

Etude thermodynamique de la décomposition thermique des hydroxynitrates de zinc

JEAN-PAUL AUFFREDIC ET DANIEL LOUËR

*Université de Rennes, Laboratoire de Cristalochimie, L.A. N° 254,
Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France*

Received May 3, 1982; in final form September 17, 1982

The reaction scheme of thermal decomposition for four zinc hydroxynitrates was investigated by means of differential scanning calorimetry, thermogravimetry, mass spectrometry, and radiocrystallography. The thermal transformation of $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ and of $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ involves the formation of gaseous water and nitric acid from an actual chemical reaction. This reaction is not observed for $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$. These results show that the formation of gaseous nitric acid molecules inside the solids is specific to hydroxynitrates of divalent metals M , whose lamellar crystalline structure is characterized by a stacking of hexagonal close-packed layers of formula MX_{2+m} , where $m = 0$ or 1 and $X = OH^-$, H_2O , or NO_3^- .

Les analyses calorimétrique, thermogravimétrique, radiocristallographique et la spectrométrie de masse ont permis de mettre en évidence les schémas de décomposition thermique de quatre hydroxynitrates de zinc: $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$; $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$; $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ et $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$. Il est montré que pour les deux premiers les transformations thermiques se produisent avec formation de molécules gazeuses d'eau et d'acide nitrique, résultant de véritables réactions chimiques au sein des solides. Ces caractéristiques ne sont pas observées pour les deux autres hydroxysels. Il est montré que la formation de molécules d'acide nitrique est spécifique des hydroxynitrates de métaux bivalents M dont la structure lamellaire est constituée de feuillets de type hexagonal compact de formule MX_{2+m} , avec m entier ou nul et $X = OH^-$, H_2O ou NO_3^- .

Introduction

Les hydroxynitrates de zinc constituent une famille de composés dont la structure cristalline en couches dérive du type structural brucite (1), l'introduction de groupements nitrate provoquant un accroissement de la distance interfeuille. En raison de leur caractère lamellaire, ces hydroxynitrates se sont révélés intéressants pour des études de topotaxie par échange d'ions (2), de conduction anionique dans le cas d'hydroxysels mixtes (3) ou pour l'obtention, par mise hors équilibre, d'oxyde de zinc finement divisé présentant des caractères

morphologiques accessibles par les techniques de diffraction (4). Dans tous les cas, il s'est avéré nécessaire de définir leurs conditions de stabilité thermique (4-6).

Dans une note récente (7), nous faisons état du schéma de décomposition thermique de $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ en oxyde de zinc. L'analyse calorimétrique a permis de montrer que cette décomposition est caractérisée par la formation, suivie de leur libération, de molécules gazeuses d'eau et d'acide nitrique, bien que ces dernières ne soient pas thermodynamiquement stables dans les conditions expérimentales utilisées. Cependant, les études de Fréjacques

(8), ainsi que les travaux ultérieurs (9, 10) sur la cinétique de décomposition de l'acide nitrique gazeux permettent de confirmer l'interprétation des résultats observés. Un mécanisme tout à fait analogue a ensuite été proposé pour la décomposition thermique topotactique de la variété synthétique de la tophardtite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ (11).

Quatre hydroxynitrates de zinc sont actuellement bien définis structurellement: $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ (12); $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (13); $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14) et $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ (5). Il était donc intéressant de préciser les domaines de stabilité thermique des trois derniers et leurs schémas réactionnels lors de leur mise hors équilibre, et d'interpréter les résultats obtenus à partir de leurs caractéristiques structurales.

Matériaux et méthodes expérimentales

La synthèse des hydroxynitrates de zinc $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée à partir de nitrate de zinc hexahydraté "Baker Analysed Reagent." Ce sel renferme généralement une partie insoluble dans des proportions voisines de 0,002%, constituée de fibres microcristallines de $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'hydroxysel $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ est obtenu sous forme cristallisée par évaporation lente, sous la pression atmosphérique, d'une solution de nitrate de zinc hexahydraté fondu à la température de 65°C (15). L'hydroxynitrate de zinc $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'obtient sous forme cristallisée par hydrolyse lente, à 60°C, d'une solution aqueuse de nitrate de zinc (2 M) par une solution aqueuse d'urée (2 M) (14). La circulation d'un courant d'azote dans la solution permet d'éliminer le gaz carbonique provenant de la décomposition de l'urée. La réaction est arrêtée au bout d'une quinzaine d'heures.

