

Géométrie de l'ion nitrate dans les composés cristallisés

ANDRÉ LECLAIRE

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS no. 251,
Laboratoire de Cristallographie U.E.R. des Sciences, Université de Caen, 14032
Caen Cédex, France*

Received May 1, 1978; in revised form July 31, 1978

The nitrate ions described in the literature are divided into seven classes, each class being characterized by a number ranging from 0 to VI and representing the number of cations bonded to the nitrate ion. The most frequent case is the bidentate. The four atoms in the ion are coplanar within experimental error, except in the β and γ forms of KNO_3 where N is out of the plane formed by oxygen atoms. The bond strength of N-O in the nitrate ion can be estimated from the relation $s = (R/1.459)^{-3.257}$.

Les ions nitrate décrits dans la littérature ont été répartis dans sept classes numérotées de 0 à VI. Ce numéro correspond au nombre de cations auxquels sont liés les ions nitrate. Ces derniers sont principalement liés à un cation de manière bidentate. Les quatre atomes de l'ion sont coplanaires aux erreurs expérimentales près; sauf dans les formes β et γ de KNO_3 , où l'azote est en dehors du plan des oxygènes. La force de valence donnée par l'azote à l'oxygène dans l'ion nitrate peut être estimée à $s = (R/1,459)^{-3,257}$.

Introduction

Une première étude de la géométrie des ions nitrate a été publiée par Addison *et al.* en 1971 (1). Ils classèrent ces ions en fonction de leurs modes de liaison avec les cations. Ces auteurs ont été amenés à considérer plusieurs modes de coordination (pages 290-291 de leur article), mais à travers les structures publiées à l'époque ils ont envisagé les quatre types d'ions nitrate suivants: unidentates, bidentates symétriques, bidentates asymétriques et pontant deux cations.

Préalablement, Morosin (1970) (2), lors de l'étude de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, avait tabulé les distances N-O de quelques composés en fonction de la distance métal-oxygène correspondante. Il constatait une certaine corrélation entre ces deux

longueurs; en effet plus la distance M-O était courte plus celle de N-O était longue.

Au cours de nos études sur les nitrates de calcium hydratés (3), nous avons fait la même constatation que Morosin, mais nous avons des ions nitrate qui n'entraient pas dans la classification d'Addison *et al.* (1). Ceci nous a amené à faire le point sur les caractéristiques des ions nitrate dans les structures parues depuis les années 1960. Contrairement à Addison *et al.* (1) qui classèrent ces ions uniquement en fonction de leur mode de coordination aux cations, nous avons choisi de les classer en fonction du nombre de cations auxquels ils sont liés, puis de distinguer à l'intérieur de ces classes les ions en fonction de leur mode de coordination.

Les critères que nous avons utilisés pour décider si un cation est ou non lié à un ion

nitrate, sont la coordination du cation et surtout les distances métal-oxygène maximum tabulées par Donnay et Allmann (4). Ces distances maximum sont, dans le cas de l'argent, du potassium et du césium, supérieures à 3 Å et conduisent alors à des entourages de plus de trois métaux par ion nitrate.

Nous avons réparti les ions nitrate décrits dans la littérature en sept classes auxquelles nous attribuons un numéro allant de 0 à VI. Ce numéro correspond au nombre de cations auxquels sont liés les ions nitrate.

Nous nous intéressons surtout aux six dernières classes et traiterons très succinctement la classe zéro en indiquant uniquement en quoi elle diffère des six autres.

Ions NO_3^- de la classe 0

La classe 0 correspond aux ions nitrate qui ne sont coordonnés à aucun cation, elle renferme 31,8% des nitrates recensés. Ce cas se rencontre surtout dans les structures où figurent des métaux complexés par des ligands organiques qui sont le plus souvent des amines.

Avec les nitrates fortement hygroscopiques, on trouve souvent pour l'hydrate supérieur le cation coordonné octaédriquement à six molécules d'eau qui l'isolent de l'anion; c'est le cas des nitrates de cobalt, de magnésium, nickel et zinc mais non celui du nitrate de calcium.

