

Etude Structurale des Hydroxynitrates de Nickel et de Zinc.
III. Etude Structurale des Nitrates Basiques
Zn(OH)₂.Zn(NO₃)₂.2H₂O et Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O

PAR MICHÈLE LOUËR, DANIEL 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 de Paris-Nord,
 Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay-Malabry, France*

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

The isotypic salts Zn(OH)₂.Zn(NO₃)₂.2H₂O and Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O are monoclinic, space group *P*2₁/*c*. The unit-cell constants are respectively *a* = 17.940 (3), *b* = 3.271 (2), *c* = 14.236 (2) Å *β* = 114.80 (8)°; *U* = 758.5 Å³, *Z* = 4; *D_m* = 2.83 g cm⁻³, *D_x* = 2.85 g cm⁻³, and *a* = 17.790 (3), *b* = 3.150 (3), *c* = 14.110 (3) Å, *β* = 114.54 (16)°. *U* = 719.5 Å³, *Z* = 4; *D_m* = 2.83 g cm⁻³, *D_x* = 2.78 g cm⁻³. The nickel salt is obtained as a microcrystalline powder and the zinc salt as fibrous, very imperfect microcrystals. Therefore, only the atomic coordinates of the zinc atoms have been determined. Comparison with the structure of 2Zn(OH)₂.Zn(NO₃)₂ (article II), however, allows the presentation of a structurally coherent hypothesis. In accordance with the findings of article I, Zn(OH)₂.Zn(NO₃)₂.2H₂O and Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O are related to the M(OH)₂-type and consist of stacks of three hexagonal close-packed layers of atoms X (X = OH⁻, H₂O, NO₃⁻); one half of the octahedral holes are occupied by metal ions.

Introduction

Le mémoire précédent de cette série (Louër, Grandjean & Weigel, 1973), confirmait grâce à la détermination structurale de l'hydroxynitrate de zinc Zn(OH)₂.Zn(NO₃)₂ le type structural I (appliqué aux sels anhydres) prévu théoriquement dans l'article I (Louër, Louër & Grandjean, 1973).

Le présent article rend compte de l'étude structurale des sels hydratés isomorphes Zn(OH)₂.Zn(NO₃)₂.2H₂O et Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O. Les mauvaises conditions de cristallisation, déjà notées dans le mémoire précédent, sont particulièrement importantes dans les cas de ces sels. Elles nous ont empêché de résoudre de façon formelle la structure de ces composés, mais les résultats obtenus permettent néanmoins de tester la systématique structurale présentée dans l'article I.

Partie expérimentale

Le sel de nickel Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O n'a pu être obtenu sous forme de monocristaux. Sa préparation par pyrolyse très lente du nitrate de nickel dihydraté, sous la pression atmosphérique (Louër, Louër & Weigel, 1968), conduit à un produit cristallisant de manière imparfaite, le spectre de poudre, enregistré sur diffractomètre CGR *θ*60, étant caractérisé par l'élargissement de certaines raies de diffraction. Le Tableau 1(a) reproduit la liste des 14 premières distances réticulaires caractéristiques de ce sel. Cet hydroxynitrate de nickel est obtenu mieux cristallisé, sous

forme de poudre, lorsque l'on fait subir au nitrate de nickel hexahydraté des traitements hydrothermiques à l'autoclave, sous une pression d'azote d'environ 10

Tableau 1. *Diagrammes de poudre,*
 (a) Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O
préparé sous la pression atmosphérique,
 (b) Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O
préparé sous une pression de 10 bars

<i>a</i>		<i>b</i>			
<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>
8,09	53	8,07	8,0689	100	200
6,46 (L)	100	6,53	6,5283	75	202
		6,41	6,4014	69	002
5,31 (L)	38	5,39	5,3827	32	302
		5,25	5,2420	31	102
4,282 (L)	22	4,347	4,3485	23	402
		4,229	4,2234	22	202
4,044	29	4,037	4,0344	84	400
3,525	61	3,532	3,5273	95	204
		3,467	3,4653	13	304, 302
		3,432	3,4268	5	104
3,224 (L)	7	3,270	3,2641	7	404
		3,204	3,2007	6	004
3,067 (L)	9	3,098	3,0945	4	110
		3,076	3,0649	6	111, 011
		2,988	2,9865	13	504
2,940 (L)	24	2,967	2,9631	17	602
2,830 (L)	14	2,914	2,9142	21	104
2,780 (L)	13	2,791	2,7839	11	311, 211
2,725 (L)	15	2,725	2,7206	12	312, 310
2,653 (L)	13	2,695	2,6913	12	604
		2,623	2,6210	13	204
2,556 (L)	10	2,556	2,5538	12	313, 311

