Structure du Nitrate de Nickel Tétrahydraté

PAR PIERRE GALLEZOT, 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 Ni(NO₃)₂.4H₂O 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 $P_{1/n}$. 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 Ni(NO₃)₂.4H₂O 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 Ni(NO₃)₂.6H₂O est utilisée pour préparer les oxydes de nickel catalytiques; l'étude structurale des différents solides qui apparaissent au cours de cette décomposition: Ni(NO₃)₂.4H₂O; Ni(NO₃)₂. 2H₂O; Ni(NO₃)₂; Ni(NO₃)₂.2Ni(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 Cu $K\alpha$.

Les paramètres de la maille sont les suivants: $a=5,305\pm0,01$, $b=27,24\pm0,03$, $c=5,705\pm0,01$ Å $\beta=114^{\circ}\pm20'$.

Le volume de la maille est 753 Å³. 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 avions communiqué la maille double suivante:

a=5,31, b=27,20, c=10,46 Å (axe [102] 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 quatres 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 μ =41,6 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 reflexions hk0. Puis avec un cristal tournant autour de l'axe [010], nous avons enregistré les taches des plans réciproques h1l, h2l, ... h_116_l , soit au total 776 reflexions 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 effectuées avec la matrice complète à l'aide d'un ordinateur IBM 7044.

Nous avons utilisé les tables de diffusion de l'ion Ni²⁺ (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_{hk0} .

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	$\sigma_x imes 10^3$	у	$\sigma_y imes 10^3$	z	$\sigma_z imes 10^3$	B (Å ²)	σB
Ni	-0.0165	0,4	0.12490	0.07	0.2722	0.3	1.60	0.05 Å ²
NI	0,242	2	0,0277	0,4	0,239	2	0,73	0,17
NII	0.102	2	0.2052	0.4	-0.018	2	0.92	0.17
OI	0,244	2	0,0748	0.4	0,207	2	1,32	0.16
OII	0.046	2	0.0098	0.4	0.2774	1.5	1.19	0.16
OIII	0.426	2	0.0037	0.4	0.2226	1.5	1.21	0.15
OIV	0.042	2	0.1588	0.4	-0.0231	1.5	1.32	0.16
Ov	0,189	2	0.2211	0.4	-0.178	2	1,60	0.16
Ovi	0.085	2	0.2324	0.4	0.149	2	1.80	0.17
H ₂ O ₁	0.3475	1.5	0.15369	0.35	-0.4526	1.5	0.91	0.14
H ₂ O ₁₁	-0.076	2	0.0892	0.4	-0.438	2	1.51	0.16
H ₂ O ₁₁₁	-0.3672	1.5	0.09178	0.35	-0.0007	1.5	0.76	0.14
HOIV	-0.278	2	0.17605	0.35	0.3084	1.5	1.02	0.16

Tableau 2. Coefficients des facteurs de température anisotropes

	••	•		-	-		
	$\beta_{11} \times 10^4$	$\sigma_{\beta_{11}} imes 10^4$	$\beta_{33} = 104$	$\sigma_{\beta 33} imes 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\sigma_{eta_{13}} imes 10^4$	
Ni	204	7	134	6	82	5	
NI	90	35	35	27	0,3	27	
NII	93	36	111	31	20	28	
OI	89	31	226	31	117	27	
O11	183	36	147	33	109	30	
OIII	178	34	145	32	114	28	
OIV	241	38	113	27	129	28	
Ov	348	44	158	30	209	33	
Ovi	299	41	146	29	155	• 31	
H_2O_I	117	32	56	25	17	24	
H_2O_{11}	271	40	111	28	122	29	
H_2O_{111}	47	28	105	25	23	23	
H ₂ O ₁ v	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_{hk0} 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	σ_x	У	σ_y	Z	σ_z	В
$H_{I,1}$	0,38	0,05	0,135	0,009	0,60	0,05	4,8 Ų
$H_{I,2}$	0,262	0,05	0,171	0,009	0,60	0,05	4,9
H11.1	0,004	0,04	0,068	0,008	-0,39	0,04	2,5
$H_{II,2}$	-0,03	0,03	0,114	0,007	-0,35	0,03	0,9
$H_{III,1}$	-0,41	0,04	0,102	0,007	0,09	0,04	2,2
H111, 2	-0,38	0,03	0,072	0,007	-0,05	0,03	2,0
HIV, 1	-0,17	0,04	0,189	0,008	0,40	0,04	3,9
HIV,2	-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	
$(F_o \times 100, KF_c \times 100)$							