Le cobalt, le nickel et le palladium (tableau I) ont une forte tendance à former des cations complexés qui ne sont reliés à l'ion nitrate que par des liaisons hydrogènes. Les nitrates de la classe 0 (figure 1a) présentent deux types de distances N-O dont les longueurs sont comprises entre 1,23 et 1,24 Å pour le premier et valent environ 1,20 Å pour le second. Cela correspond respectivement à des oxygènes d'ions nitrate impliqués dans une liaison hydrogène et à d'autres qui ne le sont pas. Cette répartition des distances est différente de celle des distances N-O appar-

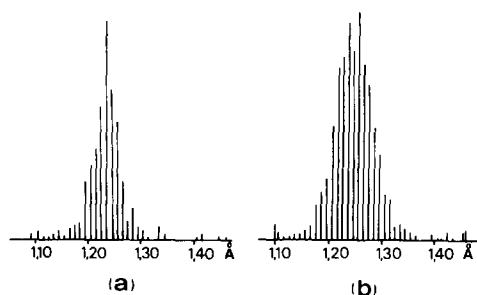


FIG. 1. Répartition des distances N-O en fonction de leur longueur (a) pour les ions nitrate non liés, (b) pour les ions nitrate liés à des cations.

tenant à des nitrates liés à un ou plusieurs cations (figure 1b), qui montre une dispersion assez grande des distances N-O appartenant aux six dernières classes, avec deux maximums situés dans les intervalles 1,23-1,24 et 1,25-1,26 Å, ainsi que des épaulements aux environs de 1,20 et 1,30 Å. La difficulté de dénombrer les interactions hydrogène qui agissent souvent à très longues distances (Brown (5)) ne nous a pas permis de faire une étude aussi détaillée que pour les six autres classes.

Ions NO_3^- de la classe I

Les ions de la classe I sont liés à un seul cation et constituent la majorité des ions nitrate coordonnés à des cations, (66,0%) soit 45,0% du total. Ces ions peuvent présenter trois modes de liaison (figure 2). Ils sont soit unidentates (ions I_1), soit bidentates asymétriques (ions I_{2a}), soit enfin bidentates symétriques (ions I_{2b}).

Classe I. Type 1, ions NO_3^- unidentates

Les nitrates unidentates (ou présentés comme tels par les auteurs des publications, car il est quelquefois malaisé de les distinguer des nitrates bidentates asymétriques) représentent 14,3% des nitrates liés à des cations que nous avons répertoriés.

La distinction entre les trois oxygènes de l'ion nitrate a été faite de la façon suivante: l'oxygène lié au cation a été affecté du

TABLEAU I
RÉPARTITION DES IONS NITRATE EN FONCTION DU TYPE DE CATIONS AUXQUELS ILS SONT LIÉS ET DE LEUR CLASSE

| Cations | Classes | | | | | | | | | | | | Σ NO ₃ ⁻ liés | Σ Total | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|---------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| | I ₁ | I _{2a} | I _{2b} | II ₁ | II ₂ | II ₃ | II ₄ | II ₅ | III ₁ | III ₂ | III ₃ | III ₄ | | | III ₅ | III ₆ | IV ₁ | IV ₂ | IV ₃ | IV ₄ | IV ₅ | V ₁ | V ₂ | VI ₁ | VI ₂ | VI ₃ | |
| Ag | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 27 | 30 | |
| Al | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 | 1 |
| Au | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 | 2 |
| Ba | 0 | | | | | | | | | | | | | 2 | | | | | | | | | | | | 2 | 2 |
| Bi | 0 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Ca | 0 | | 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 24 | 24 |
| Cd | 2 | | 3 | | | | | | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | 9 | 11 |
| Ce | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 7 | 7 |
| Co | 40 | | 2 | 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 11 | 51 |
| Cr | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 | 2 |
| Cu | 19 | 16 | | | | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | 40 | 59 |
| Er | 0 | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Eu | 0 | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Fe | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 6 |
| Gd | 0 | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Hg | 1 | | | | | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 5 |
| K | 0 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4 | | | 4 | 4 |
| La | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 4 |
| Lu | 0 | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 4 |
| Mg | 1 | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Mn | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 2 |
| Na | 0 | 3 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 7 | 7 |
| Nd | 0 | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 1 |
| Ni | 20 | 4 | 1 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 2 |
| Pb | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 1 |
| Pd | 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 12 | 32 |
| Pr | 0 | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 1 |
| Rb | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 | 8 |
| Sb | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 4 |
| Sr | 0 | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 | 1 |
| Sn | 0 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 | 1 |
| Te | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 6 | 6 |
| Ti | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 2 |
| Tl | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 1 |
| Th | 0 | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4 | 4 |
| U | 2 | | 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9 | 9 |
| V | 0 | | 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9 | 9 |
| U | 2 | | 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9 | 11 |
| V | 0 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Yb | 0 | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Zn | 6 | 4 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9 | 15 |
| Al+Cs | — | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 3 |
| Au+K | — | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 2 |
| Cu+Hg | — | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 1 |
| K+Pt | — | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 2 |
| Mg+Ce | — | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 2 |
| Mg+Th | — | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | 2 |
| Σ | 111 | 34 | 27 | 96 | 2 | 5 | 18 | 4 | 10 | 2 | 4 | 1 | 3 | 3 | 11 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 5 | 1 | 1 | 238 | 349 |
| Σ | 111 | 157 | | | 39 | | | | | 24 | | | | | 8 | | | | | | 3 | | | | | 238 | 349 |
| %par rapport a tout | 31,81 | 44,99 | | | 11,17 | | | | | 6,88 | | | | | 2,29 | | | | | 0,86 | | | | | | 100,0 | |

