , leads to two main structural types. These basic nitrates can be characterized by a stacking of sheet sequences of formula  $MX_{2+m}$  with  $m = z/(x+y)$  and  $X = OH^-, H_2O, NO_3^-$ . The first structural type occurs when  $m$  is a positive integer (hydrated salts) or zero (anhydrous salts). There is, therefore, for hydrated salts a deficiency of cations with respect to the sheets  $MX_2$  characteristic of hydroxides  $M(OH)_2$ . Each sheet consists of  $(2+m)$  hexagonal close packed layers, and the cations  $M$  occupy some of the octahedral holes. The second structural type occurs when  $m$  is not an integer; this produces the formation of layers not close packed. Then, each sheet comprises two hexagonal close packed layers and two layers not close packed, the cations  $M$  occurring at both octahedral and tetrahedral holes. The characteristics of each structural type are described together with  $x, y$  and  $z$  values consistent with the proposed models. The conclusions of this study are in excellent agreement with known structures. The systematic classification proposed enables one to predict, *a priori*, the formulae and structures of hydroxynitrates which are structurally derived from  $M(OH)_2$ .

#### Introduction

Depuis les importants travaux de synthèse entrepris par Feitknecht (1930, 1933, 1940) sur les hydroxynitrates de zinc et de nickel, de formule générale  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2 \cdot zH_2O$  ( $M = Ni$  ou  $Zn$ ), peu de déterminations structurales ont été effectuées sur ces sels, vraisemblablement en raison de leur cristallisation souvent imparfaite. Seules ont été résolues récemment la structure de  $xNi(OH)_2 \cdot Ni(NO_3)_2$  ( $2 \leq x \leq 3$ ) (Gallezot & Prettre, 1969) à partir du diagramme de poudre, et celle de  $4Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  à l'aide d'un monocristal (Stählin & Oswald, 1971).

Ces nitrates basiques évoluant par hydrolyse vers l'hydroxyde correspondant  $M(OH)_2$ , Feitknecht (1953) avait émis l'hypothèse selon laquelle la plupart d'entre eux auraient une structure lamellaire dérivant de celle des hydroxydes par remplacement de certains ions  $OH^-$  par des ions  $NO_3^-$ .

Dans le cadre d'une étude structurale des nitrates basiques de zinc et de nickel, il nous a paru intéressant d'essayer, sur la base des hypothèses de Feitknecht, de prévoir les types structuraux possibles, d'en effectuer

une classification systématique en fonction des coefficients  $x, y$  et  $z$  et de déterminer les relations entre les évolutions physico-chimiques et structurales.

L'article I de cette série rend compte de la classification structurale *a priori* des nitrates basiques de zinc et de nickel. Le seul principe de base de cette classification est la recherche de la conservation totale ou presque totale, du réseau anionique de type hexagonal compact caractéristique des hydroxydes cristallisant dans le type brucite. D'une manière générale, dans la suite de cet article, la lettre  $X$  symbolisera un atome d'oxygène appartenant soit aux ions  $OH^-$  ou  $NO_3^-$ , soit aux molécules d'eau; le cas échéant, la signification exacte de  $X$  sera précisée.

#### I. Position du problème

Les hydroxydes  $Ni(OH)_2$  (Natta, 1928) et  $\alpha$   $Zn(OH)_2$  (Feitknecht, 1932) ont une structure lamellaire caractéristique du type brucite  $Mg(OH)_2$ . Les ions hydroxydes  $OH^-$  forment un assemblage hexagonal compact, les cations occupant les sites octaédriques à raison d'un plan cationique sur deux totalement lacunaire. Le

feuillelet élémentaire de formule  $M(OH)_2$  est donc constitué par deux plans anioniques entre lesquels l'occupation des sites octaédriques est totale [Fig. 1(a)]. D'après l'hypothèse de Feitknecht, la structure des hydroxynitrates dérivant de celle des hydroxydes par remplacement de certains ions  $OH^-$  par des atomes d'oxygène appartenant aux ions  $NO_3^-$ , l'analyse qui va suivre étudie les évolutions possibles du feuillelet  $M(OH)_2$ , en fonction de la composition chimique du sel basique.

Pour les hydroxynitrates de zinc et de nickel, le cas le plus simple est celui des sels anhydres  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2$ , dont l'écriture possible est  $M(OH)_{2-v}(NO_3)_v$ . Nous retrouvons ainsi la formulation d'un feuillelet  $MX_2[X = OH^- \text{ ou } O(NO_3^-)]$  avec participation des atomes d'oxygène des groupements nitrate à la formation des plans anioniques de type hexagonal compact, et occupation totale des sites octaédriques. Dans ces conditions, les dimensions de l'ion  $NO_3^-$  entraînent nécessairement une augmentation de la période perpendiculairement aux plans compacts [Fig. 1(b)].