H K	L	17 1	ĸ₽	HKL	١٣J	KF_	вк	L	1F_I	44.	н	κι	IF_I	KF_	11	κι	18.1 KF	нкі	1.41	۳ŗ.	HKL	15 1 15
0 2	000	165 1112 - 591	119 1149 534	4 6 0 4 7 0 4 8 0	233 333 513	211 - 341 484	0405	2	248 263 - 631 -	197 239 051	1 1 1	2 4 2 5 2 6	891 963 801	-754 -1124 919	1	5 5 5 6 .	773 -796 741 823 810 884	2 9 -1 3 9 -3 2 9 -4 3 9 -3	2122 1174 1305	-1992 1176 1218	1 13 -6 2 13 -1 2 13 -2 2 13 -3	933 905 1151 1166 1380 1324 923 798
0 8 0 10 0 12 0 14	0	1462 1033 714 973	1701 851 320 867	4 9 0 4 10 0 4 11 0 4 12 0	110 179 316 534	-133 -203 293 -534	0 7 0 8 0 9 0 10	3	483 368 114 506	478 336 -76 551	1 1 1	2 -1 2 -2 2 -3 2 -4	638 820 949	484 -702 -711 937	1	5-2	2894 2875 2008 1988 523 -553	3 9 -1 3 9 -2 3 9 -2	1305 773 636	1279 -625 -650	2 13 -4 2 13 -5 2 13 -6	1215 - 1225 1044 98 648 643
0 16 0 18 0 20	000	88 368 1080	170 218 -991	4 13 0 4 14 0 4 15 0 4 15 0	122 177 238	- 87 -137 -249 707	0 11 0 12 0 13 0 14	3	334 291 597	237 232 567	1 2 2 2	2 -6 2 3 2 3 2 5	1070 3780 660 874	-1119 -3906 608 -907	1 2 2	5-5 5-6 5 1 5 5	1083 - 1160 1078 1099 1181 1004 611 666	49-1 49-2 49-3	639 1109 735	-596 -1119 681) 1) 2) 1) 3) 1) -1	1717 1664 665 -631 1279 -1204
0 24 0 26 0 28	000	1013 199 716	959 223 -720	4 17 0 4 18 0 4 19 0	169 55 202	172	0 15 0 16 0 17	1	215 369 85	182 338 26	2 2 4 4	2 - 1 2 - 2 1 - 4 1 - 5	1953 1474 737	-1266 -1216 636	2 2 2 2	5 -1 5 -2 5 -3 5 -5	1632 1487 1400 1284 1393 -1296 742 688	49-4 49-5 49-6 591	774 1176 884 556	793 - 1271 - 898 456) 1) -2) 1) -3) 1) -4 4 1) -1	1026 918 703 -699 1372 1480
0 30 0 32 0 34 1 1	0000	687 233 1342	649 264 1568	4 21 0 4 22 0 4 23 0	494 183 46	- 496 - 169 - 31	0 19 0 20 0 21	3	50 158 171	23 111 152	455	1 -6 1 1 1 2	896 857 530	-815 -788 -545	2 3	5-6	526 519 758 -898 1148 1127	592 59-1 59-2	564 727 937 943	-745 762 -983	4 13 -2 4 13 -3 4 13 -4 4 13 -5	800 834 706 -678 795 -712 720 551
1 2 1 3 1 4 1 5 1 1 5	0000	368 1402 270 490	-272 -1675 180 -548	424 0 425 0 5 1 0 5 2 0	355 212 405 164	298 220 407 127	0 22 0 23 0 24 0 25	3	448 - 213 39 132	-415 200 -40 98	566	1 - 2 1 - 3 1 - 2 1 - 3	541 481 585	- 502 - 333 494	3	5 -1 5 -2	750 -795 1445 -1406 1488 1480	59-4 59-5 69-1	88) 625 471	892 474 - 404	5 13 -1 5 13 -2 5 13 -4	1279 -1285 759 550 912 -770
