

## Structure du Nitrate de Nickel Tétrahydraté

PAR PIERRE GALLETZOT, DOMINIQUE WEIGEL ET MARCEL PRETTRE

Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du 11 novembre 1918, 69-Villeurbanne, France

(Reçu le 14 octobre 1966)

Crystals of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  were prepared by evaporation of acid solutions of nickel nitrate. The unit cell is monoclinic with  $a = 5.305$ ,  $b = 27.24$ ,  $c = 5.705$  Å,  $\beta = 114^\circ$ ,  $Z = 4$ . The space group is  $P2_1/n$ . The crystal structure was determined by means of the [100] and [001] electron density projections, performed with the help of Von Eller's Photosommateur. Refinement of atomic coordinates by the least-squares method was achieved with the Univac 1107 computer, using 850 independent reflexions. The final  $R$  index is 0.074. Hydrogen atoms were located by difference synthesis and their coordinates were refined by the least-squares procedure. Each nickel atom is surrounded by an octahedron composed of four water molecules and two oxygen atoms belonging to the nitrate ions, which are distorted. Nickel nitrate tetrahydrate has a layer structure: two layers of octahedra parallel to the (010) plane are separated by two layers of nitrate ions. Octahedra are linked together by hydrogen bonds, in the layers and between the layers.

## Introduction

La détermination de la structure de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été entreprise en vue de continuer les travaux du laboratoire sur l'étude physico-chimique de la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté (Weigel, Imelik & Laffite, 1962). On sait que la décomposition thermique de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est utilisée pour préparer les oxydes de nickel catalytiques; l'étude structurale des différents solides qui apparaissent au cours de cette décomposition:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; doit permettre d'élucider les mécanismes d'élaboration du catalyseur NiO (Prettre, 1954).

## Étude cristallographique préliminaire

## Cristallisation

Les cristaux de tétrahydrate sont préparés par lente évaporation à température ambiante des solutions nitriques de nitrate de nickel (Sievert & Schreiner, 1934). Ils se présentent sous forme de plaquettes monocliniques allongées, de section moyenne  $0,2 \times 1$  mm. Les cristaux étant hygroscopiques, doivent être protégés de l'humidité atmosphérique par un capillaire scellé en verre de Lindemann.

## Détermination de la maille

Les paramètres de la maille monoclinique ont été déterminés par la méthode du cristal tournant en faisant osciller le cristal autour des rangées [100], [010], [001]. Les diagrammes de diffraction sont réalisés avec la radiation  $\text{Cu K}\alpha$ .

Les paramètres de la maille sont les suivants:  
 $a = 5,305 \pm 0,01$ ,  $b = 27,24 \pm 0,03$ ,  $c = 5,705 \pm 0,01$  Å  
 $\beta = 114^\circ \pm 20'$ .

Le volume de la maille est  $753 \text{ \AA}^3$ . La densité calculée avec quatre molécules par maille est 2,24, tandis que la densité mesurée au picnomètre est  $2,21 \pm 0,03$ .

*Remarque.* Dans une précédente note (Gallezot & Weigel, 1963), nous avons communiqué la maille double suivante:

$a = 5,31$ ,  $b = 27,20$ ,  $c = 10,46$  Å (axe  $[10\bar{2}]$  de la maille actuelle)  
 $\beta = 93^\circ$ .

## Détermination du groupe spatial de symétrie

Les extinctions systématiques des réflexions  $h0l$  pour  $h+l=2n+1$  et des réflexions  $0k0$  pour  $k=2n+1$  permettent de classer le cristal dans le groupe spatial de symétrie  $P2_1/n$ . Les quatre positions équivalentes de ce groupe sont:  $x, y, z$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+x$ ;  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ .

## Mesure et corrections des intensités diffractées

Toutes les réflexions sont enregistrées en équi-inclinaison avec une chambre de Weissenberg Nonius dans laquelle nous superposons quatre films, afin de mesurer une gamme étendue d'intensités.

Les intensités des réflexions sont 'intégrées' par le mécanisme de Wiebenga; elles sont mesurées avec un densitomètre Huet à alimentation stabilisée. L'intensité de chaque tache de diffraction est diminuée de l'intensité du fond continu avoisinant la tache.

*Correction d'achromatisme.* Nous mesurons l'intensité totale du doublet  $K\alpha_1-K\alpha_2$  diffracté par un plan réticulaire du cristal; lorsque le doublet n'est que partiellement séparé, nous multiplions l'intensité mesurée par un coefficient compris entre 1 et 1,5 selon la valeur de l'angle de Bragg.

*Correction d'absorption.* Le coefficient d'absorption du cristal est  $\mu = 41,6 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons taillé trois monocristaux de façon à obtenir trois prismes à section polygonale, dont les arêtes sont respectivement parallèles aux axes [100], [010] et [001]. Ces prismes sont assimilables à des cylindres de rayon  $R = 0,13$  mm, les corrections d'absorption sont données dans les

tables de Bradley en fonction de l'angle de Bragg (Bradley, 1935).