Dans le cas le plus général, les hydroxynitrates sont hydratés et répondent à la formule  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2 \cdot zH_2O$  qui peut s'écrire de manière équivalente  $M(OH)_{2-v} \cdot (NO_3)_v \cdot mH_2O$ , avec

$$v = \frac{2y}{x+y},$$

et

$$m = \frac{z}{x+y}. \quad (1)$$

Le feuillelet élémentaire correspondant a pour formule  $MX_{2+m}(X = OH^-, H_2O, NO_3^-)$  et est donc déficitaire en cations par rapport au feuillelet  $MX_2$  caractéristique des hydroxynitrates anhydres. Deux hypothèses concernant la structure de ce feuillelet doivent être envisagées:

I.1. Le feuillelet est constitué, comme pour les sels anhydres, de deux plans compacts où interviennent  $OH^-, H_2O, NO_3^-$ . Le taux d'occupation des sites octaédriques est alors  $2/(m+2)$  et n'a pas nécessairement une valeur simple. La Fig. 1(c) schématise ce que serait une telle structure dans le cas où  $m=1$ .

Il faut cependant noter que:

- d'une part, les groupements nitrate, assurant seuls la liaison entre chaque feuillelet, doivent être en nombre suffisant pour conduire à un empilement stable.

- d'autre part, l'occupation partielle des sites octaédriques entraîne que les oxygènes ne sont pas tous liés de manière identique dans le feuillelet constitué uniquement de deux plans compacts. Ce manque d'homogénéité risque de conduire à une 'cassure' des plans anioniques, visant à lier identiquement tous les oxygènes. Cette possibilité, sortant du cadre de cette étude, ne sera donc pas développée.

I.2. Le feuillelet élémentaire  $MX_{2+m}$  est constitué de  $(2+m)$  plans anioniques. Deux cas sont alors à envisager:

I.2.1. Le paramètre  $m$  est entier.

Le nombre  $z$  de molécules d'eau est donc tel que:

$$z = m(x+y) \quad (m \text{ entier positif})$$

Le nombre de plans par feuillelet est:

$$M_p = m + 2.$$

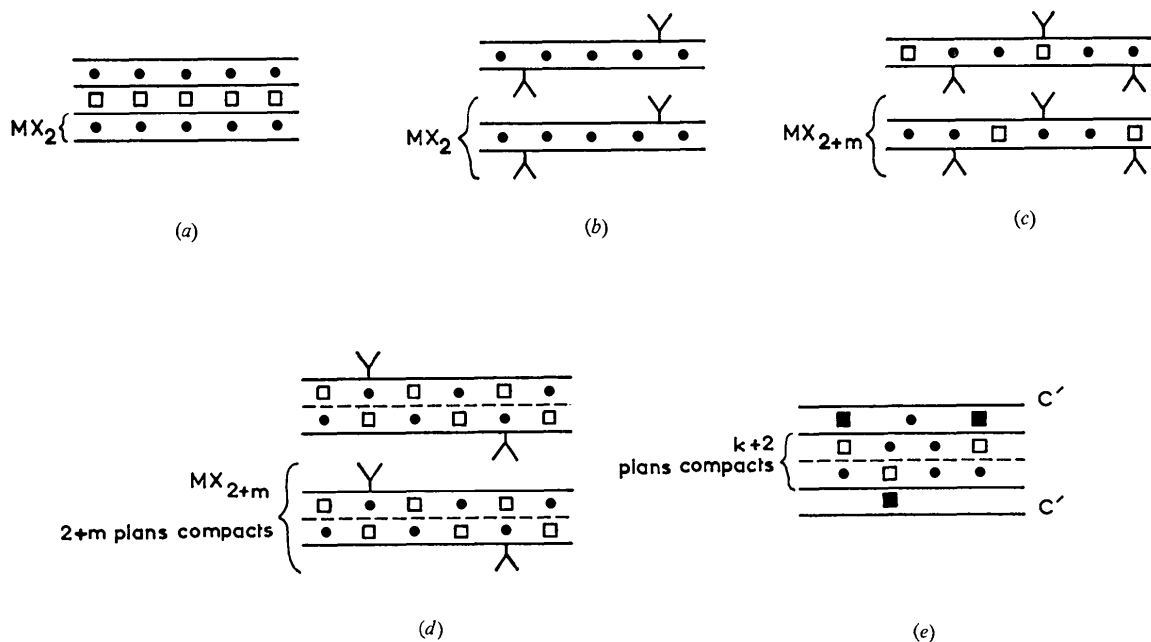


Fig. 1. Différents schémas structuraux possibles pour les hydroxynitrates dérivant de l'hydroxyde  $M(OH)_2$ . (a)  $M(OH)_2$ , (b)  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2$ , (c)  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2 \cdot zH_2O$  ( $m$  quelconque), (d)  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2 \cdot zH_2O$  ( $m$  entier), (e)  $xM(OH)_2 \cdot yM(NO_3)_2 \cdot zH_2O$  ( $m$  non entier).

Pour des raisons d'encombrement stérique, les groupements nitrate ne peuvent intervenir que dans les plans terminaux [Fig. 1(d)]. L'occupation des sites octaédriques est partielle, mais contrairement au cas précédent les atomes d'oxygène peuvent être liés de manière identique en raison de la présence d'au moins trois plans compacts dans un feuillet.

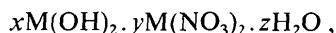
La structure des composés vérifiant la relation (1) avec  $m$  entier et positif ou nul (sels hydratés et anhydres) sera notée type structural I et développée au paragraphe II.