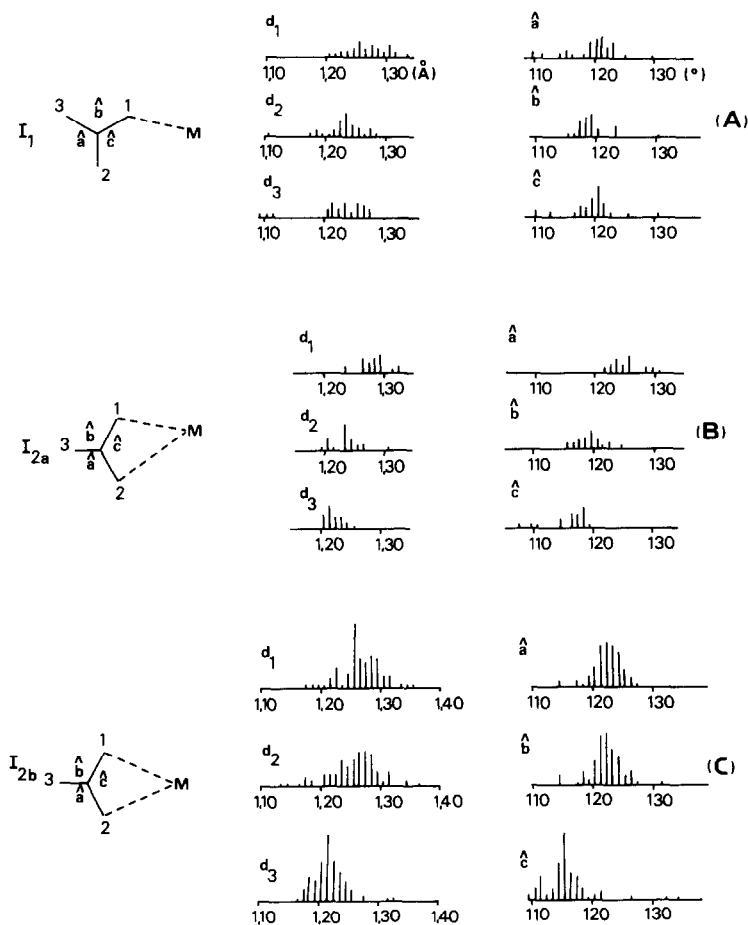


FIG. 2. Modes de liaison d'un ion nitrate à un cation, répartition des distances N-O et des angles O-N-O en fonction de leurs dimensions respectives pour: (A) les ions nitrate I_1 ; (B) les ions nitrate I_{2a} ; (C) les ions nitrate I_{2b} .

numéro 1, le deuxième oxygène le plus proche du métal a reçu le numéro 2 et le plus éloigné le numéro 3. Les angles \hat{a} , \hat{b} , \hat{c} sont opposés aux atomes d'oxygène 1, 2, 3.

Les valeurs moyennes des caractéristiques des ions nitrate (tableau II) montrent que la distance moyenne N-O correspondant à l'atome d'oxygène lié au métal est nettement plus grande que les deux autres. On constate aussi que l'angle moyen \hat{c} est voisin de 120° , ce qui indique clairement l'absence d'interaction de l'oxygène 2 avec le métal; en effet dans les cas suivants (I_{2a} et I_{2b}), où le métal est lié aux oxygènes 1 et 2, l'angle moyen \hat{c}

est nettement inférieur à 120° . Nous avons représenté la répartition des valeurs de la distance N-O et des angles O-N-O (figure 2a), car leur dispersion est très grande et les valeurs moyennes ne traduisent pas correctement les caractéristiques de ces ions nitrate.

C'est surtout le cuivre qui présente ce type de nitrate (16 sur 34).