1617	0000	1212 - 330 253	- 1204 401 - 226 1443	530 550 560	99 314 357 401	-87 -350 -396 -401	020027028	3	543 474 44 28	453 -401 -73 -19	6623	1 -4 1 -5 2 -3 2 -5	873 733 3201 706	835 -770 -3392 172	3	5 -4 3 -7 5 -1	1135 -1081 402 476 567 568	1 10 1 1 10 2 1 10 4	2545 1396 1005	-2194 1265 -1053	6 13 -1 6 13 -2 6 13 -4	628 223 759 894 841 -1182
1 10 1 11 1 12	0000	1030 1328 1047	-909 -1334 900	5 7 0 5 8 0 5 9 0	512 63 430	448 32 372	0 30 0 0 1 0 2 0	5444	310 1206 455 414	-264 1265 -445 187	2 3 3 3	2 -7 2 1 2 -3 2 -4	644 813 1464 1916	-629 745 -1510 1941	4444	5-2 5-4 5-0	1897 1914 488 -499 588 -533 1419 1434	1 10 -1 1 10 -1 1 10 -2	2110 638 1346	-752 -1792 -382 1289	1 14 3 1 14 4 1 14 -1	1087 1092 886 583 1485 1320
1 14 1 15 1 16	0000	617 477 641	-523 532 -538	5 11 0 5 12 0 5 13 0	289 159 202	-257 -130 -151	04	4 4 4 4	261 587 409	-270 -581 418	3344	2 -5 2 -6 2 1 2 1	1172 1381 2133 893	1113 -1533 -2156 876	4555	5-7 5-1 5-2 5-3	327 -334 917 816 493 394 823 887	1 10 -0 2 10 1 2 10 3 2 10 -1	1429 3639 2284 4838	-1512 -3814 2320 5232	$ \begin{array}{r} 1 & 14 & -2 \\ 1 & 14 & -4 \\ 1 & 14 & -6 \\ 2 & 14 & 1 \end{array} $	1006 -988 759 711 850 806
1 18 1 19 1 20	0000	107 702 485	68 -725 -446	5 15 0	284 196 245	269 -191 239	0 7 8 0 9	444	212 520 214	198 525 - 184	444	2 -1 2 -2 2 -3	2036 1611 1696	2000 - 1560 - 1697	5656	5-4 5-2 5-3	580 -494 563 484 1192 -1211 775 786	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1570 1010 1129 799	-1433 -1051 1027 704	$ \begin{array}{r} 2 & 14 & 3 \\ 2 & 14 & -1 \\ 2 & 14 & -2 \\ 2 & 14 & -3 \end{array} $	2051 -1819 3694 -4178 1287 -1178 1275 1240
1 22 1 23 1 24	000	55 382 649	-80 382 568	5 19 0	169 97 77	- 163 - 12 - 36	0 11 0 12 0 13		238 254 87	-228 -244 73	555	2 - 5 2 - 1 2 - 2	1005 1140 965	931 1178 - 950	1 1 1	6 1 6 2 6 3 6 6	3272 2805 364 164 2464 2399 485 -502	2 10 -6 3 10 -1 3 10 -2 3 10 -2	083 1455 1184 1246	-665 1273 -1082 1131	2 14 -4 2 14 -5 2 14 -6 3 14 1	697 692 1900 - 1605 774 - 734 747 - 602
1 25 1 26 1 27 1 28	0000	565 236 588 272	575 220 -634 -235	6 1 C) 94) 146) 196) 464	76 - 157 194 - 484	0 14 0 15 0 16 0 17	444	173 121 246 59	134 94 251 - 38	556	2 -5 2 -6 2 -1	692 1170 643	675 - 1225 504	1	6 -1 6 -2 6 -3	1477 1194 2284 2280 1633 1595	3 10 - 3 10 - 4 10	659 1124 905	632 -1021 -907	3 14 -1 3 14 -2 3 14 -3 3 14 -3 3 14 -4	443 -293 2008 2034 743 -525 920 -884