I.2.2. Le paramètre  $m$  n'est plus entier.

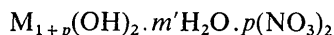
Ceci revient à dire que, par rapport au type structural I comportant  $(m+2)$  plans compacts, l'un au moins des plans anioniques est 'incomplet' donc non compact.

Il est possible d'envisager les atomes X ne participant pas aux plans compacts en insertion dans le type structural I, c'est-à-dire entre les ions nitrate. Ceci toutefois ne sera évidemment possible que pour des hydroxynitrates pauvres en ions  $\text{NO}_3^-$  et en molécules d'eau.

Dans le cas le plus général, on peut considérer que les plans anioniques non compacts forment des sites tétraédriques pour le cation, ce mode de structure étant favorable surtout aux sels de zinc. On doit alors envisager un feuillet constitué par une séquence de plans compacts terminée de part et d'autre par des plans non compacts notés  $C'$ . Toujours pour des raisons d'encombrement stérique, les groupements nitrate ne peuvent plus intervenir dans les plans compacts. Aussi, la formule:



doit être réécrite sous la forme:



avec

$$\begin{aligned} p &= \frac{y}{x}, \\ z &= m'x, \end{aligned} \quad (2)$$

où  $m'$  est quelconque, relation qui peut s'écrire:

$$z = kx + z',$$

où  $k$  entier, positif ou nul, caractérise le nombre de plans compacts supplémentaires qui peuvent se former  $z'$  le nombre de molécules d'eau n'intervenant pas dans la séquence compacte. Le nombre de plans compacts est donc:

$$M_p = 2 + k \quad [\text{Fig. 1(e)}].$$

La structure des hydroxynitrates ne vérifiant plus la relation (1) sera notée type structural II et développée au paragraphe III.

Il convient de préciser que, bien que le terme compact soit employé, il ne s'agit pas de l'empilement idéal puisqu'interviennent des ions ou molécules de dimensions différentes entraînant nécessairement un

écart à la compacité. Mais, pour ne pas alourdir la suite du texte, le terme compact sera conservé.

## II. Le type structural I

### II.1. Relations caractéristiques du type structural I

Les hydroxynitrates  $x\text{M}(\text{OH})_2 \cdot y\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  correspondant à la relation (1):

$$z = m(x + y) \text{ avec } m \text{ entier,}$$

sont constitués par l'empilement de feuillets  $\text{MX}_{2+m}$  comportant chacun  $M_p = (2 + m)$  plans compacts. La borne inférieure de  $M_p$  est évidemment 2, ce qui correspond aux hydroxynitrates anhydres ( $z = m = 0$ ).

Le taux d'occupation des sites octaédriques par les cations, pour un feuillet  $\text{MX}_{2+m}$  est défini par:

$$T = \frac{1}{M_p - 1}.$$

En remplaçant  $M_p$  par ses valeurs discrètes possibles on obtient les taux d'occupation suivants:

$$\begin{aligned} M_p = 2, T = 1 & \quad [\text{Fig. 2(a): cas des sels anhydres}], \\ M_p = 3, T = \frac{1}{2} & \quad [\text{Fig. 2(b)}] \\ M_p = 4, T = \frac{1}{3} & \quad [\text{Fig. 2(c)}] \\ \text{etc.} \dots & \end{aligned}$$

### II.2. Contraintes d'origine chimique

II.2.1. Un taux d'occupation des sites octaédriques inférieur à  $\frac{1}{3}$  paraît improbable. En effet, on montre aisément qu'un taux de  $\frac{1}{4}$ , et *a fortiori* inférieur, laisserait des atomes d'oxygène non liés. D'autre part, on ne peut envisager un plan cationique totalement lacunaire à l'intérieur d'un feuillet, mais une répartition régulière des sites occupés entre chacun des plans. Cette remarque fixe la borne supérieure de  $M_p$ . Le nombre de plans compacts est donc tel que:

$$2 \leq M_p \leq 4. \quad (3)$$

II.2.2. Pour des raisons d'encombrement stérique, les ions nitrate ne peuvent intervenir que dans les plans terminaux d'un feuillet. De plus, dans un plan compact, pas plus d'un oxygène sur deux ne peut leur appartenir. Ceci entraîne:

$$y \leq x. \quad (4)$$

Il est intéressant de noter que, dans le cas hypothétique où  $y$  serait supérieur à  $x$ , la structure de base ne serait vraisemblablement plus celle de  $\text{M}(\text{OH})_2$ .

### II.3. Caractéristiques structurales

Les trois schémas structuraux sont représentés Fig. 2(a), (b) et (c); ils rendent compte des sels anhydres [Fig. 2(a)] et hydratés [Figs. 2(b) et (c)]. Il faut noter que si, dans chaque plan compact, la répartition des différents groupements  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_3^-$  est purement statistique, la réseau perpendiculaire à l'axe d'empilement sera de type hexagonal. Une répartition

ordonnée devrait abaisser, par contre, la symétrie de ce réseau.