La mesure des chaleurs de décomposition thermique a été réalisée à l'aide d'un microcalorimètre "Thermanalyse." Les

cellules calorimétriques peuvent être soit mises sous vide, soit parcourues par un courant d'azote ou d'air. Une résistance électrique placée dans la cellule témoin permet de contrôler l'étalonnage du microcalorimètre à tout moment. L'étude thermogravimétrique a été effectuée avec une thermobalance Adamel. Dans ces deux types d'expérience, les échantillons d'hydroxysel ont une masse voisine de 20 mg et sont dispersés, à l'intérieur de la cellule calorimétrique ou du porte-échantillon, dans la laine de silice afin de minimiser les effets de tas, la vitesse de chauffage étant au plus égale à 10°C/hr.

Les molécules gazeuses émises lors de la décomposition thermique des hydroxysels ont été identifiées à l'aide d'un spectromètre de masse Variant MAT 311. Dans ce cas, la vitesse de chauffage de la source où est placé l'échantillon est voisine de 200°C/hr.

Enfin la caractérisation radiocristallographique des solides issus des pyrolyses a été réalisée à l'aide d'un four C.G.R. adapté sur un diffractomètre C.G.R. Théta 60 muni d'un monochromateur "avant" en quartz, à focalisation dissymétrique. Le diffractomètre est équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$).

Décomposition thermique de $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Les Figs. 1 et 2 reproduisent les variations du pourcentage de perte de masse, $100 \Delta m/m_0$, m_0 désignant la masse initiale du sel, et du flux de chaleur dQ/dt en fonction de la température lorsque la décomposition thermique est réalisée sous courant d'azote ou dans un vide entretenu de 10^{-2} Torr environ. Les courbes obtenues sous courant d'air ne diffèrent de celles qui le sont sous azote que par la température de début de réaction qui se trouve augmentée de quelques degrés. Elles montrent que cette décomposition thermique se produit

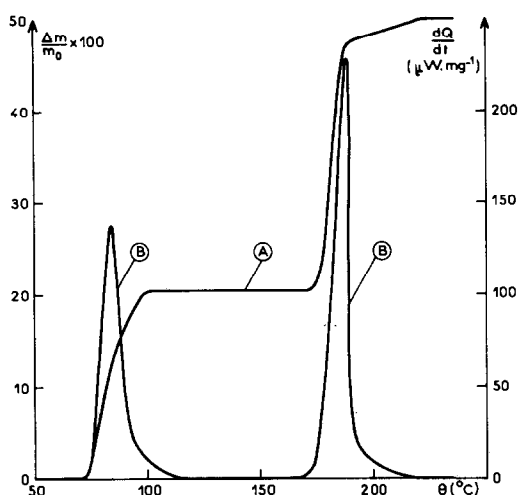


FIG. 1. Décomposition thermique de $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans un courant d'azote ($m_0 = 34$ mg, $v(\theta) = 10^\circ\text{C}/\text{hr}$). Variations du pourcentage de perte de masse, $100 \Delta m/m_0$ (courbe A) et du flux de chaleur dQ/dt (courbe B) en fonction de la température.

en deux étapes qui sont difficilement séparables lorsqu'elle est réalisée sous vide. La première commence entre 60 et 90°C selon l'atmosphère réactionnelle et est marquée

par la formation de l'hydroxynitrate de zinc $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, identifié par diffraction des rayons X (perte de masse théorique: 20,33%; expérimentale: 20,40%). La seconde étape est caractérisée par la transformation de $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ en oxyde de zinc (perte de masse théorique: 49,89%; expérimentale: 49,80%). Il y a lieu de noter que la fin de la deuxième étape est particulièrement lente, notamment sous vide où elle se manifeste par l'apparition d'un petit pic endothermique vers 220°C sur la courbe calorimétrique.

La diminution de la vitesse de réaction pour une perte de masse supérieure à 45%, lorsque la décomposition est réalisée sous vide ou sous courant d'azote, est liée, semble-t-il, au phénomène d'adsorption des gaz émis sur l'oxyde de zinc produit. Une analyse radiocristallographique montre qu'en effet, aux températures de 160°C dans le vide ou de 190°C sous courant d'azote, l'hydroxynitrate $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ s'est entièrement transformé en oxyde de zinc. D'autre part une analyse infrarouge du pro-