1 29 1 30 1 31 1 32	0000	575 55 315 213	-496 -38 264 -174	650) 30) 30) 311) 281	-27 32 -361 311	0 18 0 19 0 20 0 21	444	83 193 232 259	-84 -181 -190 219	6 () 1	2 - 2 2 - 4 2 - 5 3 1	581 545 527 700	-609 446 -907	2 2 2	6 3 6 5	2516 2725 1714 - 1728 951 1021	4 10 - 4 10 - 4 10 -	1176 1579 738	-1160 -1587 -605	3 14 -6 4 14 1 4 14 -1 4 14 -1	809 809 968 885 1245 - 1252
1)) 1)4 2 0 2 1	0000	133 66 1289 750	109 40 1237 -670	0102	96 1255 96 492	60 -1668 -105 -429	0 22 0 23 0 24 0 25	444	204 48 526 243	-137 -42 451 -241	1) 2) -2) -)	1838 2130 769 2335	1697 2203 971 -2325	2 2 2 2	6 -2 6 -4	1828 - 1556 3012 3219 1436 1440	4 10 - 5 10 - 5 10 -	738 894 680	-747 -977 -707	5 14 1 5 14 -2 5 14 -3	602 - 589 965 797 790 - 649
2 3 4 5	0000	371 843 1055 863	191 805 - 1073	05	497 545 817 603	508 609 -748 -511	0 26 0 27 0 28 0 1	4445	28 112 225 50	-16 -107 -255 17	1 1 2 2	3-4	1688 1180 922 538	-1689 1194 -824 549	22	6 1	1634 - 1642 392 328 1279 - 1214 706 629	5 10 - 6 10 - 1 11 . 11	2030 553 3695 1821	481 -2622 1872	1 15 1 1 15 2 1 15 3	2270 2490 1297 -1353 599 -604
2627	0000	368 95 1864	360 -77 2049	0 9 0 10 0 11 0 12	45) 1012 152 515	367 - 1056 - 94 - 458	02 03 04	5555	156 171 202 169	-152 167 -209 156	2222) 4) -1) -2) -3	1044 1551 2377 1458	-1170 -1137 -2305 -1395	3	6 - 3 6 - 3 6 - 4	903 874 2261 -2105 1635 -1693		821 1751 2962	-733 1818 2981	1 15 5 1 15 -1 1 15 -2	821 843 2068 -2278 1773 -1887
2 10 2 11 2 12	000	412 257 726	327 -203 -774	0 13 0 14 0 15 0 16	1 316 1 515 1 175 1 184	243 546 -144	0 1	5555	248 428 122 82	223 -437 -69	2 2 2 3	3-4 3-0 3-7	1586 852 453 543	1651 - 998 - 539 - 595	344	6 - 6 6 - 1 6 - 4	786 829 920 873 1194 - 1274 1048 1031	1 11 - 11 - 11 - 111 -	2024 2178 961 470	-2573 -2212 1019 -438	1 15 -5 1 15 -4 1 15 -5 1 15 -6	1640 1701 1342 - 1159 528 - 493
2 14 2 15 2 16	000	306 340 1057	283 -272 1084	0 17 C 18 0 19	159 1484 236	- 128 - 1485 185	0 10	5555	523 240 195	- 546 228 - 205	3) 4) 1) 4	647 888 864	584 896 -856 1617	555	6 -2 6 -3 6 -4 6 -6	1269 1335 792 -831 994 -1023 1468 1641	2 11 2 11 2 11 2 11 2 11 -	2 624 3 705 5 492 1 583	-526 -602 405 385	2 15 1 2 15 3 2 15 -1 2 15 -2	579 520 855 726 2434 -2312 1006 857
2 18 2 19 2 20	000	335 143 89	286 -75 -80	0 21 0 22 0 23	592 59	-04 540 -61	0 14	5555	484 211 128	434 - 183 - 89	3	3-2	707 1703 1172	724 - 1672 - 1176 1243	6 6 1	6 -1 6 -3 7 1 7 2	1010 -1013 958 962 1675 1716 1831 -1876	2 11 - 2 11 - 2 11 - 2 11 - 2 11 -	1334 1549 772 1385	-1303 -1521 838 1456	2 15 -3 2 15 -4 2 15 -5 3 15 1	1200 1297 1270 - 1260 1795 - 1602 1211 1189