La périodicité le long de l'axe d'empilement peut être exprimée, dans tous les cas, en fonction des distances  $a'$  et  $b'$  définies Fig. 2(a). Le paramètre est alors :

$$p = n[(M_p - 1)a' + b'] ,$$

où  $n$  est un entier positif. La distance  $a'$  ne subit vraisemblablement que de faibles modifications par rapport à la distance entre plans compacts dans l'hydroxyde: sa valeur est de 2,3 Å pour Ni(OH)<sub>2</sub> (Natta, 1928). La distance  $b'$  peut être calculée en fonction des caractéristiques bien connues des groupements nitrate et de la distance minimum entre leurs oxygènes terminaux et les ions hydroxyle du plan compact voisin;  $b'$  sera donc sensiblement de 4,6 Å et :

$$p = n[(M_p - 1)2,3 + 4,6] \text{ \AA} . \quad (5)$$

II.4. Valeurs respectives possibles pour les coefficients  $x, y, z$

Les diverses relations obtenues dans les paragraphes précédents montrent que les coefficients  $x, y$  et  $z$  ne sont généralement pas quelconques.

Pour les hydroxynitrates anhydres, les coefficients  $x$  et  $y$  doivent satisfaire seulement l'inégalité (4). Toutefois, il est vraisemblable que, pour  $x \gg y$ , les structures correspondantes ne soient plus stables, les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'étant plus en nombre suffisant pour assurer la liaison entre les feuilletts.

Les coefficients  $x, y$  et  $z$  des hydroxynitrates hydratés dépendent des relations (1) (avec  $m$  entier), (3) et (4).

Seules, les combinaisons  $x, y$  et  $z$  reportées dans le Tableau I satisfont ces relations. En dehors d'elles, il n'est pas possible d'envisager une conservation totale des plans compacts.

Tableau I. Valeurs des coefficients  $x, y, z$  compatibles avec l'empilement structural I (limitées à 5 pour  $x$  et  $z$ )

$x$	$y$	$z$	$M_p$
1	1	2	3
1	1	4	4*
2	1	3	3
3	1	4	3
4	1	5	3

\* Ce composé est sans doute peu stable en raison du nombre important de molécules d'eau par rapport au nombre de OH<sup>-</sup>.

Remarque

Nous avons vu (cf. §I.2.2.) que si le paramètre  $m$  de la relation (1) n'est plus entier, le type structural I peut éventuellement être conservé à condition que  $x \gg y$  et  $x \gg z$ . Dans le cas le plus général, cependant,  $m$  fractionnaire amène à envisager un deuxième type structural pour les hydroxynitrates.

III. Le type structural II

Ce type structural, formé par des séquences C' - M<sub>p</sub> plans compacts - C' (C' indiquant un plan non compact) est donc envisageable lorsque  $m$  n'est plus entier. Il est caractérisé par la relation (2):  $z = m'x$  ( $m'$  quelconque).

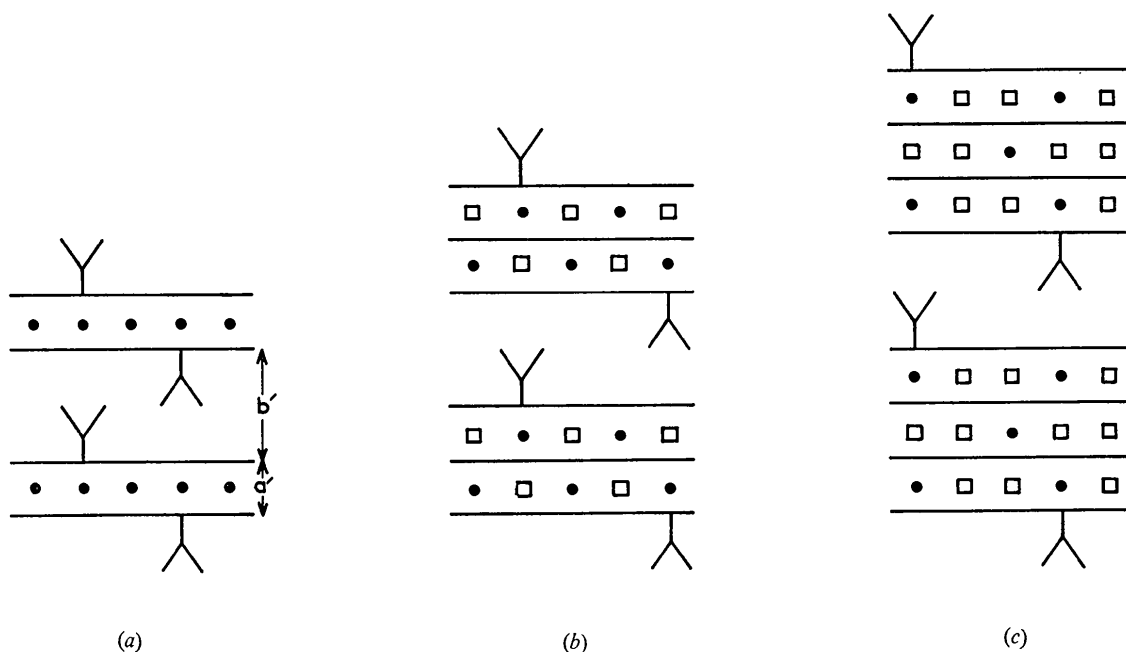


Fig. 2. Schéma de l'empilement structural I. (a)  $M_p = 2(z = 0)$ , (b)  $M_p = 3(z = x + y)$ , (c)  $M_p = 4(z = 2(x + y))$ . ● site octaédrique occupé. □ site octaédrique vacant.