*Facteur de Lorentz-polarisation.* Les intensités sont corrigées par les facteurs de Lorentz-polarisation déterminés avec l'abaque de Kaan & Cole (1949).

*Bilan des mesures d'intensités.* Avec deux cristaux tournant autour des axes [100] et [001], nous avons enregistré respectivement 180 réflexions  $0kl$  et 170 réflexions  $hko$ . Puis avec un cristal tournant autour de l'axe [010], nous avons enregistré les taches des plans réciproques  $h1l$ ,  $h2l$ , ...  $h,16,l$ , soit au total 776 réflexions  $hkl$ .

### Recherche de la structure

La structure a été déterminée à l'aide des projections de la fonction de Patterson et des projections de densité électronique suivant les axes [100] et [001], réalisées avec le photosommateur harmonique de Von Eller.

Les projections de Patterson [100] et [001] nous permettent de conclure que les quatre atomes de nickel occupent approximativement les positions suivantes:  $0, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}$ ;  $0, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2}, -\frac{3}{8}, \frac{1}{4}$ .

Connaissant les coordonnées des atomes de nickel, nous avons appliqué la méthode de l'atome lourd pour localiser les autres atomes. Nous avons fait alterner le développement optique des projections de densité électronique avec la détermination optique des signes des facteurs de structure, jusqu'à ce que les signes des facteurs de structure et les coordonnées des atomes ne varient plus d'un essai à l'autre. La Fig. 1 représente les projections de densité électronique définitives.

### Affinement de la structure

L'affinement concerne treize sites cristallographiques indépendants occupés par les atomes de nickel, d'azote et d'oxygène.

#### Affinement des projections [100] et [001]

Les coordonnées des atomes ont été affinées par la méthode des moindres carrés avec le programme rédigé par G. Bassi\* en langage ALGOL. Les calculs sont effectués avec la matrice complète à l'aide d'un ordinateur IBM 7044.

Nous avons utilisé les tables de diffusion de l'ion  $Ni^{2+}$  (Watson & Freeman, 1961), les tables de diffusion des atomes d'oxygène et d'azote (Hanson, Herman & Skillman, 1964) et pour les atomes d'oxygène des molécules d'eau, les tables de diffusion de l'ion  $O^-$  (Freeman, 1959).

L'affinement des deux projections est effectué respectivement avec 180 facteurs de structure  $F_{0kl}$  et 170 facteurs de structure  $F_{hko}$ .

*Affinement de la projection [100].* Il concerne les coordonnées  $y$ ,  $z$  et les facteurs de température isotropes  $B$  des atomes. Après trois cycles de calcul, le résidu  $R = |F_o| - |F_c|/|F_o|$  s'abaisse à 0,24. Nous avons effectué une série-différence de Cochran à l'aide du photosommateur harmonique pour corriger certains facteurs de température; le calcul se poursuit alors jusqu'à  $R =$

\* Programme d'affinement par la méthode des moindres carrés, C.E.N.G., Grenoble, France.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et facteurs de température isotropes des atomes de nickel, d'azote et d'oxygène

	$x$	$\sigma_x \times 10^3$	$y$	$\sigma_y \times 10^3$	$z$	$\sigma_z \times 10^3$	$B (\text{Å}^2)$	$\sigma_B$
Ni	-0,0165	0,4	0,12490	0,07	0,2722	0,3	1,60	0,05 Å <sup>2</sup>
N <sub>I</sub>	0,242	2	0,0277	0,4	0,239	2	0,73	0,17
N <sub>II</sub>	0,102	2	0,2052	0,4	-0,018	2	0,92	0,17
O <sub>I</sub>	0,244	2	0,0748	0,4	0,207	2	1,32	0,16
O <sub>II</sub>	0,046	2	0,0098	0,4	0,2774	1,5	1,19	0,16
O <sub>III</sub>	0,426	2	0,0037	0,4	0,2226	1,5	1,21	0,15
O <sub>IV</sub>	0,042	2	0,1588	0,4	-0,0231	1,5	1,32	0,16
O <sub>V</sub>	0,189	2	0,2211	0,4	-0,178	2	1,60	0,16
O <sub>VI</sub>	0,085	2	0,2324	0,4	0,149	2	1,80	0,17
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub>	0,3475	1,5	0,15369	0,35	-0,4526	1,5	0,91	0,14
H <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	-0,076	2	0,0892	0,4	-0,438	2	1,51	0,16
H <sub>2</sub> O <sub>III</sub>	-0,3672	1,5	0,09178	0,35	-0,0007	1,5	0,76	0,14
H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	-0,278	2	0,17605	0,35	0,3084	1,5	1,02	0,16