bars (Louër, 1969). En maintenant l'autoclave à 175 °C, une poudre verte apparaît au bout de cinq jours. Le dosage de l'ion nitrate par la méthode de Dewarda conduit à un pourcentage de $39,67 \pm 0,30\%$ (le pourcentage calculé à partir de la formule $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est de 39,82 %). Les distances réticulaires relatives à cet échantillon sont reproduites dans le Tableau 1(b). On constate que chaque raie (notée L), observée précédemment, est remplacée par deux raies bien résolues, traduisant une meilleure cristallisation de l'hydroxynitrate. N'ayant pas de monocristaux du sel basique de nickel, nous avons entrepris l'étude structurale sur le sel de zinc isotype.

Tableau 2. Diagramme de poudre de $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	hkl
8,14	8,1426	100	200
6,58	6,5814	50	$\bar{2}02$
6,46	6,4613	42	002
5,430	5,4284	24	$\bar{3}02$
5,290	5,2927	24	102
4,369	4,3691	22	$\bar{4}02$
4,266	4,2646	12	202
4,063	4,0710	20	400
3,562	3,5579	30	$\bar{2}04$
3,496	3,4961	8	$\bar{3}04, 302$
3,459	3,4578	2	$\bar{1}04$
3,294	3,2907	2	$\bar{4}04$
3,231	3,2306	2	004
3,195	3,1902	2	110
3,163	3,1709	2	$\bar{1}11, 011$
3,015	3,0105	8	$\bar{5}04$
2,989	2,9900	3	$\bar{6}02$
2,940	2,9420	7	104
2,921	2,9291	2	$\bar{2}12$
2,848	2,8569	2	211
2,794	2,8016	2	$\bar{3}12, 310$
2,714	2,7130	4	$\bar{6}04$
2,645	2,6463	4	204
2,616	2,6159	2	$\bar{3}13, 311$

Le sel de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est préparé par évaporation lente à 65 °C, sous la pression atmosphérique, du nitrate de zinc hexahydraté (Louër, Louër & Weigel, 1968); il cristallise sous forme de petites plaquettes qui sont, en fait, constituées de fibres juxtaposées. En effet, si l'on irradie une plaquette immobile par un faisceau de rayons X perpendiculaire à son axe d'allongement (b), le cliché obtenu est identique à celui d'un cristal tournant, ce qui montre bien la nature fibreuse des plaquettes. Des tentatives de synthèse hydrothermale ont fourni des cristaux présentant les mêmes caractéristiques. Les distances réticulaires relatives à $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont reproduites dans le Tableau 2.

Hypothèse de structure

1. Coordonnées atomiques des atomes de zinc

Le caractère fibreuse des cristaux n'a pas permis la réalisation d'un enregistrement complet des intensités

diffractées. Seul, l'enregistrement de la strate $hk0$, sur chambre de Weissenberg, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, a pu être effectué, à partir d'un échantillon constitué vraisemblablement d'un nombre très restreint de fibres peu désorientées les unes par rapport aux autres. A l'aide de ces 63 intensités, auxquelles s'ajoutent 28 réflexions $h0l$ issues du diagramme de la poudre broyée mécaniquement et pour lesquelles les extinctions systématiques relevées sont telles que $h0l$ ($l=2n+1$) et $0k0$ ($k=2n+1$) (groupe spatial $P2_1/c$), nous avons tenté une localisation des atomes de zinc fondée