III.1. Relations générales caractéristique du type structural II

Nous avons déjà montré que, pour faciliter le raisonnement, la relation (2) pouvait s'écrire:

$$z = kx + z', \quad (6)$$

où  $k \geq 0$  est un entier représentant le nombre de plans compacts supplémentaires; l'expression (6) entraîne nécessairement  $z'$  entier avec

$$z' < x. \quad (7)$$

Il faut noter que  $z'$  doit être pair si ces molécules d'eau interviennent dans les deux plans  $C'$ .

Le nombre de plans compacts  $M_p$  est la somme des deux plans d'ions hydroxyle et de  $k$  plans compacts supplémentaires découlant de la relation (6):

$$M_p = 2 + k. \quad (8)$$

Pour des raisons de stabilité, tous les sites tétraédriques formés entre les plans compacts terminaux et les plans  $C'$  doivent être occupés. Par ailleurs, ces sites tétraédriques ne peuvent se former que lorsqu'un site octaédrique vacant apparaît dans les deux plans cationiques terminaux de la séquence compacte (Fig. 3). Ainsi, en considérant que le taux lacunaire est identique dans chaque plan cationique, le nombre total de sites tétraédriques  $n_t$  est fonction du nombre de sites octaédriques vacants  $n_{ov}$ :

$$n_t = \frac{2n_{ov}}{M_p - 1},$$

soit d'après (8):

$$n_t = \frac{2n_{ov}}{k + 1}. \quad (9)$$

En raisonnant par rapport à l'unité formulaire, c'est-à-dire en fonction de  $x$ ,  $y$  et  $z$ , on remarque que chaque plan compact est constitué par  $xX$  ( $X = OH^-$ ,  $H_2O$ ) et que le nombre total de sites octaédriques est  $(M_p - 1)x$ , soit  $(k + 1)x$ . Alors, si  $n_{oo}$  définit le nombre de sites octaédriques occupés, le type structural II est caractérisé par les expressions analytiques suivantes:

$$M_p = k + 2,$$

$$n_{oo} = x + y - n_t,$$

$$n_{ov} = (k + 1)x - n_{oo} = kx - y + n_t,$$

soit, en appliquant la relation (9):

$$n_t = \frac{2(kx - y + n_t)}{k + 1},$$

d'où l'on tire:

$$y = kx + \frac{n_t}{2} (1 - k). \quad (10)$$

Il convient maintenant d'appliquer cette relation (10) aux différents cas qu'il faut étudier, suivant la composition des plans non compacts  $C'$ .

III.2. Composition des plans non compacts

Différentes hypothèses doivent être envisagées suivant les valeurs de  $z'$ .

III.2.1.  $z' \neq 0$

III.2.1.1. Plans non compacts formés simultanément par les ions  $NO_3^-$  et  $z'$  molécules d'eau

Chaque plan non compact est formé par  $[y + (z'/2)]X$ . Le nombre de sites tétraédriques est donc

$$n_t = 2y + z'.$$

En remplaçant  $n_t$  par cette valeur dans la relation (10), il vient:

$$y = kx + \left(y + \frac{z'}{2}\right) (1 - k).$$

Cette expression implique  $k \neq 0$  puisque  $z'$  n'est pas nul. Par ailleurs, il est aisé de vérifier que les expressions obtenues pour  $k > 0$  sont en contradiction avec l'inégalité suivante:

$$y + \frac{z'}{2} < x,$$

qui exprime le caractère non compact des plans  $C'$ . Il faut donc rejeter la présente hypothèse.

III.2.1.2. Plans non compacts formés par les ions  $NO_3^-$ .

Cette hypothèse nécessite donc  $z'$  molécules d'eau en insertion entre deux séquences ( $C' - M_p$  plans compacts -  $C'$ ). Chaque plan non compact est formé par  $yX$ . Le nombre total de sites tétraédriques est donc:

$$n_t = 2y.$$

D'après la relation (10), il vient:

$$y = kx + y(1 - k).$$

On vérifie aisément que cette expression n'est vraie que pour  $k = 0$ . En effet, les solutions obtenues pour  $k \neq 0$  sont en contradiction avec l'inégalité suivante:

$$y < x, \quad (11)$$

exprimant le caractère non compact des plans  $C'$ .

Cette hypothèse n'est donc possible que lorsque

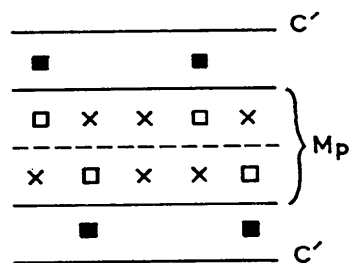


Fig. 3. Type structural II: correspondance entre sites octaédriques vacants et sites tétraédriques: □ sites octaédriques vacants. x sites octaédriques occupés. ■ sites tétraédriques formés.