Classe I. Types 2_a and 2_b , ions NO_3^- bidentates

Les ions I_{2a} et I_{2b} comprennent 51,7% des nitrates liés à des cations. Le partage entre

TABLEAU II
VALEUR MOYENNE DES LIAISONS N-O ET DES ANGLES O-N-O DANS LES DIVERS TYPES DE NITRATE

| | I ₁ | I _{2a} | I _{2b} | II ₁ | II ₂ | II _{3a} | II _{3b} | II _{3c} | II ₄ | II ₅ | III ₁ | III ₂ | III ₃ | III ₄ |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>d</i> ₁ | 1,268 Å | 1,280 Å | 1,266 Å | 1,317 Å | 1,281 Å | 1,262 Å | 1,258 Å | 1,205 Å | 1,262 Å | 1,283 Å | 1,435 Å | 1,250 Å | 1,330 Å | 1,252 Å |
| <i>d</i> ₂ | 1,232 | 1,231 | 1,263 | 1,254 | 1,257 | 1,253 | 1,240 | 1,240 | 1,251 | 1,264 | 1,360 | 1,232 | 1,230 | 1,290 |
| <i>d</i> ₃ | 1,238 | 1,217 | 1,211 | 1,174 | 1,212 | 1,200 | 1,239 | 1,240 | 1,275 | 1,210 | 1,205 | 1,238 | 1,160 | 1,242 |
| <i>a</i> | 120,8 | 124,9 | 122,5 | 124,1 | 123,1 | 122,4 | 123,6 | 112,3 | 120,1 | 123,2 | 121,5 | 120,9 | 122,0 | 118,2 |
| <i>b</i> | 119,6 | 119,1 | 122,2 | 115,8 | 120,1 | 121,9 | 118,5 | 123,8 | 122,2 | 119,9 | 124,2 | 118,9 | 124,0 | 118,9 |
| <i>c</i> | 119,3° | 116,1° | 115,3° | 119,8° | 116,7° | 115,6° | 118,5° | 123,8° | 117,7° | 116,4° | 109,6° | 120,1° | 114,0° | 122,7° |
| III ₅ | III _{6a} | III _{6b} | IV ₁ | IV ₂ | IV ₃ | IV ₄ | IV ₅ | V ₁ | V ₂ | VI ₁ | VI ₂ | VI ₃ | | |
| <i>d</i> ₁ | 1,256 Å | 1,251 Å | 1,286 Å | 1,238 Å | 1,33 Å | 1,180 Å | 1,265 Å | 1,346 Å | 1,23 Å | 1,220 Å | 1,262 Å | 1,25 Å | 1,257 Å | |
| <i>d</i> ₂ | 1,261 | 1,251 | 1,243 | 1,257 | 1,24 | 1,275 | 1,253 | 1,365 | 1,25 | 1,220 | 1,261 | 1,39 | 1,257 | |
| <i>d</i> ₃ | 1,193 | 1,251 | 1,196 | 1,257 | 1,19 | 1,325 | 1,228 | 1,131 | 1,26 | 1,355 | 1,261 | 1,25 | 1,257 | |
| <i>a</i> | 118,1° | 120,0 | 120,5 | 118,5 | 125,8 | 120,0 | 120,8 | 123,3 | 121 | 115,7 | 119,2 | 124 | 120 | |
| <i>b</i> | 123,3 | 120,0 | 118,2 | 120,5 | 122,9 | 127,5 | 120,2 | 130,1 | 120 | 118,7 | 120,4 | 121 | 120 | |
| <i>c</i> | 118,1° | 120,0° | 121,1° | 120,5° | 109,2° | 113,5° | 118,9° | 109,1° | 119° | 125,2° | 120,4° | 115° | 120° | |

bidentate symétrique et asymétrique a été fait en fonction des longueurs métal-oxygène avec le même critère qu'employaient Addison *et al.* (1): quand les deux liaisons M-O diffèrent de plus de 0,2 Å, les ions nitrate sont considérés comme bidentates asymétriques.

Les caractéristiques moyennes des ions nitrate de types I_{2a} et I_{2b} (tableau II) montrent que l'asymétrie des liaisons M-O influe sur la symétrie de l'ion nitrate. En effet dans les nitrates I_{2a}, $d_1 = 1,280$ Å et $d_2 = 1,231$ Å sont très différents alors que pour les ions I_{2b} ils sont quasiment égaux ($d_1 = 1,266$ Å et $d_2 = 1,263$ Å). On peut faire la même remarque pour les angles moyens \hat{b} et \hat{a} des deux types d'ions nitrate. Ceci est vrai en moyenne car les diagrammes de la figure 2 nous montrent une grande dispersion des distances N-O et des angles. Il y a des ions nitrate qui, avec des distances M-O égales, présentent des valeurs très différentes de N-O₁ et N-O₂.