Tableau 2. Coefficients des facteurs de température anisotropes

	$\beta_{11} \times 10^4$	$\sigma_{\beta 11} \times 10^4$	$\beta_{33} = 10^4$	$\sigma_{\beta 33} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\sigma_{\beta 13} \times 10^4$
Ni	204	7	134	6	82	5
N <sub>I</sub>	90	35	35	27	0,3	27
N <sub>II</sub>	93	36	111	31	20	28
O <sub>I</sub>	89	31	226	31	117	27
O <sub>II</sub>	183	36	147	33	109	30
O <sub>III</sub>	178	34	145	32	114	28
O <sub>IV</sub>	241	38	113	27	129	28
O <sub>V</sub>	348	44	158	30	209	33
O <sub>VI</sub>	299	41	146	29	155	31
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub>	117	32	56	25	17	24
H <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	271	40	111	28	122	29
H <sub>2</sub> O <sub>III</sub>	47	28	105	25	23	23
H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	163	35	174	33	138	30

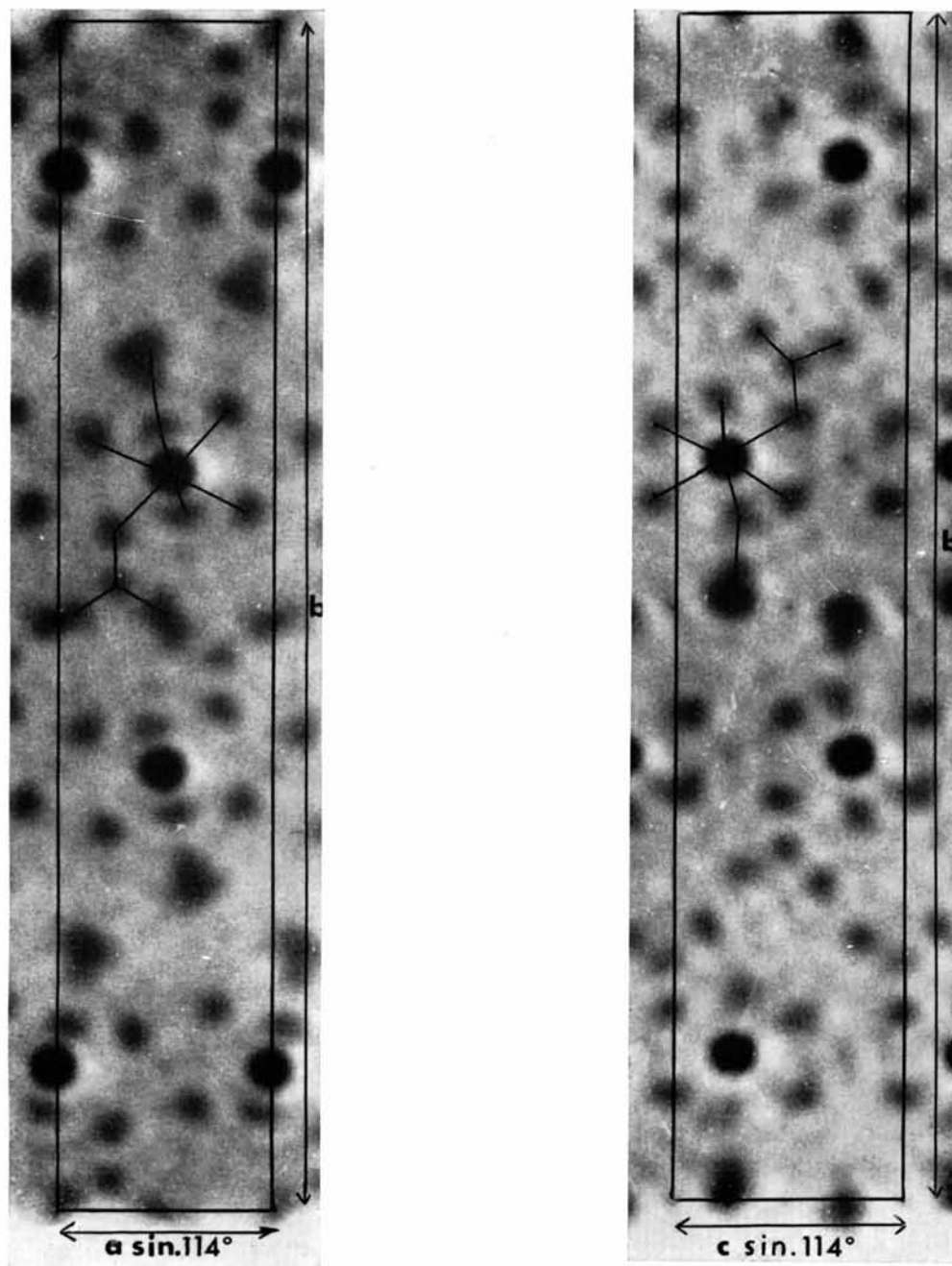


Fig. 1. Photosommes représentant les projections de densité électronique.