$k=0$ . Ce type d'empilement sera noté type structural IIa.

*Remarques*

- L'encombrement stérique des groupements nitrate entraîne en réalité une relation plus restrictive que (11), à savoir:

$$y \leq \frac{x}{2}$$

- Il est évident que le nombre de molécules d'eau en insertion ne peut être élevé.

- En résumé, le type IIa peut exister si  $x \gg y$  et  $x \gg z$ . Ces mêmes conditions ont déjà été énoncées dans le paragraphe I.2.2. Il est donc logique de penser que le type structural préférentiel pour de tels composés sera le type I, plus compact, donc plus stable.

III.2.1.3. *Plans non compacts formés par  $z'$  molécules d'eau*

Cette hypothèse nécessite  $2y$  ions  $\text{NO}_3^-$  en insertion entre deux séquences ( $C' - M_p - C'$ ). Chaque plan non compact est formé par  $(z'/2)X$ . Le nombre total de sites tétraédriques est donc:

$$n_t = z'$$

D'après la relation (10), il vient:

$$y = kx + \frac{z'}{2}(1-k) \quad (12)$$

On vérifie aisément, en utilisant l'expression (7), c'est-à-dire  $z' < x$ , que:

$$y > x \quad \forall k \neq 0$$

Ce résultat conduit à une impossibilité stérique concernant l'insertion des  $2y$  ions  $\text{NO}_3^-$ .

La seule solution chimiquement satisfaisante est obtenue lorsque  $k=0$ . En effet, la relation (12) devient:

$$y = \frac{z'}{2} = \frac{z}{2}, \quad (13)$$

c'est-à-dire, d'après (7)

$$2y < x,$$

et stériquement, l'insertion des groupements nitrate est concevable.

Ce type d'empilement sera noté type structural IIb. III.2.2.  $z'=0$

Cette éventualité entraîne nécessairement la formation des plans  $C'$  par les groupements nitrate, c'est-à-dire le type structural IIa. Le motif structural IIa n'étant possible que pour  $k=0$  (cf. §II.2.1.2.), il s'ensuit, d'après la relation (6) que les composés pour lesquels  $z'=0$  sont anhydres.

Le type structural II peut donc apparaître aussi pour les sels anhydres. Mais il est probable que ces derniers cristallisent de préférence dans le type structural I, plus stable sans doute, en raison de sa compacité. De plus, on peut penser que des hydroxysels anhydres appartenant au type structural IIa existeront de façon transitoire, par exemple lors de la déshydratation du type IIb ou IIa hydraté; l'étape finale de la décomposition sera vraisemblablement un hydroxynitrate de type I.

III.3. *Caractéristiques structurales*

Il ressort de l'analyse qui précède que les hydroxynitrates anhydres ou hydratés peuvent cristalliser dans les types structuraux IIa ou IIb. La Fig. 4 représente ces deux modèles. Il faut noter la disposition différente des groupements  $\text{NO}_3^-$  par rapport à ce qu'elle était dans le type structural I (Fig. 2), ceci afin de rapprocher

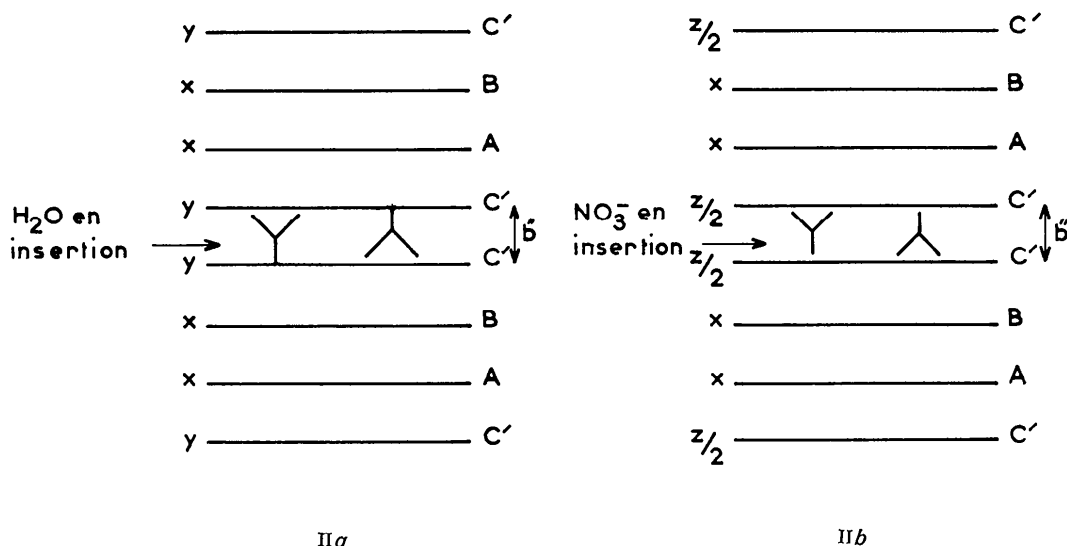


Fig. 4. Schéma de l'empilement structural II.

au maximum leurs oxygènes terminaux des groupements  $\text{OH}^-$  pour permettre l'établissement d'éventuelles liaisons hydrogènes. Les principales caractéristiques structurales sont résumées dans le Tableau 2. Remarquons qu'il n'existe que deux plans compacts, puisque ces types structuraux imposent  $k=0$  (cf. relation 8).