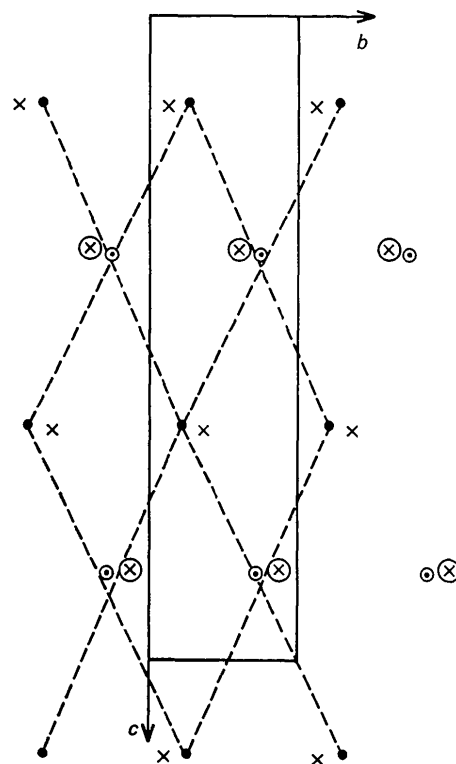


Fig. 1. Projection des atomes de zinc suivant l'axe $[100]$.
 \times Zn cote +0,065; \circ Zn cote -0,065; \bullet Zn cote +0,422;
 \odot Zn cote +0,578.

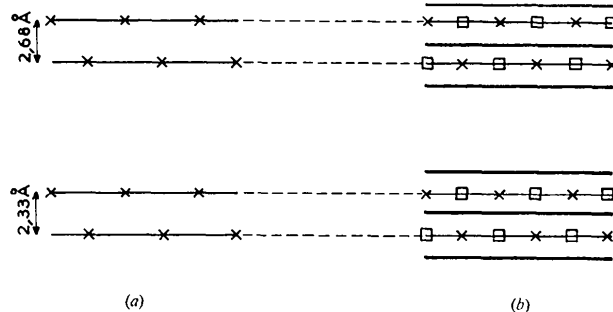
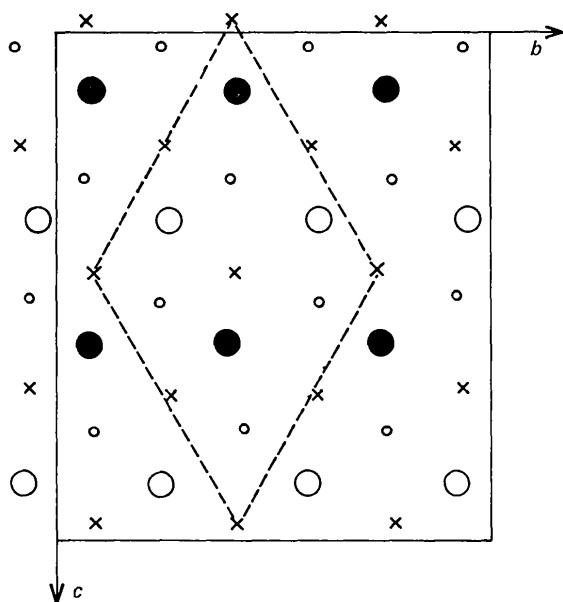


Fig. 2. Comparaison entre les positions des atomes de zinc de $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les positions des cations dans le type structural I (Fig. 2(b), article 1). \times site octaédrique occupé, \square site octaédrique vacant.

sur l'interprétation des deux projections de la fonction de Patterson correspondantes. Une seule solution (Tableau 3) est compatible avec les projections, mais il nous a été, bien sûr, impossible de l'affiner (facteur R sur $hk0$: 40%).



\times : O , \circ : O , \bullet : $Zn^{++}(+0,065)$, \bigcirc : $Zn^{++}(-0,065)$

Fig. 3. $2Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2$ et $Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$: projections suivant l'axe [100].