Les différences de longueurs entre d_1 et d_2 dans les ions I_{2b} proviennent principalement des interactions des oxygènes avec des atomes d'hydrogène, soit de l'eau soit d'autres composés polaires. Ces interactions peuvent se faire sentir à très longue distance comme Brown (5) l'a constaté dans les acides perchloriques, puis, Leclaire et Monier (6) dans $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$.

La troisième distance d_3 est nettement plus courte que les deux autres; de plus, dans les nitrates I_{2a}, la plus longue distance d_1 correspond à la longueur M-O la plus courte, alors que d_2 correspond à la longueur M-O la plus grande. Nous observons ici qualitativement que la longueur N-O est fonction des valences électrostatiques que reçoit l'oxygène des atomes extérieurs à l'ion NO_3^- .

Ions NO_3^- de la classe II

Les ions II sont coordonnés à deux métaux et représentent 16,39% des ions nitrate liés

(11,17% du total). On peut envisager théoriquement dans cette classe, cinq modes différents de liaison des deux métaux à l'ion nitrate; et, dans la littérature, nous avons retrouvé effectivement cinq types différents d'ions nitrate avec en plus, pour l'un d'eux (type II₃), trois subdivisions en fonction de la symétrie des liaisons avec les cations.

La figure 3 et le tableau II résument les caractéristiques moyennes des ions nitrate de types II₁, II₂, II_{3a}, II_{3b}, II_{3c}, II₄ et II₅. De tous ces nitrates, Addison *et al.* (1) n'avaient répertorié, dans la classe des nitrates "pontant", que les II₁ et II₅.

Sur la figure 3, nous avons affecté le numéro 1 à l'atome d'oxygène lié à deux métaux ou, comme dans le cas II₅, à l'oxygène formant la liaison M-O la plus courte, puis nous avons affecté les numéros 2 et 3 aux autres oxygènes de l'ion nitrate suivant les distances respectives M-O croissantes.

Nous notons que, du point de vue géométrie propre de l'ion nitrate, il y a très peu de différence entre les angles des II₁, II_{3b} et II₅ d'une part, II₂ et II_{3a} d'autre part.

Cette classe de nitrates se rencontre surtout avec l'argent (11 sur 39), le calcium (11 sur 39), le cuivre (7 sur 39) et parmi les dihydrates des nitrates de Ca, Zn, Mg, Co, Ni et Cd.

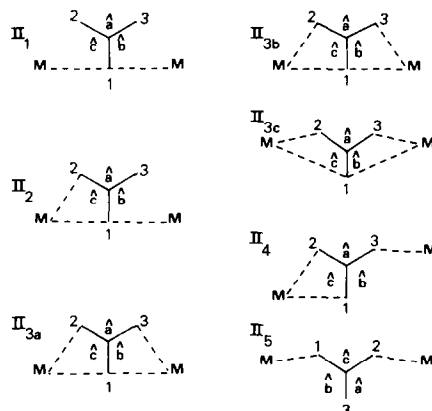


FIG. 3. Mode de liaison d'un ion nitrate à deux cations.

Ces nitrates ont un rôle important dans les édifices cristallins, où ils forment, par leurs liaisons avec deux métaux, des chaînes infinies... $M-(NO_3)-M-(NO_3)\dots$ qui constituent des directions privilégiées dans la structure.

Ions NO_3^- de la classe III

La classe III ne comporte que 10,1% des ions nitrate liés que nous avons répertoriés. On peut la subdiviser de façon théorique en huit "sous-classes" englobant toutes les façons de relier trois métaux à un ion nitrate. A travers les structures publiées, nous n'avons trouvé que six des huit sous-classes prévues (figure 4). Addison *et al.* (1) ne parlent ici que des nitrates III_1 au sujet desquels ils sont très prudents car ils ne disposaient que d'un seul exemple, correspondant d'ailleurs à une structure non affinée.

On rencontre cette classe de nitrates, et principalement ceux du type III_6 , parmi les sels anhydres qui cristallisent dans des groupes spatiaux contenant des axes ternaires sur lesquels se placent les atomes d'azote.

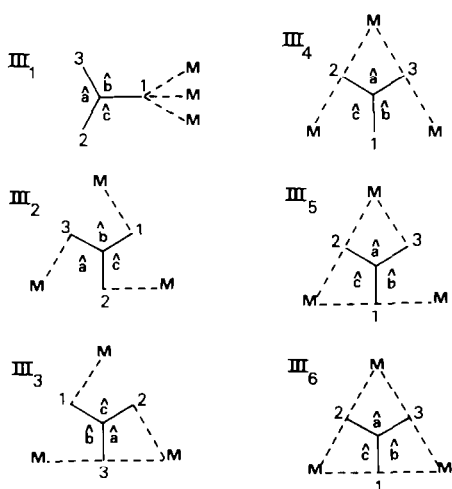


FIG. 4. Mode de liaison d'un nitrate à trois cations.

