

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	$-2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2$ $M_p = 2, p = 7,038 \text{ \AA}$ $-\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M_p = 3, p = 17,94 \text{ \AA}$			
Sels de nickel	$-x\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{Ni(NO}_3)_2$ $M_p = 2, p = 6,88 \text{ \AA}$ $-\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M_p = 3, p = 17,79 \text{ \AA}$		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)°; $U = 743$ Å³; $Z = 4$; $D_m = 3.41$ g cm⁻³, $D_x = 3.40$ g cm⁻³. 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 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 4OH^- and 2NO_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-

paraissent deux types de cristaux représentés Figs. 1(a) et (b). L'étude cristallographique effectuée sur chaque sorte montre que les paramètres b , c et β de la maille monoclinique sont identiques dans les deux cas, mais le diagramme de cristal tournant autour de l'axe a présente, dans le cas des cristaux de la Fig. 1(a), de nombreuses strates intermédiaires de faible intensité. La phase 1(a) ne serait donc, en fait, qu'une surstructure de la phase 1(b). L'étude structurale a donc été effectuée sur les cristaux de cette phase ordonnée [Fig. 1(b)].

Les intensités diffractées des réflexions $hk0$, $h0l$, $0kl$ à $3kl$ ont été enregistrées, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante selon la technique des films multiples. Les intensités, mesurées par microdensitométric, ont été mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été entreprise en raison des dimensions réduites des cristaux. 419 réflexions indépendantes, dont $\frac{1}{2}$ environ d'intensité faible, ou très faible, ont été ainsi mesurées. Les extinctions systématiques relevées sont telles que $h0l$ ($l = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$) (groupe spatial $P2_1/c$).

Résolution et affinement de la structure

Les positions des atomes de zinc, formant un réseau hexagonal perpendiculaire à l'axe a , à la coordonnée approximative $x=0$, ont été déterminées à partir des projections $0kl$, $h0l$ et $hk0$ de la fonction de Patterson.

En raison de cette pseudo-symétrie des atomes de zinc, les coordonnées des atomes d'oxygène et d'azote n'ont pas été déterminées selon la méthode classique de l'atome lourd, mais par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

L'environnement pseudo-octaédrique de chaque atome de zinc par six atomes d'oxygène (provenant de groupements OH^- ou NO_3^-) est établi de façon formelle. Mais il est possible d'envisager un désordre total ou partiel des groupements nitrate quoique, comme nous l'avons indiqué dans l'article I, l'abaissement de symétrie (hexagonal \rightarrow monoclinique) 'prêche' plutôt en faveur d'un ordre total de ces groupements. Aussi, afin de respecter le cas le plus général, avons-nous considéré, au départ de l'affinement :

- 3 atomes de zinc en positions ordonnées,
- 6 atomes d'oxygène en positions ordonnées,
- 2 atomes d'azote en positions désordonnées réparties sur 6 sites avec un taux d'occupation de $\frac{1}{3}$,
- 4 atomes d'oxygène en positions désordonnées réparties sur 6 sites avec un taux d'occupation de $\frac{2}{3}$.

L'affinement a été effectué à l'aide du programme *SFSL-5* (Prewitt, 1966). Les facteurs de diffusion f_j^0 ont été calculés selon la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957), et le schéma de pondération utilisé est celui de Hugues (1941). En fin d'affinement, une certaine de réflexions très faibles ont été affectées d'un poids nul.

L'étude comparative des différents cycles d'affinement successifs montre, pour quatre des sites supposés au niveau des atomes d'azote :

- une mauvaise convergence des coordonnées x, y, z ;
- dans le cas d'affinement avec facteurs de température isotropes, une valeur anormalement grande de ceux-ci.

Ainsi, l'ordre total des groupements nitrate est bien vérifié. Dans ces conditions, les atomes de zinc seuls étant affectés d'un facteur de température isotrope, le facteur R se stabilise à 12,1% (R pondéré 11,7%, R incluant les taches très faibles 15%). Il nous a paru illusoire, étant donné la mauvaise qualité des cristaux et les conditions d'enregistrement, de poursuivre l'affinement avec de nouvelles variables, dont les résultats ultérieurs n'auraient pas été significatifs.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes (des atomes de zinc)