Tableau 2. *Caractéristiques structurales des types IIa et IIb*

	Type IIa	Type IIb
Composition des plans compacts	$x\text{OH}^-$	$x\text{OH}^-$
$M_p$	2	2
Composition des plans $C'$	$y\text{NO}_3^-$	$z/2\text{H}_2\text{O}$
$n_i$	$2y$	$z$
$n_{oo}$	$x-y$	$x+y-z$
$T$ (taux d'occupation des sites octaédriques)	$\frac{x-y}{x}$	$\frac{x+y-z}{x}$

La période de répétition le long de l'axe d'empilement pour le type IIa peut s'exprimer facilement. En effet, on peut considérer, en première approximation, que  $b'$  (Fig. 4) est sensiblement égal à  $b'/2$  [Fig. 2(a)] et que la distance entre plans compacts et entre plans compacts et non compacts est sensiblement la même, soit  $a'$ . Le paramètre  $p$  s'écrit donc :

$$p \simeq n \left( 3a' + \frac{b'}{2} \right) \simeq n \times 9,2 \text{ \AA} \quad (n \text{ entier}). \quad (14)$$

Pour le type structural IIb, les ions  $\text{NO}_3^-$  se trouvent en insertion entre deux plans  $C'$  de molécules d'eau [Fig. 4(b)]. Il faut donc s'attendre à ce que la paramètre soit légèrement supérieur à  $p$  défini dans la relation (14); toutefois, dans la discussion qui suivra, la relation (14) sera utilisée pour caractériser le type structural IIb.

#### III.4. Valeurs respectives possibles pour les coefficients $x, y, z$

Pour le type structural IIa (cf. §III.2.1.2. et III.2.2.), les relations entre  $x, y$  et  $z$  ne sont pas suffisantes pour donner *a priori* les formules possibles des hydroxynitrates cristallisant dans ce type. Rappelons d'ailleurs que ce type structural ne doit apparaître que rarement, peut-être comme phases transitoires, au cours d'évolutions physico-chimiques.

Par contre, les hydroxynitrates appartenant au type structural IIb doivent vérifier les relations (7) et (13). Le Tableau 3 reproduit les différentes combinaisons possibles des coefficients  $x, y$  et  $z$  ainsi que le taux d'occupation  $T$  des sites octaédriques.

Tableau 3. *Valeurs des coefficients  $x, y, z$  compatibles avec le type structural IIb (jusqu'à  $x=5$ )*

$x$	$y$	$z$	$T$
3	1	2	$\frac{2}{3}$
4	1	2	$\frac{3}{4}$
5	1	2	$\frac{4}{5}$
5	2	4	$\frac{3}{5}$

Il est logique de penser que les composés les plus stables sont ceux pour lesquels le taux d'occupation  $T$  est le plus élevé.

#### Conclusions et exemples

Il ressort de cette étude qu'il existe théoriquement deux types structuraux possibles pour les nitrates basiques  $x\text{M}(\text{OH})_2 \cdot y\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ) dérivant de l'empilement caractéristique des hydroxydes  $\text{M}(\text{OH})_2$ :

– le type I fondé sur un feuillet de 2, 3 ou 4 plans compacts. Dans ce type cristallisent de préférence les hydroxysels anhydres et les sels hydratés mentionnés dans le Tableau 1.

– le type II fondé sur une séquence constituée de deux plans compacts et de deux plans non compacts. L'analyse théorique aboutit à deux variantes: le type IIa vraisemblablement peu fréquent, auquel peuvent appartenir des hydroxysels anhydres et hydratés et le type IIb caractéristique des sels hydratés dont les formules sont données dans le Tableau 3.

Le Tableau 4 rassemble tous les nitrates basiques de zinc et de nickel dont les structures ou les paramètres de la maille élémentaire sont actuellement connus. Les sels  $x\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (Gallezot & Prettre, 1969),  $\text{O}_2\text{Zn}(\text{H})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (Louër, Grandjean & Weigel, 1973),  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Louër, Louër, Grandjean & Weigel 1973) présentent effectivement toutes les caractéristiques structurales du type I. Le sel  $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Stählin & Oswald, 1970) présente les caractéristiques du type IIb. Quant au sel anhydre  $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  obtenu par Stählin et Oswald (1971) lors de la déshydratation de  $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et dont seule la maille élémentaire est connue, il se classe dans le type IIa, en raison de la valeur de l'un de ses paramètres. On peut donc a priori décrire sa structure probable et prévoir vraisemblablement une évolution vers un sel anhydre plus stable de type I.

Ces deux types structuraux ne doivent pas être nécessairement limités aux seuls nitrates basiques de zinc et de nickel, mais doivent se retrouver aussi pour d'autres cations dont les rayons ioniques sont comparables. Les exemples connus sont cependant peu nombreux. Nous citerons les hydroxynitrates  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Novacki & Scheidegger, 1952) qui vérifie les caractéristiques structurales du type I, avec un paramètre de 6,89 Å et  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Oswald, 1969) qui, respectant les conditions  $x \gg y$  et  $x \gg z$ , cristallise dans le type I, avec un paramètre de 7 Å (cf. §I.2).