0,19. Puis en faisant suivre deux fois une série-différence par trois cycles de calcul, le résidu s'abaisse jusqu'à  $R=0,11$ .

*Affinement de la projection [001].* En faisant suivre cinq fois le développement optique d'une série-différence par trois cycles de calcul,  $R$  prend successivement les valeurs suivantes: 0,24; 0,19; 0,155; 0,135; 0,11.

*Affinement tridimensionnel de la structure*

Nous avons mis en oeuvre le programme d'affinement de Busing, Martin & Levy (1962); les calculs sont effectués avec un ordinateur Univac 1107. Nous utilisons les 350 facteurs de structure  $F_{0kl}$  et  $F_{hko}$  ainsi que 490 facteurs de structure  $F_{hkl}$  correspondant à des ré-

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène

	$x$	$\sigma_x$	$y$	$\sigma_y$	$z$	$\sigma_z$	$B$
H <sub>I,1</sub>	0,38	0,05	0,135	0,009	0,60	0,05	4,8 Å <sup>2</sup>
H <sub>I,2</sub>	0,262	0,05	0,171	0,009	0,60	0,05	4,9
H <sub>II,1</sub>	0,004	0,04	0,068	0,008	-0,39	0,04	2,5
H <sub>II,2</sub>	-0,03	0,03	0,114	0,007	-0,35	0,03	0,9
H <sub>III,1</sub>	-0,41	0,04	0,102	0,007	0,09	0,04	2,2
H <sub>III,2</sub>	-0,38	0,03	0,072	0,007	-0,05	0,03	2,0
H <sub>IV,1</sub>	-0,17	0,04	0,189	0,008	0,40	0,04	3,9
H <sub>IV,2</sub>	-0,31	0,04	0,163	0,007	0,47	0,04	3,3

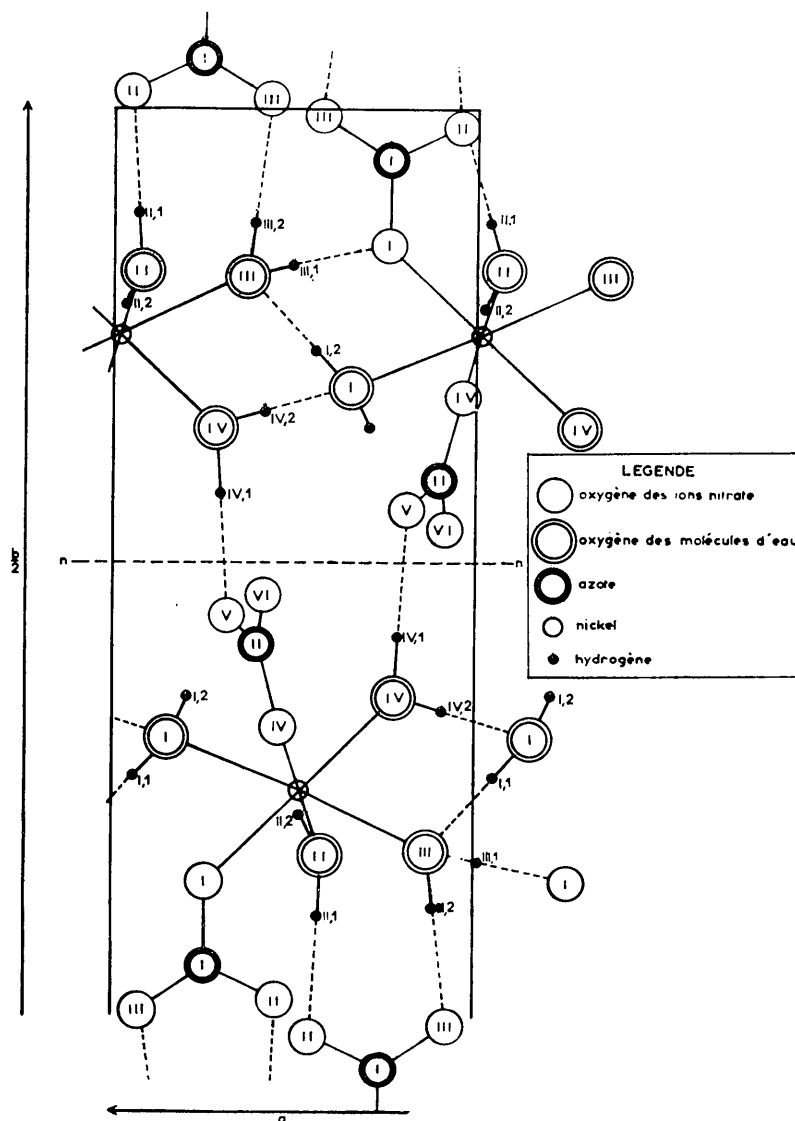


Fig.2. Projection suivant l'axe [001].

flexions d'intensité moyenne ou forte, situées sur quinze strates différentes. L'affinement concerne les paramètres x, y, z et B précédemment déterminés, ainsi que dix-sept facteurs d'échelle. Au terme de chacun des

quatre cycles de calcul, le résidu prend les valeurs suivantes: 0,96; 0,097; 0,086; 0,085.