2 22 24 2 24 2 25	0000	130 762 187	- 35 107 790 - 169	0 25 0 26 0 27	111 536	54 - 516 - 78	0 18 0 19 0 21		476 248 130	-449 240 133	17444	3-6	686 739 1060	678 683 - 1692	1 1	7 3 7 4 7 6 7 1	1300 -1313 807 767 436 -549 2212 -2331	3 11 3 11 3 11 3 11	1722 1606 736 527	- 1780 1639 527 - 494) 15 2) 15 3) 15 -1) 15 -2	2081 -1867 905 -876 1953 -2000 2732 -2953
2 25 2 26 2 27 2 28	0000	69 79 167 945	-51 99 139 -821	0 28 0 29 0 30 0 31		20 114 85 82	023	5566	82 188 297	-93 -143 265	400	3-6	923 1389 694	-960 -1384 633		7 - 2 7 - 3 7 - 4	1105 -1161 1191 1233 1665 1636 908 -833	3 11 - 3 11 - 3 11 - 1 12	1771 2 430 3 737 1 1363	1853 - 147 - 732 - 1297	3 15 -4 3 15 -5 4 15 -1 4 15 -2	739 742 1233 -1026 1180 -1180 786 805
2 29 2 30 2 31 2 32	0000	108 114 208 433	90 76 - 196 391	0 32 0 33 0 34 0 34 0 34 0 34 0 34 0 34	93 123 293 1272	-67 -83 -292 -1316	004	6 6 6	303 204 208 117	- 303 190 - 197 - 114		3-3	565 882 476 399	-810 449 417	2222	7 -1 7 -2	972 886 195 281 687 640 888 840	1 12 1 12 1 12	845	515 -498 -751 782	4 15 -4 4 15 -5 4 15 -6 5 15 -1	2502 -2385 635 -591 847 865 1410 -1393
2))) 1) 2) 2	0000	104 1205 454 1055	127 1205 414 - 1028	01	142 778 269 462	139 -720 -151 -296	07		144 338 184 22	- 140 - 322 186 - 04	0 6 6	3 - 4 3 - 5 4 1	646 698 581	586 646 - 508	223	7	1426 - 1465 693 774 472 573	1 12 - 1 12 - 1 12 - 1 12 -	2 311 3 1476 4 612 5 761	324 - 1441 548 712	5 15 -2 5 15 -4 1 16 1 1 16 2	1458 -1445 677 513 1104 -968 1639 1456
3 5 3 6 3 7	0000	1225 886 524 1182	1143 -885 -482 1187	05	540 482 310 1351	-496 -388 216 -1368	0 11 0 12 0 13 0 13	•	227 187 161 196	246 199 -171 -236	1	****	1945 490 706 2603	- 312 - 312 - 498	1		1036 - 990 1013 - 1044 566 497	1 12 -1 2 12 3 12	857 1 1084 2 2357	920 972 2503	1 16 3 1 16 4 1 16 5	781 713 1187 - 1041 1030 - 1099
3 8 3 9 3 10	0000	535 189 53	-482 254 31	0 9 0 10 0 11 0 12	165 330 505 872	141 -238 473 817		1 2 3	2575 - 2021 - 2155 1102	2711 1927 2241 1181	1 1 1	4 - 3 4 - 3 4 - 4	3752 1738 1039 1150	3630 -1751 839 1158	1	7 -2 7 -3 7 -4	1141 -1183 342 -237 1243 1235	2 12 - 2 12 - 2 12 - 2 12 -	2 2028 3 1489 4 1443	2074 - 1385 - 1448	1 16 -2 1 16 -3 1 16 -5	487 327 2028 80 15 2003 -1935 595 -427