Ions NO_3^- de la classe IV

Les nitrates de la classe IV, où les ions NO_3^- sont liés à quatre atomes de métaux, représentent 3,4% des nitrates liés mentionnés dans ce mémoire. On les rencontre surtout avec l'argent ou dans les sels doubles contenant un métal alcalin. En effet ces ions métalliques ont, d'après Donnay et Allmann (4), une distance métal-oxygène maximum de plus de 3 Å. Parmi les huit ions nitrate de cette classe, nous avons dénombré cinq agencements différents (figure 5).

Ions NO_3^- de la classe V

La classe V, de plus petite population (1,26% des ions liés), comprend trois individus de deux types différents. Dans l'un des cas (V_2) chacun des trois oxygènes est lié à deux métaux, dans l'autre (V_1) l'un des oxygènes est lié à trois métaux et les deux autres sont chacun liés à deux métaux (figure 6). On observe ces ions avec l'argent et dans un sel double de césium et d'aluminium; comme dans le cas précédent ce sont des ions possédant une distance métal-oxygène maximum supérieure à 3 Å selon Donnay et Allmann (4).

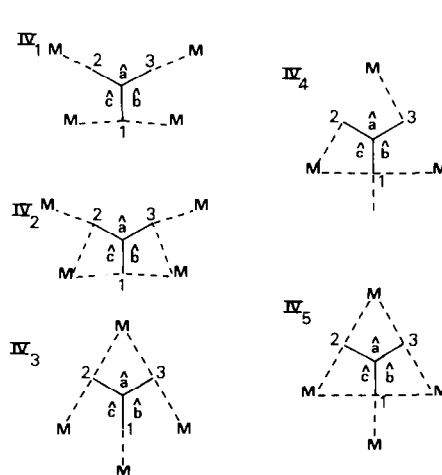


FIG. 5. Mode de liaison d'un ion nitrate à quatre cations.

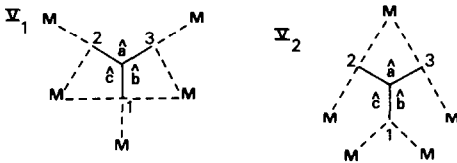


FIG. 6. Mode de liaison d'un ion nitrate à cinq cations.

Ions NO_3^- de la classe VI

La dernière classe répertoriée comprend sept ions nitrate, c'est-à-dire 3% des nitrates liés à des métaux.

Trois modes de liaison de six métaux à un ion nitrate ont été rencontrés dans la littérature (figure 7). Jusqu'à ce jour, ce type d'ion nitrate n'a été observé que dans les sels anhydres d'argent, de potassium et de sodium. Pour les formes β et γ du nitrate de potassium, la somme des trois angles O-N-O est respectivement de $348,6$ et $347,3^\circ$ au lieu de 360° . De plus on constate que la différence de cote des atomes d'azote et d'oxygène dans ces deux composés est très significative (t de Student¹ = $5,00$ et $4,32$ respectivement). Ce sont les deux seuls exemples que nous ayons rencontrés d'ions nitrate où l'atome d'azote n'est pas coplanaire avec les atomes d'oxygène.

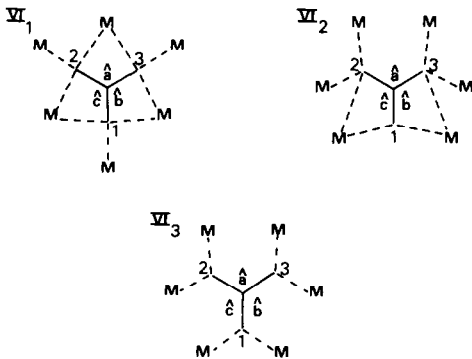


FIG. 7. Mode de liaison d'un ion nitrate à six cations.

¹ $t = |l_1 - l_2| / (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$ la différence entre l_1 et l_2 est considérée comme significative si $t > 2,80$.

Valences électrostatiques

La figure 8 montre qu'il y a une certaine corrélation entre la longueur de la liaison N-O et la longueur métal-oxygène correspondante dans le cas du Ca. Par conséquent, la distance N-O est fonction de la valence électrostatique reçue par l'atome d'oxygène de la part des atomes de la structure extérieurs à l'ion NO_3^- ou de la part de l'azote si l'on s'intéresse au complément à deux unités de valence électrostatique, ainsi que l'exige l'une des règles de Pauling.