Le calcul a été poursuivi en attribuant à chaque atome des coefficients de température anisotropes; la

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés

(F<sub>o</sub> × 100, KF<sub>c</sub> × 100)

Table with 10 columns of data (H, K, L, IF, J, KF, etc.) and 10 rows of numerical values representing structure factors.

valeur finale du résidu *R* est 0,074. Les valeurs des coordonnées et des facteurs de température des treize atomes ainsi que leurs erreurs standards sont réunies dans les Tableaux 1 et 2.

**Localisation des atomes d'hydrogène**

Les atomes d'hydrogène ont été localisés en tenant compte à la fois de données cristallographiques (distances et angles interatomiques des molécules d'eau, distances entre atomes d'oxygène compatibles avec l'établissement de liaisons hydrogène) et de la position des maximums résiduels des séries-différences de Cochran.

Les coordonnées et les facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène ont été affinés par la méthode des moindres carrés; après trois cycles de calcul, le résidu *R* s'abaisse de 0,085 à 0,081. Les coordonnées et les facteurs de température des atomes d'hydrogène sont réunis dans le Tableau 3.

Les atomes d'hydrogène participent à huit liaisons hydrogène dont l'existence a été confirmée par une étude des vibrations des groupements OH par spectrographie infrarouge (Gallezot, 1967). Nous avons observé huit bandes d'absorption correspondant aux vibrations des groupements OH; les fréquences déterminées à l'aide de la courbe de Nakamoto, Margoshes & Rundle (1955) en fonction des longueurs des liaisons hydrogène.

**Description de la structure**

*Coordination des atomes de nickel*

Chaque atome de nickel est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre molécules d'eau (H<sub>2</sub>O<sub>I</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>II</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>III</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>IV</sub>) et deux atomes d'oxygène (O<sub>I</sub>, O<sub>IV</sub>) appartenant chacun à un ion nitrate, ces deux atomes sont en position cis dans l'octaèdre (Figs. 2, 3 et 4).

Les distances et les angles interatomiques sont les suivants:

**Distances Ni-O**

Ni-H <sub>2</sub> O <sub>I</sub>	2,086 Å	Ni-H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	2,039 Å
Ni-H <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	2,053	Ni-O <sub>I</sub>	2,079
Ni-H <sub>2</sub> O <sub>III</sub>	2,084	Ni-O <sub>IV</sub>	2,052

Valeur moyenne: 2,065 Å  
 Erreur standard moyenne: 0,009 Å

**Distances O-O**

H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	2,884 Å	H <sub>2</sub> O <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>	3,140 Å
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	2,892	H <sub>2</sub> O <sub>III</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	2,816
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -O <sub>I</sub>	2,796	H <sub>2</sub> O <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	3,001
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -O <sub>IV</sub>	2,926	H <sub>2</sub> O <sub>III</sub> -O <sub>IV</sub>	2,875
H <sub>2</sub> O <sub>II</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>III</sub>	2,945	H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub> -O <sub>IV</sub>	3,052
H <sub>2</sub> O <sub>II</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	2,756	O <sub>I</sub> -O <sub>IV</sub>	2,640

Valeur moyenne: 2,894 Å  
 Erreur standard moyenne: 0,012 Å

**Angles O-Ni-O**

H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -Ni-H <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	90° 45'	H <sub>2</sub> O <sub>II</sub> -Ni-O <sub>I</sub>	96° 39'
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -Ni-H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	94 57	H <sub>2</sub> O <sub>III</sub> -Ni-H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	86 10
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -Ni-O <sub>I</sub>	86 58	H <sub>2</sub> O <sub>III</sub> -Ni-O <sub>I</sub>	92 16
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub> -Ni-O <sub>IV</sub>	90 34	H <sub>2</sub> O <sub>III</sub> -Ni-O <sub>IV</sub>	88 4
H <sub>2</sub> O <sub>II</sub> -Ni-H <sub>2</sub> O <sub>III</sub>	90 35	H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub> -Ni-O <sub>IV</sub>	96 29
H <sub>2</sub> O <sub>II</sub> -Ni-H <sub>2</sub> O <sub>IV</sub>	82 29	O <sub>I</sub> -Ni-O <sub>IV</sub>	79 26

*Structure des ions nitrate*

Les distances et les angles interatomiques sont les suivants:

**Ion nitrate I (N<sub>I</sub>, O<sub>I</sub>, O<sub>II</sub>, O<sub>III</sub>)**

Distances N-O		Distances O-O	
N <sub>I</sub> -O <sub>I</sub>	1,293 Å	O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	2,170 Å
N <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	1,244	O <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	2,167
N <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	1,213	O <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	2,154
Moyenne:	1,250	Moyenne:	2,163

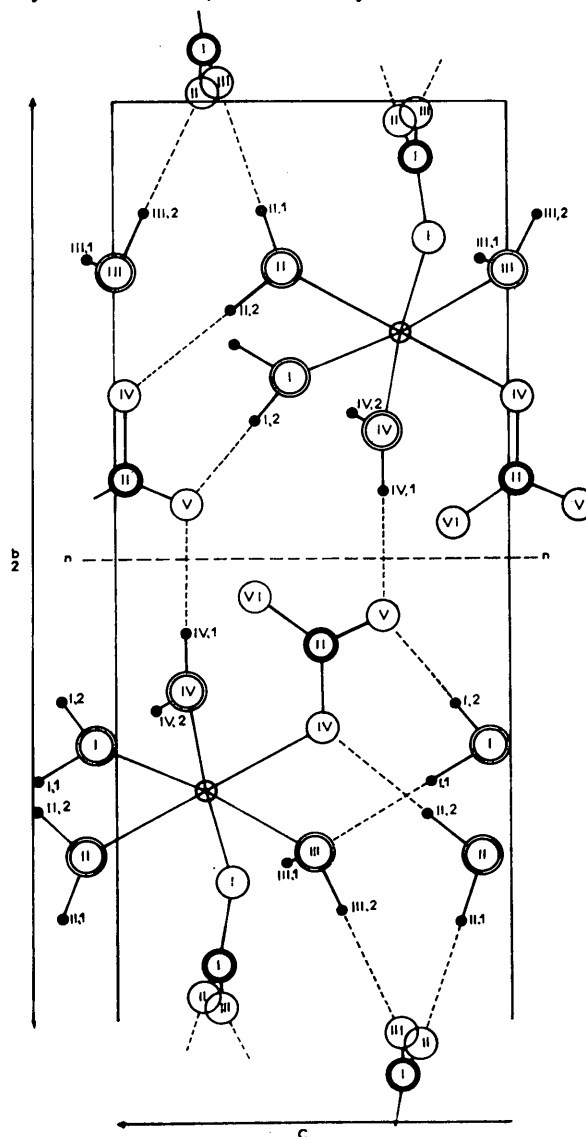


Fig. 3. Projection suivant l'axe [100].

Angles O-N-O		Angles O-O-O	
O <sub>I</sub> -N <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	117,65°	O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	59,55°
O <sub>II</sub> -N <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	123,81	O <sub>II</sub> -O <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	60,30
O <sub>III</sub> -N <sub>I</sub> -O <sub>I</sub>	118,52	O <sub>III</sub> -O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	60,15
Moyenne:	120°	Moyenne:	60°

Ion nitrate II (N<sub>II</sub>, O<sub>IV</sub>, O<sub>V</sub>, O<sub>VI</sub>)

Distances N-O		Distances O-O	
N <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>	1,304 Å	O <sub>IV</sub> -O <sub>V</sub>	2,203 Å
N <sub>II</sub> -O <sub>V</sub>	1,264	O <sub>V</sub> -O <sub>VI</sub>	2,179
N <sub>II</sub> -O <sub>VI</sub>	1,236	O <sub>IV</sub> -O <sub>VI</sub>	2,204
Moyenne:	1,268	Moyenne:	2,195

Angles O-N-O		Angles O-O-O	
O <sub>IV</sub> -N <sub>II</sub> -O <sub>V</sub>	118,25°	O <sub>IV</sub> -O <sub>V</sub> -O <sub>VI</sub>	60,40°
O <sub>V</sub> -N <sub>II</sub> -O <sub>VI</sub>	121,30	O <sub>V</sub> -O <sub>VI</sub> -O <sub>IV</sub>	60,35
O <sub>VI</sub> -N <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>	120,45	O <sub>VI</sub> -O <sub>IV</sub> -O <sub>V</sub>	59,25
Moyenne:	120°	Moyenne:	60°

L'erreur standard moyenne sur les distances interatomiques est 0,012 Å.