) 12) 1)) 14	0000	158 279 227	23 -276 -200	0 13 0 14 0 15 0	2 282 139 1318	-255		5 -1	691 602 1193 1057 -	-673 -669 1255 1062	1 2 2 2	4-6-1-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-	936 1096 1136 1496	791 1072 1246 - 1667	3444	7 -1 7 -1 7 -3	1089 1063 527 -465 1383 1349	3 12 3 12 3 12 3 12 -	1 894 2 916 1 2433	-800 915 2623	2 16 2 2 16 3 2 16 4	3482 - 3727 755 - 623 857 943
3 16 3 17 3 18	0000	272 420 50	248 361 31	0 17 0 18 0 19	32 270 388	39 -240 340		-1	418 536 368 2008	-412 -469 -402 1935	2 2 3 3	4 -1 4 -2 4 1 4 1	520 2095 1429 549	- 342 2095 - 1378 - 557	4455	7 -6	613 504 630 -561 777 -768) 12 -) 12 -) 12 - 4 12) 1178 5 2444 2 1107	-1243 2261 1123	2 16 -2 2 16 -3 2 16 -4	3337 -3464 1636 -1420 2819 2923
3 20 3 21 3 22	000	428 271 488	- 412 - 243 - 542	0 21 2 0 22 2 0 23 2	70 231 137	- 94 - 18 5 - 81	21		805 1305 - 756	-691 1525 879	3	1 - 1 - 3 - 4 - 4 - 4 - 4 - 4 - 4 - 4 - 4 - 4	1869 1774 1006 842	1787 - 1905 - 907 - 898	55	7-345	597 343 760 702 639 -505 598 -660	4 12 - 4 12 - 5 12 - 5 12 -	4 799 1 1888 3 103	-756 1905 -982	3 16 1 3 16 2 3 16 3	500 -473 529 -528 529 498
3 24 3 25 3 26	0000	100 491 147	-84 -84 415 -133	0 25 2 0 26 2 0 27 2	258 146 144	243 -89 -87		3	717 711 1249	689 701 1165	4444	4 - 1	969 565 1839 685	1151 614 1940 639		7-2 9 1 9 3	711 643 2264 -2219 1210 -1204 -18 716	5 12 - 5 12 - 1 13 1 13	1022 5 1839 1 2373 2 1479	2007 2382 1442	3 16 -2 3 16 -5 4 16 -1 4 16 -2	1176 - 1162 739 726 1021 - 1043
3 28 3 29 3 30	0000	87 382 357	-411 -80 -422 -401	0 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	123 35 45	- 12 - 19 - 69 - 69		- 4	2273 - 1296 669	2232		3 1 1 1	431 1093 1026 1870	-412 -1083 1003 -2116		9 5 9 - 1 9 - 2 9 - 3	-89 -760 3467 3622 3279 -3272 1302 -1244	1 13 1 13 1 13 1 13 1 13 -	3 50 4 166 5 102 1 148	-506 -1493 1031 -1541	4 16 -3 4 16 -4 4 16 -5 5 16 -1	2122 1999 888 828 1277 -1256
4 1 4 3	0000	715 173 299 389	687 147 276 387	0 32 2 0 33 2 0 1 3 0 2 3	176 128 369 1963	- 105 100 301 1485			1798 - 858 952 1138	1775 819 821 1118	1	4 - 1 - 2 - 2	746 887 2207 961	-720 928 2282 -983	1 1 1 2	9-4 9-5 9-1	945 898 1055 1037 919 -864 970 888	1 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1	2 228 3 1628 4 144 5 920	2422 3 1643 7 -1428 0 -766	5 16 -2 5 16 -3 5 16 -5	783 554 1273 -1363