	x	y	z	B
Zn(1)	0,0201 (19)	0,0740 (9)	0,1247 (9)	1,69 (15)
Zn(2)	0,0339 (19)	0,2536 (8)	0,3582 (7)	1,18 (17)
Zn(3)	-0,0185 (19)	0,4058 (9)	0,1202 (7)	0,72 (12)
N(1)	0,6290 (77)	0,0788 (35)	0,2487 (27)	
N(2)	0,6640 (127)	0,2338 (53)	0,0182 (53)	
O(1)(N1)	0,8373 (88)	0,0660 (43)	0,2901 (37)	
O(2)(N1)	0,5509 (110)	0,9662 (70)	0,2645 (60)	
O(3)(N1)	0,5395 (71)	0,1841 (38)	0,2361 (30)	
O(1)(N2)	0,8616 (91)	0,2482 (33)	0,0057 (27)	
O(2)(N2)	0,5658 (117)	0,1313 (69)	-0,0135 (62)	
O(3)(N2)	0,5389 (81)	0,3474 (49)	0,0088 (44)	
O(OH1)	0,1267 (93)	0,4346 (44)	0,4656 (43)	
O(OH2)	0,8545 (78)	0,4326 (37)	0,2864 (31)	
O(OH3)	0,1605 (96)	0,2457 (35)	0,2174 (35)	
O(OH4)	0,1011 (97)	0,0764 (45)	0,4674 (38)	

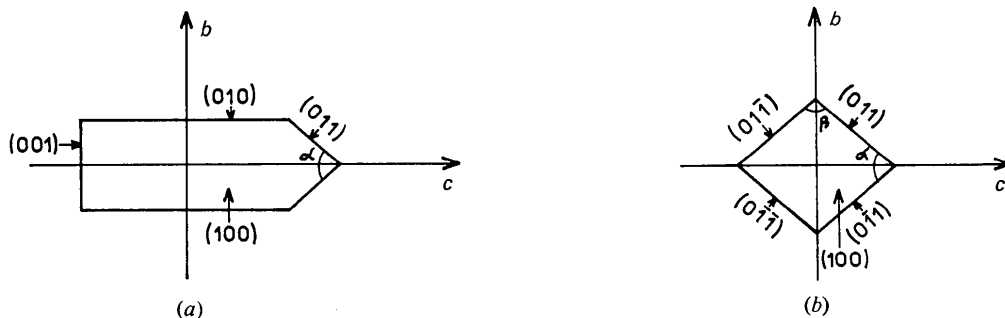


Fig. 1. $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, variétés a et b.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaisons

Coordination autour du zinc (1)

Zn(1)-O(OH1)	2,06 (7) Å	O(OH1)-Zn(1)-O(OH2)	105,1 (2,8)°
Zn(1)-O(OH1')	1,90 (6)	O(OH2)-Zn(1)-O(OH3)	102,9 (2,2)
Zn(1)-O(OH2)	1,85 (6)	O(OH3)-Zn(1)-O(OH1)	97,2 (2,3)
Zn(1)-O(OH3)	2,10 (6)	O(OH1')-Zn(1)-O(1)(N2)	94,2 (2,5)
Zn(1)-O(1)(N1)	1,80 (9)	O(1)(N2)-Zn(1)-O(1)(N1)	90,6 (2,5)
Zn(1)-O(1)(N2)	2,30 (6)	O(1)(N1)-Zn(1)-O(OH1')	92,8 (2,5)

Coordination autour du zinc (2)

Zn(2)-O(OH1)	2,15 (6) Å	O(OH3)-Zn(2)-O(OH4)	116,8 (2,0)°
Zn(2)-O(OH2)	2,20 (5)	O(OH4)-Zn(2)-O(OH1)	98,6 (2,4)
Zn(2)-O(OH3)	1,96 (9)	O(OH1)-Zn(2)-O(OH3)	115,0 (2,2)
Zn(2)-O(OH4)	2,12 (6)	O(1)(N1)-Zn(2)-O(OH2)	95,2 (2,4)
Zn(2)-O(1)(N1)	2,32 (5)	O(OH2)-Zn(2)-O(1)(N2)	84,6 (2,2)
Zn(2)-O(1)(N2)	2,18 (8)	O(1)(N2)-Zn(2)-O(1)(N1)	84,9 (2,3)

Coordination autour du zinc (3)