D'après Brown et Shannon (7), ainsi que Brown et Wu (8), la valence électrostatique donnée par l'azote à l'oxygène est une fonction de la longueur R de la liaison N-O, selon l'expression $s = (R/R_1)^N$, où R_1 et N sont des constantes à déterminer.

Pour évaluer ces constantes, nous avons choisi les ions nitrate de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ et les ions nitrate de type III_6 figurant dans $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 21/17\text{H}_2\text{O}$. Dans ces composés, il nous était possible d'évaluer la valence électrostatique donnée à l'oxygène par les atomes extérieurs à l'ion nitrate, et ainsi de calculer la valence donnée par l'azote en faisant le complément à deux unités de valence électrostatique.

L'évaluation des constantes R_1 et N par une méthode de moindres carrés nous a donné les valeurs $R_1 = 1,459$ et $N = -3,257$ avec $\langle \text{N-O} \rangle = 1,251 \text{ \AA}$

Cette courbe diffère peu de la droite de régression $s = 7,355 - 4,549 R$ dont le coefficient de corrélation vaut $0,97$ (figure 9).

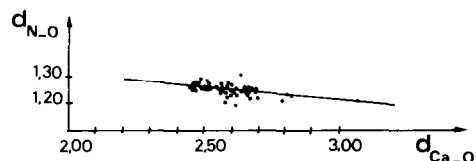


FIG. 8. Corrélation $d_{\text{N-O}} = f(d_{\text{Ca-O}})$.

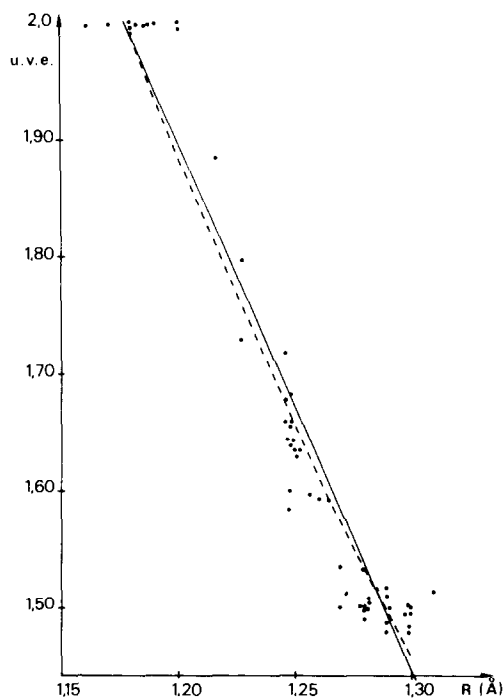


FIG. 9. Valence électrostatique donnée par l'atome d'azote à un atome d'oxygène de l'ion nitrate. Trait plein: $s = 7,355 - 4,549 R$; trait pointillé: $s = (R/1,459)^{-3,257}$.

Discussion

Les ions nitrate présentent un large éventail d'angles O-N-O et de distances N-O. Mais de même que la somme des trois angles O-N-O a toujours une valeur très proche de 360° , la moyenne des trois distances N-O, $\langle N-O \rangle_3$, est à peu près constante. En effet pour les ions dont $\sigma_{d_{N-O}} < 0,01 \text{ \AA}$, $|\langle N-O \rangle_3|$ est comprise entre 1,222 et 1,287 Å avec 87% des valeurs situées entre 1,23 et 1,26 Å alors que les distances N-O prises individuellement s'étalent entre 1,16 et 1,327 Å.

Nous avons vu que la distance N-O est fortement corrélée à la coordinence de l'atome d'oxygène. De plus, l'observation des caractéristiques moyennes des différents types de nitrate suggère l'existence d'une relation entre la distance N-O et les angles O-N-O. Louisnathan, *et al.* (9) observent que, pour les ions sulfates, la longueur S-O

est fortement corrélée à la valeur de $1/\cos(\langle O-S-O \rangle_3)$, où $\langle O-S-O \rangle_3$ est la moyenne des trois angles ayant un côté commun. En nous inspirant de leurs travaux, nous avons étudié les relations $d_{N-O} = f(1/\cos(\langle O-N-O \rangle_2))$, où $\langle O-N-O \rangle_2$ est la moyenne des deux angles adjacents à la liaison N-O considérée.