*Remarque:* On constate que les deux ions nitrate sont déformés: les liaisons N<sub>I</sub>-O<sub>I</sub> et N<sub>II</sub>-O<sub>IV</sub>, établies entre un atome d'azote et un atome d'oxygène coordonné à l'atome de nickel, sont plus longues que les autres liaisons N-O. En effet, on observe:

dans l'ion nitrate I: distance N<sub>I</sub>-O<sub>I</sub>, 1,293 Å  
moyenne des distances N<sub>I</sub>-O<sub>II</sub> et N<sub>I</sub>-O<sub>III</sub>, 1,228 Å

dans l'ion nitrate II: distance N<sub>II</sub>-O<sub>IV</sub>, 1,304 Å  
moyenne des distances N<sub>I</sub>-O<sub>V</sub> et N<sub>I</sub>-O<sub>VI</sub>, 1,250 Å

L'écart avec une symétrie ternaire parfaite est supérieur à l'incertitude expérimentale. Wells (1962) constate

la présence d'une dissymétrie semblable dans les nitrates covalents tels que CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>, FONO<sub>2</sub>. Une étude par spectrographie infrarouge des vibrations des ions nitrate dans le tétrahydrate, nous a confirmé le caractère partiellement covalent de la liaison atome de nickel-ion nitrate (Gallezot, 1967).

#### Arrangement des octaèdres et des ions nitrate

Le nitrate de nickel tétrahydraté présente une structure stratifiée: elle est constituée par un empilement de couches perpendiculaires à l'axe [010]. Deux couches d'ions nitrate s'intercalent entre deux couches occupées par les atomes de nickel et leur entourage octaédrique.

Dans la maille du tétrahydrate, quatre couches A, B, C et D d'octaèdres sont régulièrement espacées (Figs. 2, 3 et 5), la distance entre deux couches est égale au quart de la longueur de l'axe [010] soit 6,81 Å. A ces couches A, B, C et D sont liées huit couches 1A, 2A, 1B, 2B, etc. . . , d'ions nitrate. Sur la Fig. 5, les couches d'octaèdres sont schématisées par les plans passant par les atomes de nickel, et les couches d'ions nitrate sont schématisées par les plans passant par les atomes d'azote.

#### (a) Constitution des couches d'octaèdres

Dans les couches A, B, C et D, les octaèdres sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène. Décrivons les liaisons qui s'établissent entre les octaèdres appartenant à la couche B de cote  $y = \frac{1}{8}$ . Le plan moyen de cette couche passe par les atomes de nickel Ni(K), Ni(L), Ni(M), Ni(N) appartenant à quatre mailles adjacentes K, L, M, N (Fig. 4). Les atomes de cette couche sont projetés sur le plan de la figure.

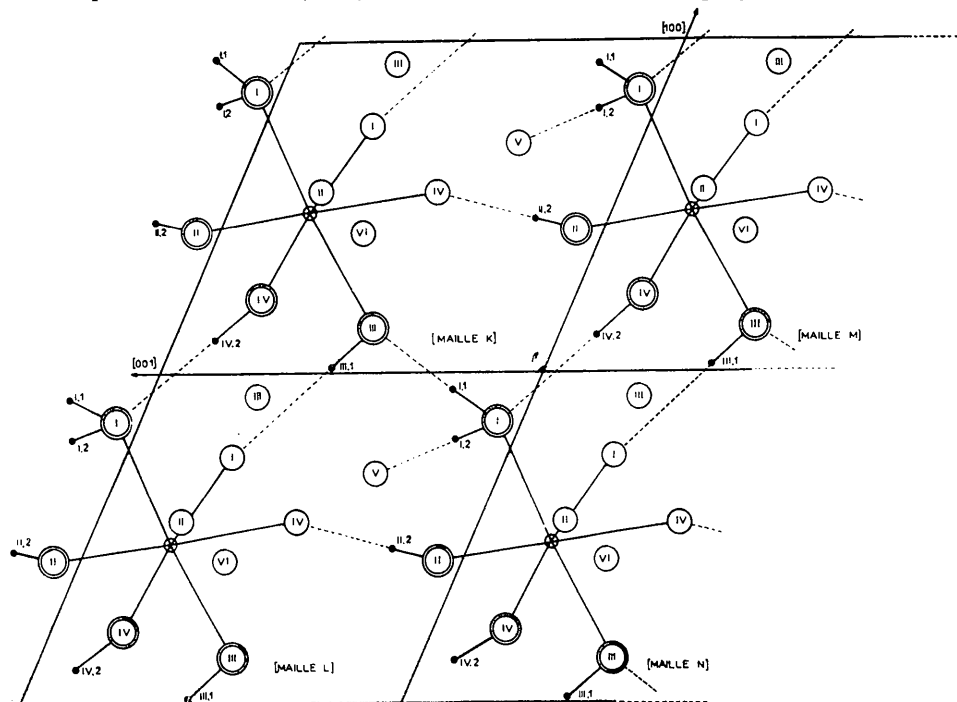
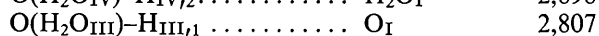
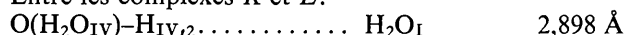


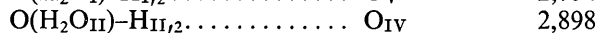
Fig. 4. Projection des atomes de la couche B sur le plan (080). (Les atomes d'azote ne sont pas représentés.)