Zn(3)-O(OH2)	2,23 (8) Å	O(OH4')-Zn(3)-O(1)(N1)	94,5 (2,6)
Zn(3)-O(OH3)	2,15 (5)	O(1)(N1)-Zn(3)-O(OH3)	96,4 (2,3)
Zn(3)-O(OH4)	2,16 (7)	O(OH3)-Zn(3)-O(OH4')	96,0 (2,1)
Zn(3)-O(OH4')	1,80 (8)	O(1)(N2)-Zn(3)-O(OH4)	107,0 (2,4)
Zn(3)-O(1)(N1)	2,13 (5)	O(OH4)-Zn(3)-O(OH2)	102,4 (2,2)
Zn(3)-O(1)(N2)	2,07 (5)	O(OH2)-Zn(3)-O(1)(N2)	102,3 (2,4)

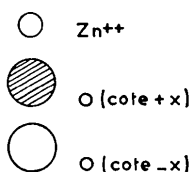
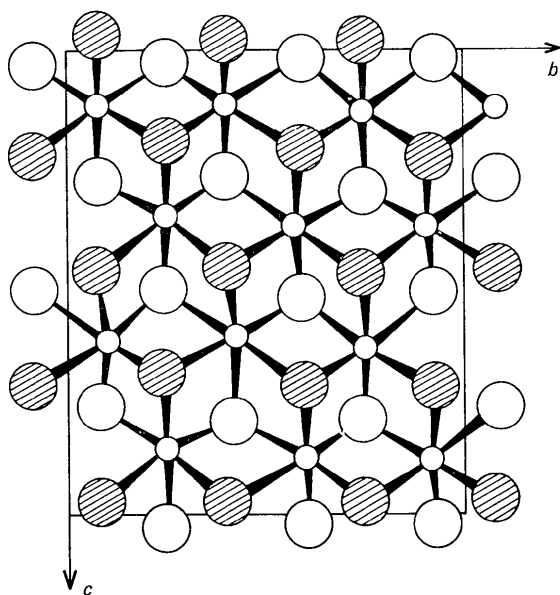


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe [100].

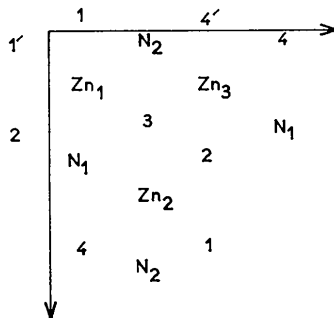


Tableau 2 (suite)

Groupements nitrate

N(1)-O(1)	1,45 (7) Å	O(1)-N(1)-O(3)	126,9 (2,8)°
N(1)-O(2)	1,32 (8)	O(1)-N(1)-O(2)	108,7 (3,4)
N(1)-O(3)	1,18 (5)	O(3)-N(1)-O(2)	121,3 (3,9)
N(2)-O(1)	1,42 (10)	O(2)-N(2)-O(1)	121,7 (3,7)
N(2)-O(2)	1,23 (9)	O(1)-N(2)-O(3)	110,4 (3,9)
N(2)-O(3)	1,40 (8)	O(3)-N(2)-O(2)	121,4 (2,9)

Liaisons hydrogènes

O(OH1)-O(2)(N2)	2,80 (16) Å
O(OH2)-O(2)(N1)	2,93 (8)
O(OH3)-O(3)(N1)	2,80 (7)
O(OH4)-O(3)(N2)	3,05 (9)

Les coordonnées atomiques sont indiquées dans le Tableau 1; les facteurs de structure observés et calculés sont déposés en archives.*

Description de la structure

La Fig. 2 représente la projection, parallèlement à l'axe [100], des atomes de zinc disposés suivant un réseau hexagonal à peine déformé et des atomes d'oxygène immédiatement environnants; ceux d'entre eux appartenant aux groupements nitrate sont notés 'N'.

Les principales valeurs des distances interatomiques et des angles de liaisons, relativement imprécises ainsi

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à The National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30109). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

qu'en témoignent les écarts types, sont rassemblées dans le Tableau 2.

Chaque atome de zinc est entouré, selon un octaèdre déformé, par six atomes d'oxygène dont quatre appartiennent aux groupements OH^- et deux aux groupements nitrate. Ces derniers, disposés approximativement perpendiculairement à l'axe c , échangent vraisemblablement des liaisons hydrogènes avec les ions OH^- les plus proches (cf. Tableau 2), liaisons mises en évidence en pointillés sur la projection de la structure suivant l'axe $[010]$ (Fig. 3).