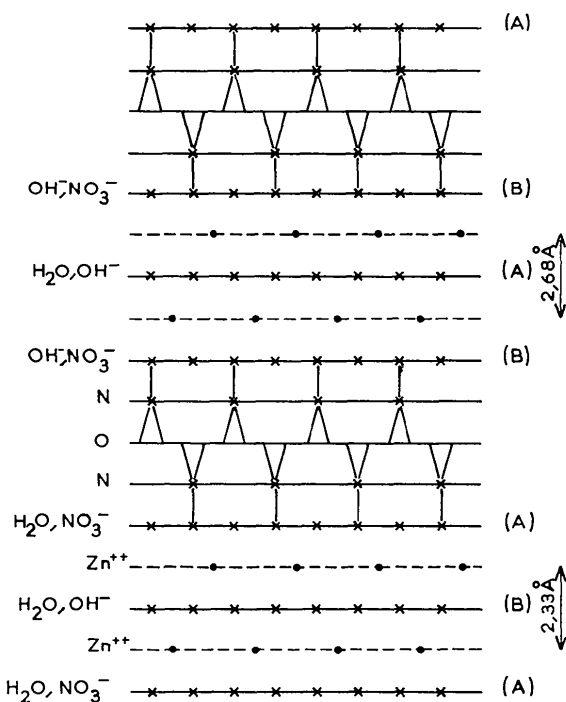


Fig. 4. Empilement structural de $Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Tableau 3. Coordonnées atomiques des atomes de zinc

	x	y	z
Zn(1)	0,065	0,116	0,140
Zn(2)	0,422	0,273	0,133

Dans l'impossibilité de poursuivre la détermination de la structure cristalline, nous avons cherché toutefois à proposer une hypothèse structurale cohérente chimiquement et cristallographiquement, en nous fondant:

- sur ces coordonnées approximatives des atomes de zinc déterminées expérimentalement d'une part,
- sur la détermination de la structure du sel anhydre $2Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2$ présentée dans l'article précédent (Louër, Weigel & Grandjean), d'autre part.

2. Hypothèse de structure

La Fig. 1 représente la projection des atomes de zinc suivant l'axe [100]. Elle montre:

- l'existence de quatre plans parallèles au plan (bc) , contenant chacun deux atomes de zinc par maille, aux cotes $x = -0,065$, $x = +0,065$, $x = 0,422$, $x = 0,578$, les distances entre deux plans consécutifs étant de 2,33 et 2,68 Å, [Fig. 2(a)].

- au niveau de chacun de ces quatre plans, il existe une disposition quasi-hexagonale des atomes de zinc, un sommet sur deux de la 'maille hexagonale' concrétisée en pointillés sur la Fig. 1 étant occupé à chaque niveau avec alternance entre deux plans consécutifs. Certes, ce réseau hexagonal est quelque peu déformé mais, compte tenu de l'imprécision expérimentale et pour simplifier le raisonnement, il est commode de l'idéaliser.

La distance entre deux plans consécutifs comparée à la distance de 2,2 Å trouvée entre deux plans anioniques dans $2Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2$, amène à penser que les atomes de zinc sont situés dans des cavités octaédriques constituées par un empilement de trois plans compacts d'atomes d'oxygène [Fig. 2(b)], un site octaédrique sur deux étant occupé, en alternance d'une couche à l'autre.

Cette hypothèse se confirme en comparant la projection (bc) de la structure de $Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ à celle de $2Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2$ décrite dans l'article précédent. La base (bc) de la maille de $Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ est, en première approximation, trois fois plus petite que celle de $2Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2$, ce qui conduit à quatre atomes de zinc par plan, au lieu de douze. Donc, en considérant un empilement de trois plans d'atomes d'oxygène avec une cavité octaédrique vacante sur deux, il ne reste que deux atomes de zinc par plan dans une maille. La Fig. 3 montre comment la projection suivant l'axe a de $Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ peut être prévue à partir de la même projection pour $2Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_3)_2$ (la base (bc) du premier, trois fois plus petite, est représentée en surimpression).

Le réseau d'oxygènes peut donc être considéré comme identique dans les deux composés et les atomes de zinc

se situent effectivement dans les cavités octaédriques de ce réseau (1 site sur 2 occupé).

La Fig. 4 décrit, dans ces conditions, l'empilement structural parallèlement au plan (*bc*).

A ce stade, deux hypothèses sont possibles:

– Existence d'un désordre total au niveau des atomes d'oxygène provenant des groupements OH^- , NO_3^- et H_2O . Cette possibilité est à rejeter, nous semble-t-il, car elle entraînerait une maille hexagonale (en pointillés sur la Fig. 3).