Les liaisons hydrogène s'établissent ainsi:

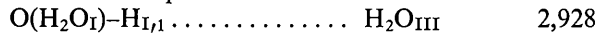
Entre les complexes *K* et *L*:



Entre les complexes *K* et *M*:



Entre les complexes *K* et *N*:



Ainsi dans une même couche, les octaèdres forment des chaînes parallèles aux axes [100], [001] et [10 $\bar{1}$ ] de

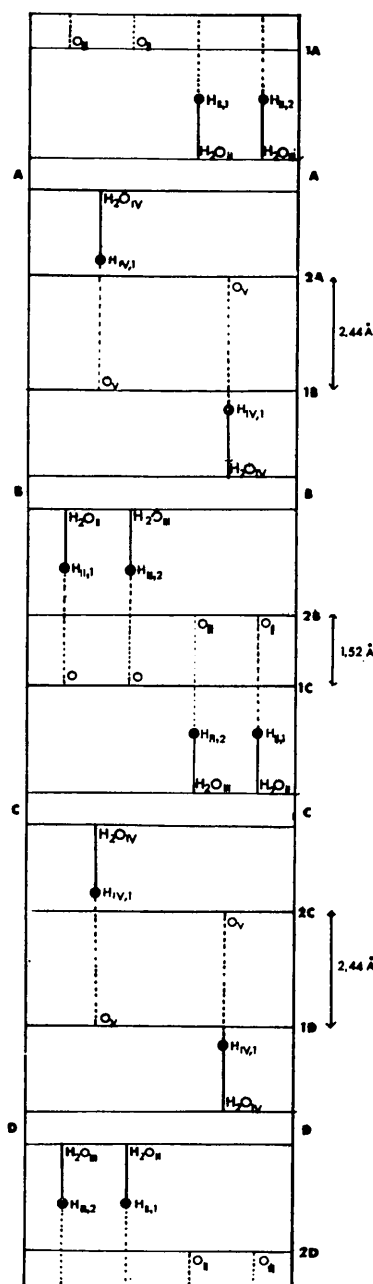


Fig. 5. Schema de la projection (100) montrant la disposition des couches.

la maille. Dans les directions [100] et [001], chaque octaèdre est lié au suivant par deux liaisons hydrogène, tandis que dans la direction [10 $\bar{1}$ ], chaque octaèdre est lié au suivant par une seule liaison hydrogène.

Les réseaux bidimensionnels ainsi formés présentent une cohésion maximum dans les directions des chaînes: les plans de clivage des cristaux de tétrahydrate sont effectivement parallèles à ces chaînes.

#### (b) Liaisons entre les couches d'octaèdres

La cohésion du cristal dans la direction [010], perpendiculaire aux couches, est assurée par des liaisons hydrogène. Ces liaisons s'établissent entre les molécules d'eau d'une couche d'octaèdres et les atomes d'oxygène des ions nitrate liés à une couche voisine.

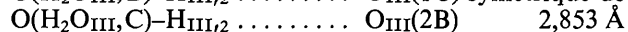
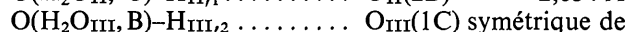
*Liaisons entre les couches A et B ou C et D.* Les Figs. 2, 3 et 5 montrent la présence de deux liaisons hydrogène par maille entre les couches A et B:



Ces deux liaisons sont symétriques par rapport au plan de symétrie *n*.

Les liaisons hydrogène entre les couches C et D sont symétriques des précédentes par rapport au centre de symétrie de la maille.

*Liaisons entre les couches B et C ou D et A.* Entre les couches B et C s'établissent quatre liaisons hydrogène par maille, symétriques deux à deux par rapport au centre de la maille:



Entre les couches A et D se trouvent également quatre liaisons hydrogène symétriques des précédentes par rapport au plan de symétrie *n*.

#### Références

- BRADLEY, A. J. (1935). *Proc. Phys. Soc.* **47**, 879.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORNL-TM-271. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261.  
 GALLETZOT, P. & WEIGEL, D. (1963). *C. r. Acad. Sci., Paris*, **256**, 2349.  
 GALLETZOT, P. (1967). À paraître.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 KAN, G. & COLE, W. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 38.  
 NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480.  
 PRETTRE, M. (1954). *J. Chim. Phys.* **51**, 409.  
 SIEVERT, A. & SCHREINER, L. (1934). *Z. anorg. Chem.* **219**, 105.  
 WATSON, R. E. & FREEMAN, A. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 27.  
 WEIGEL, D., IMELIK, B. & LAFFITE, P. (1962). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 345.  
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*. p. 626. Oxford: Clarendon Press.