La droite de régression, obtenue à partir de tous les ions nitrate liés que nous avons répertoriés, présente un coefficient de corrélation de 0,499; mais, si nous considérons seulement parmi ces ions nitrate ceux pour lesquels l'écart type sur la mesure de N-O est inférieur ou égal à 0,01 Å, nous obtenons un coefficient de corrélation de 0,815. Ce coefficient est plus faible que celui qu'obtiennent Louisnathan *et al.* (9) avec les ions sulfate ($\rho = 0,954$); il indique cependant qu'une forte majorité des ions nitrate suit la relation $d_{N-O} \propto 1/\cos(\langle O-N-O \rangle_2)$.

Une étude des droites de régression $d_{N-O} = f(1/\cos(\langle O-N-O \rangle_2))$ dans les différentes classes et les différents types d'ions nitrate mesurés avec la précision citée plus haut (tableau III), donne de très bons coefficients de corrélation, sauf pour les types I₁, II_{3b}, III₆ et VI₁. La comparaison des caractéristiques de ces quatre derniers types de nitrate avec celles des autres, ne nous a pas permis d'expliquer leur singularité vis-à-vis de la relation $d_{N-O} = f(1/\cos(\langle O-N-O \rangle_2))$.

A travers les structures que nous avons étudiées, environ 32% des ions nitrate ne sont pas directement liés à des cations, les 68% restant sont coordonnés à un nombre de cations variant de un à six.

Un petit nombre d'ions nitrate ($\approx 5\%$) sont liés à plus de trois cations; on les trouve avec des cations dont la distance maximum de liaison avec l'oxygène est supérieure à 3 Å (Donnay et Allmann (4)).

Enfin nous constatons que l'ion nitrate est surtout lié à un seul cation métallique (66% des ions liés) et de manière bidentate (52%), remarque qui avait déjà été faite par Addison *et al.* (1).

TABLEAU III
PARAMETRES DE LA DROITE DE REGRESSION^a

| Type | A | B | ρ | N |
|-------------------|----------|----------|--------|-----|
| I ₁ | -0,31645 | 0,60500 | 0,6552 | 36 |
| I _{2a} | -0,35128 | 0,54507 | 0,9420 | 30 |
| I _{2b} | -0,27119 | 0,70350 | 0,9015 | 111 |
| I ₂ | -0,28160 | 0,68307 | 0,9048 | 141 |
| I | -0,28487 | 0,67480 | 0,8678 | 177 |
| II ₁ | -0,56460 | 0,14000 | 0,9578 | 3 |
| II ₂ | -0,33656 | 0,57537 | 0,9792 | 9 |
| II _{3a} | -0,24856 | 0,74587 | 0,8685 | 6 |
| II _{3b} | -0,14642 | 0,95288 | 0,6661 | 30 |
| II ₅ | -0,25265 | 0,74329 | 0,7954 | 9 |
| II ₃ | -0,16166 | 0,92195 | 0,6992 | 36 |
| II | -0,24095 | 0,76677 | 0,7431 | 57 |
| III ₅ | -0,34734 | 0,54556 | 0,8453 | 6 |
| III _{6a} | -0,50000 | 0,24933 | 0,0000 | 9 |
| III _{6b} | 0,10974 | 1,47053 | 0,2856 | 9 |
| III | -0,03986 | 1,16802 | 0,0997 | 24 |
| IV ₄ | -0,64497 | -0,04278 | 1,0000 | 3 |
| VI ₁ | 0,13244 | 1,50376 | 0,5747 | 6 |
| Tout | -0,26958 | 0,70645 | 0,8152 | 267 |

^a $d_{N-O} = A(1/\cos \langle O-N-O \rangle_2) + B$; ρ : coefficient de corrélation de la droite; N: nombre de liaisons N-O.

Bibliographie

1. C. C. ADDISON, N. LOGAN, S. C. WALLWORK, ET C. D. GARNER, *Quart. Rev.* **25**, 289-322 (1971).
2. B. MOROSIN, *Acta Crystallogr. B* **26**, 1203 (1970).
3. A. LECLAIRE, Thèse, Caen no. CRNS AO 11727 (1976).
4. G. DONNAY ET R. ALLMANN, *Amer. Min.* **55**, 1003 (1970).
5. I. D. BROWN, *Acta Crystallogr. A* **32** 786 (1976).
6. A. LECLAIRE ET J. C. MONIER, *Acta Crystallogr. B* **33**, 1861 (1977).
7. I. D. BROWN ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **29**, 266 (1973).
8. I. D. BROWN ET K. K. WU, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1957 (1976).
9. S. J. LOUISNATHAN, R. Y. HILL, ET G. V. GIBBS, *Phys. Chem. Minerals* **1**, 53 (1977).