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 cristallochimiques (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 de ces bandes sont en bon accord avec 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_2O_I , H_2O_{II} , H_2O_{III} , H_2O_{IV}) et deux atomes d'oxygène (O_I , O_{IV}) 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 ₂ O ₁	2,086 Å	Ni–H ₂ O _{IV}	2,039 Å
Ni–H ₂ O _{II}	2,053	Ni–OI	2,079
Ni–H ₂ O _{III}	2,084	Ni-O _{IV}	2,052

Valeur moyenne: 2,065 Å

Erreur standard moyenne: 0,009 Å

Distances O-O

$H_2O_I - H_2O_{II}$	2,884 Å	H ₂ O _{II} –O _I	3,140 Å
$H_2O_I - H_2O_{IV}$	2,892	$H_2O_{III}-H_2O_{IV}$	2,816
H ₂ O _I –O _I	2,796	H ₂ O _{III} -O _I	3,001
$H_2O_{I-}O_{IV}$	2,926	$H_2O_{III}-O_{IV}$	2,875
H ₂ O _{II} -H ₂ O _{III}	2,945	$H_2O_{IV}-O_{IV}$	3,052
$H_2O_{II}-H_2O_{IV}$	2,756	O _I -O _{IV}	2,640

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

			\sim	-	~
•••	αc	<u>``</u>			
	U 16	· · ·		- 1 -	
X11	<u> </u>		\sim		<u> </u>

H ₂ O _I -Ni-H ₂ O _{II}	90°45′	H ₂ O _{II} –Ni–O _I	96°	'39'
H ₂ O _I -Ni-H ₂ O _{IV}	94 57	H ₂ O _{III} -Ni-H ₂ O _{IV}	86	10
H ₂ O _I -Ni-O _I	86 58	H ₂ O _{III} -Ni-O _I	92	16
H ₂ O _I -Ni-O _{IV}	90 34	H ₂ O _{III} -Ni-O _{IV}	88	4
H ₂ O _{II} -Ni-H ₂ O _{III}	90 35	H ₂ O _{IV} -Ni-O _{IV}	96	29
H ₂ O _{II} -Ni-H ₂ O _{IV}	82 29	O _I -Ni-O _{IV}	79	26

Structure des ions nitrate

Les distances et les angles interatomiques sont les suivants:

	[on	nitrate	I	$(N_{I},$	O _I ,	O _{II} ,	OIII)
--	-----	---------	---	-----------	------------------	-------------------	------	---

Distances	5 N–O	Distances O–O			
$N_{I}-O_{I}$	1,293 Å	$O_{I}-O_{II}$	2,170 Å		
$N_{I}-O_{II}$	1,244	$O_{II} - O_{III}$	2,167		
$N_{I}-O_{III}$	1,213	$O_{III} - O_{I}$	2,154		
Moyenne:	1,250	Moyenne:	2,163		



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

Angles O	-N-O	Angles O–O–O			
$O_{I}-N_{I}-O_{II}$	117,65°	$O_{I}-O_{II}-O_{III}$	59,55°		
O _{II} -N _I -O _{III}	123,81	$O_{II} - O_{III} - O_{I}$	60,30		
O _{III} -N _I -O _I	118,52	$O_{III} - O_{I} - O_{II}$	60,15		
Moyenne:	120°	Moyenne:	60°		

Ion nitrate II (NII, OIV, OV, OVI)

Distances N–O Dist		ances O–O	
1,304 Å	$O_{IV} - O_V$	2,203 Å	
1,264	Ov-Ovi	2,179	
1,236	$O_{IV}-O_{VI}$	2,204	
1,268	Moyenne:	2,195	
Angles O–N–O		Angles O-O-O	
118,25°	$O_{IV} - O_{V} - O_{VI}$	60,40°	
121,30	$O_{V} - O_{VI} - O_{IV}$	60,35	
120,45	$O_{VI} - O_{IV} - O_{V}$	59,25	
120°	Moyenne:	60°	
	N-O 1,304 Å 1,264 1,236 1,268 N-O 118,25° 121,30 120,45 120°	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	

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_{I} - O_{I} et N_{II} - O_{IV} , établies entre un atome d'azote et un atome d'oxygène coordiné 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_I-O_I, 1,293 Å moyenne des distances N_I-O_{II} et N_I-O_{III}, 1,228 Å

dans l'ion nitrate II: distance N_{II}-O_{IV}, 1,304 Å moyenne des distances N_I-O_V et N_I-O_{VI}, 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_3ONO_2 , $FONO_2$. 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 nickelion 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:		
$O(H_2O_{IV})-H_{IV_12}$	H_2O_I	2,898 Å
$O(H_2O_{III})-H_{III_{11}}$	OI	2,807
Entre les complexes K et M :		
$O(H_2O_I)-H_{I_1/2}$	Ov	2,754
$O(H_2O_{II})-H_{II_12}$	OIN	2,898
Entre les complexes K et N :		
$O(H_2O_I)-H_{I_1I}$	H_2O_{III}	2,928

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

$O(H_2O_{IV}, B) - H_{IV,1} \dots \dots$	$O_V(2A)$	2,806
$O(H_2O_{IV}, A) - H_{IV}, 1 \dots \dots$	$O_v(1B)$	2,806

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:

$O(H_2O_{II}, B)-H_{II_1}$	$O_{II}(1C)$	symétrique de
$O(H_2O_{II}, C)-H_{II_{/1}}$	$O_{II}(2B)$	2,834 Å
$O(H_2O_{III}, B) - H_{III_{12}} \dots \dots$	$O_{III}(1C)$	symétrique de
$O(H_2O_{III},C)-H_{III},2$	$O_{III}(2B)$	2,853 Å

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.
- GALLEZOT, P. & WEIGEL, D. (1963). C. r. Acad. Sci., Paris, 256, 2349.
- GALLEZOT, P. (1967). À paraître.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040.
- KAAN, 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.