Discussion de la structure

Le nitrate basique $2 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ doit appartenir au type structural I proposé dans l'article I, dont les caractéristiques sont les suivantes, dans le cas des sels anhydres [Fig. 2(a) de l'article I]:

- Nombre de plans 'compacts': $M_p = 2$.
- Composition de ces plans: OH^- et $\text{O}(\text{NO}_3^-)$, leur symétrie n'étant hexagonale que s'il y a désordre statistique.
- Taux d'occupation des sites octaédriques entre chaque plan A et B : $T = 1$.
- Paramètre le long de l'axe d'empilement: $p = n \times 6,9 \text{ \AA}$ (n entier).

Toutes ces caractéristiques sont vérifiées dans la structure de $2 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

La Fig. 4 représente la projection schématique de la structure suivant l'axe $[100]$ des atomes d'oxygène constituant l'environnement des atomes de zinc. Les symboles 'A' et 'X' représentent respectivement les atomes d'oxygène des groupements hydroxyle et nitrate, les symboles primés se référant au plan immédiatement supérieur. Les écarts de chaque atome A ou X aux plans moyens M , N et P ne dépassent pas respectivement 0,04, 0,003 et 0,132 Å. Ainsi, ces atomes d'oxygène sont bien disposés selon un réseau type hexagonal compact. En raison de l'arrangement ordonné des ions OH^- et NO_3^- , la maille élémentaire devrait être orthorhombique avec $b = 3a$, $c = 4a/3/2$ (a est le paramètre de la maille hexagonale de base). Elle est en fait monoclinique ($\beta = 100,96^\circ$) à cause de déformations inévitables par rapport à la symétrie idéale. Il faut remarquer que, dans le cas de $x\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Gallezot & Prettre, 1969), la subsistance de la symétrie hexagonale permet de prévoir un désordre d'occupation des groupements OH^- et NO_3^- .

Enfin, la valeur du paramètre le long de l'axe d'empilement est de 7,038 Å, valeur tout-à-fait compatible avec la valeur théorique 6,9 Å [relation (5), article I].

Ainsi, la détermination structurale de $2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ confirme totalement les prévisions théoriques relatives aux hydroxynitrates anhydres que nous avons dérivées dans l'article précédent.

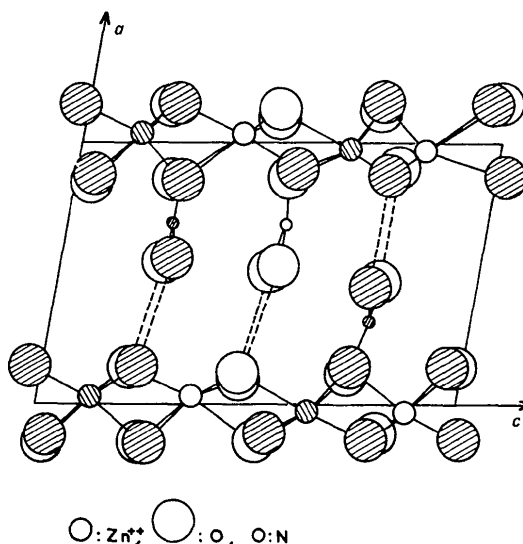


Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe $[010]$.

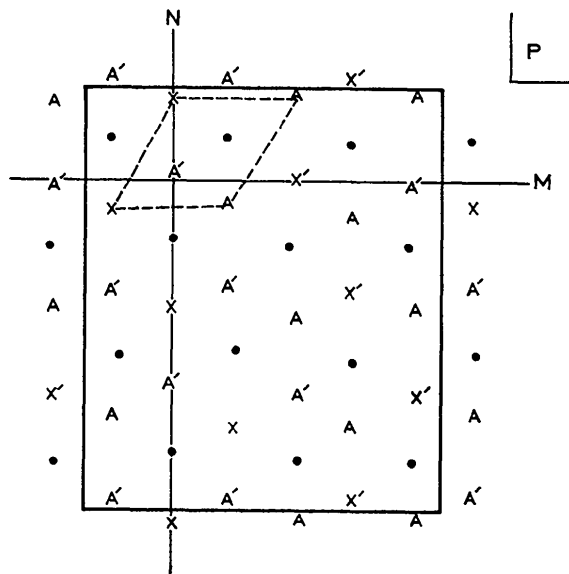


Fig. 4. Projection schématique de la structure suivant l'axe $[100]$.

Références

- GALLEZOT, P. & PRETTRE, M. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 407-411.
- HUGUES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737-1744.
- LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1696-1703.
- LOUËR, M., LOUËR, D. & WEIGEL, D. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 881-884.
- PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5*.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.