– Ordre au niveau des plans anioniques. La composition du plan médian de chaque séquence est nécessairement: OH^- et H_2O , les groupements nitrate ne pouvant intervenir que dans les plans extrêmes. La proportion, dans chaque maille élémentaire, doit être en accord avec la formule chimique, de 1 NO_3^- pour 1 OH^- , pour $1\text{H}_2\text{O}$.

Discussion de la structure proposée

Dans la formulation générale utilisée lors de la systématique présentée dans l'article I, l'hydroxynitrate de zinc répond au cas $x=1$, $y=1$, $z=2$. C'est le premier exemple possible de sel hydraté appartenant au type structural I (Tableau 1, article I). La condition limite $x=y$ impliquant, nous l'avons vu, que les groupements nitrate interviennent dans les deux plans extrêmes à raison d'un oxygène sur deux leur appartenant (Fig. 4).

L'hypothèse de structure qui vient d'être présentée et dont nous résumons les caractéristiques ci-dessous, correspond bien au type I appliqué au composé 1,1,2 [Fig. 2(b), article I], c'est-à-dire:

– Empilement, le long de l'axe *a*, de trois plans compacts constitués par les groupements hydroxyle, les molécules d'eau et un atome d'oxygène de chaque groupement nitrate, ces derniers étant disposés de façon ordonnée.

– Taux d'occupation des sites octaédriques par les atomes de zinc: $T=\frac{1}{2}$.

– Paramètre le long de l'axe d'empilement:

Valeur théorique: $p=n \times 9,2 \text{ \AA}$ (relation 5, article I).

Valeur expérimentale: $p=17,94 \text{ \AA}$ proche de la valeur théorique (avec $n=2$).

Il semble difficile d'accorder une signification physique à la différence des distances entre les deux groupes de plans d'atomes de zinc: 2,33 et 2,68 \AA (cf. Fig. 4), les coordonnées atomiques n'ayant été déterminées qu'approximativement. Cependant, si cette signification physique existait, l'explication pourrait être trouvée dans la composition des plans anioniques telle qu'elle est indiquée Fig. 4, et qui conduit bien aux proportions caractérisant la formule chimique. La répartition des charges négatives, homogène dans la séquence *A-B-A*, ne l'est plus dans la séquence *B-A-B* (une charge dans le plan médian contre deux dans les deux plans extrêmes). Les atomes de zinc seraient alors, dans ce dernier cas, davantage attirés vers les plans de charge négative plus élevée, ce qui entraînerait la distance supérieure de 2,68 \AA . De plus, cette répartition expliquerait aussi $n=2$ dans le calcul du paramètre.

Ainsi, le nitrate basique $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et vraisemblablement aussi le sel isotype $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fournissent les premiers exemples de sels hydratés appartenant au type structural I dont toutes les caractéristiques sont vérifiées de façon satisfaisante.

Références

- LOUËR, D. (1969). *Méthode directe de déconvolution. Application à l'interprétation des profils de raies de diffraction des rayons X*. Thèse, Rennes.
- LOUËR, M., GRANDJEAN, D. & WEIGEL, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1703–1706.
- LOUËR, D., LOUËR, M. & WEIGEL, D. (1968). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 59–61.
- LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1696–1703.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1710

The Crystal Structure of the α -Bromonorketone of (+)-2,5-Diepi- β -cedrene

BY BENGT KARLSSON, ANNE-MARIE PILOTTI AND ANNE-CHARLOTTE WIEHAGER

Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, 104 05 Stockholm, Sweden

(Received 1 February 1973; accepted 26 February 1973)

A three-dimensional X-ray structure analysis of the 'equatorial' α -bromonorketone, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrO}$, of a new sesquiterpene, (+)-2,5-diepi- β -cedrene, has been performed. The crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a=12.740$, $b=7.465$, $c=14.335 \text{ \AA}$, $Z=4$. Bromine was used as a phase-determining heavy atom. The value of the *R* index for the refined structure is 0.045. The structure contains two *trans*-fused five-membered rings with considerable internal strain.

Introduction

An extract from the wood of *Sciadopitys verticillata* Sieb. et Zucc. (Cupressales, Taxodiaceae) has been

found to contain, besides the common Cupressales sesquiterpenes α -cedrene and β -cedrene, a new sesquiterpene, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (Norin *et al.*, 1973). Detailed spectroscopic studies and chemical degradation in-