#### Références

- FEITKNECHT, W. (1930). *Helv. Chim. Acta*, **13**, 22–43.  
 FEITKNECHT, W. (1932). *Z. Kristallogr.* **A84**, 173–176.  
 FEITKNECHT, W. (1933). *Helv. Chim. Acta*, **16**, 427–454.  
 FEITKNECHT, W. (1940). *Helv. Chim. Acta*, **23**, 180–197.  
 FEITKNECHT, W. (1953). *Fortschr. Chem. Forsch.* **2**, 670–757.

Tableau 4. *Classification des nitrates basiques de zinc et de nickel*

	Type I: $z = m(x + y)$ ( $m$ entier) $p = n[(M_p - 1)2, 3 + 4, 6] \text{ \AA}$	Type IIa $-4 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$ $p = 17,9 \text{ \AA}$	Type II: $z < x$ $p = n9,2 \text{ \AA}$	Type IIb $-4 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $p = 19,5 \text{ \AA}^*$
Sels de zinc	$\left\{ \begin{array}{l} -2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \\ M_p = 2, p = 7,038 \text{ \AA} \\ -\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ M_p = 3, p = 17,94 \text{ \AA} \\ -x\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{Ni(NO}_3)_2 \\ M_p = 2, p = 6,88 \text{ \AA} \end{array} \right.$			
Sels de nickel	$\left\{ \begin{array}{l} -\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ M_p = 3, p = 17,79 \text{ \AA} \end{array} \right.$		Pas de sels de nickel†	

\* La différence sensible entre les valeurs expérimentale et théorique provient de l'approximation:  $b' \simeq b'/2$  (cf. § III.3.).

† Sans doute en raison de la tendance peu marquée du nickel à occuper les sites tétraédriques.

GALLEZOT, P. & PRETTRE, M. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 407–411.

LOUËR, M., GRANDJEAN, D. & WEIGEL, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1703–1706.

LOUËR, M., LOUËR, D., GRANDJEAN, D. & WEIGEL, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1707–1710.

NATTA, G. (1928). *Gazz. Chim. Ital.* **58**, 344–358.

NOVACKI, W. & SCHEIDEGGER, R. (1952). *Helv. Chim. Acta*, **35**, 375–382.

OSWALD, H. R. (1969). *Helv. Chim. Acta*, **52**, 2369–2380.

STÄHLIN, W. & OSWALD, H. R. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 860–863.

STÄHLIN, W. & OSWALD, H. R. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 252–255.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1703

## Etude Structurale des Hydroxynitrates de Nickel et de Zinc.

### II. Structure Cristalline du Nitrate Basique de Zinc $2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$

PAR MICHÈLE LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallographie, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière',  
Faculté des Sciences, Rennes, 35031 Rennes Cedex, France*

ET DOMINIQUE WEIGEL

*Laboratoire de Chimie-physique du Solide, Ecole Centrale et Université Paris-Nord,  
Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay-Malabry, France*

(Reçu le 23 février 1973, accepté le 26 mars 1973)

Crystals of  $2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$  are monoclinic, space group  $P2_1/c$  with unit-cell constants  $a = 7.038$  (1),  $b = 9.658$  (2),  $c = 11.182$  (2) Å,  $\beta = 100.96$  (5)°;  $U = 743$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $D_m = 3.41$  g cm<sup>-3</sup>,  $D_x = 3.40$  g cm<sup>-3</sup>. The structure has been determined from three-dimensional data and refined by the full-matrix least-squares method to a final  $R$  value of 0.121. The results are in good agreement with the hypothesis expressed in article I of this series. The structure is related to the  $\text{M(OH)}_2$  type, based on hexagonal close-packed X atoms [ $\text{X} = \text{O(OH}^-)$ ,  $\text{O(NO}_3^-)$ ] forming layers perpendicular to  $a$ . The Zn atoms occupy octahedral holes and are surrounded by  $4\text{OH}^-$  and  $2\text{NO}_3^-$ .

#### Introduction

Dans l'article I de cette série (Louër, Louër & Grandjean, 1973), nous avons proposé une classification des hydroxynitrates de nickel et de zinc, anhydres et hydratés, permettant de prévoir le type structural en fonction de la formulation chimique.

Le présent article rend compte de la structure cristalline du sel basique  $2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$ , c'est-à-dire d'un hydroxynitrate anhydre. Cependant, les mauvaises conditions de cristallisation, générales aux nitrates basiques de zinc et de nickel, ont empêché une déter-

mination très précise des paramètres structuraux; mais nous avons pu atteindre le but essentiel de ce travail qui était de fournir une preuve expérimentale à la classification proposée.

#### Partie expérimentale

Le nitrate basique  $2 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$  est obtenu par évaporation lente, sous la pression atmosphérique d'une solution de nitrate de zinc à 150°C (Louër, Louër & Weigel, 1970). La cristallisation est très imparfaite et, en outre, dans chaque préparation, ap-