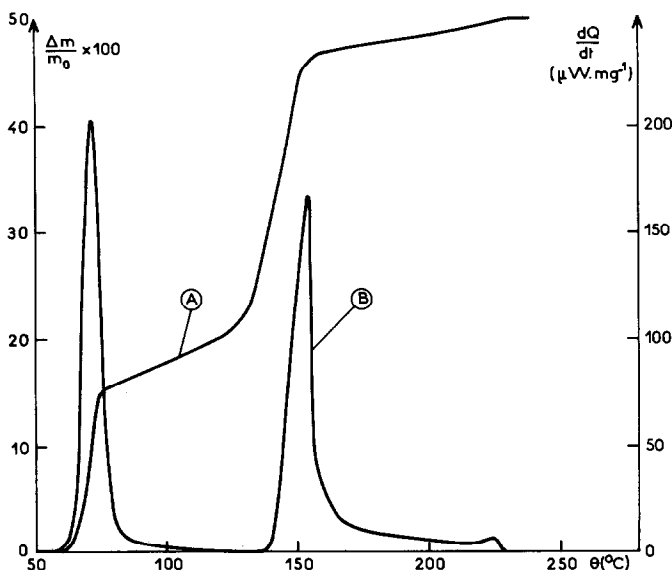


FIG. 2. Décomposition thermique de $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans le vide ($m_0 = 26$ mg, $v(\theta) = 10^\circ\text{C}/\text{hr}$). Variations du pourcentage de perte de masse, $100 \Delta m/m_0$ (courbe A) et du flux de chaleur dQ/dt (courbe B) en fonction de la température.

duit obtenu à ces températures montre la présence des bandes de vibration caractéristiques de l'ion NO_3^- faiblement lié. La désorption de ces gaz ne se réalise que lentement lorsque la température augmente, et ce n'est qu'à 220°C qu'elle s'accélère sous vide, ce qui se traduit par la présence du pic endothermique à cette température. L'oxyde de zinc obtenu a fait l'objet d'une analyse approfondie, décrite par ailleurs (4), du profil des raies de diffraction des rayons X par la poudre. Elle a permis de définir les caractéristiques morphologiques des domaines de diffraction cohérente de cet oxyde.

Lorsque l'on réalise la décomposition d'une très petite quantité d'hydroxysel (quelques μg) dans le spectromètre de masse sous une pression résiduelle de 10^{-7} Torr, la première étape commence dès 30°C et la seconde à partir de 50°C . Nous donnons dans le Tableau I, les intensités relatives des différents ions positifs détectés à 32 et à 55°C en attribuant à l'ion NO^+ l'intensité arbitraire 100. A titre de comparaison nous indiquons dans la quatrième colonne de ce tableau l'intensité des ions obtenus dans le spectre de l'acide nitrique pur fumant (17). Ces résultats montrent

TABLEAU I

INTENSITÉ RELATIVE DES IONS DÉTECTÉS PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE AU COURS DE LA PYROLYSE DE $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ À 32 ET À 55°C

Ions	Intensité relative		HNO_3
	$\theta = 32^\circ\text{C}$	$\theta = 55^\circ\text{C}$	
HNO_3^+	1	1,1	2,4
NO_2^+	15	29	117
CO_2^+	4	12	2,5
NO^+	100	100	100
$\text{N}_2^+, \text{CO}^+$	24	25	23
H_2O^+	195	140	56
O_2^+	100	45	25

Note. La dernière colonne donne le spectre de masse de l'acide nitrique pur fumant.

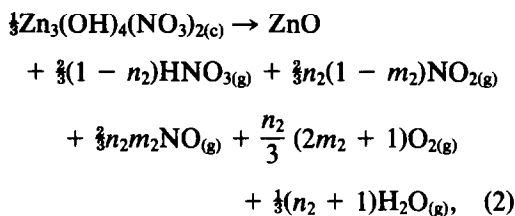
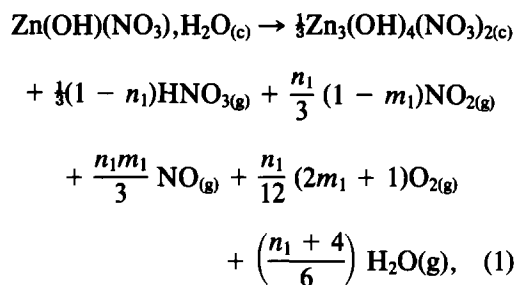
TABLEAU II
VALEURS EXPÉRIMENTALES DES CHALEURS DES RÉACTIONS RELATIVES À LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atmosphère réactionnelle	ΔH_1 (J · mole ⁻¹)	ΔH_2 (J)	$\Delta H_1 + \Delta H_2$ (J · mole ⁻¹)
N_2	73.100 ± 1.100	96.000 ± 4.000	169.100 ± 4.700
Air	77.800 ± 4.500	102.600 ± 7.000	180.400 ± 3.400
Vide	—	—	172.000 ± 2.200

qu'il y a libération de molécules gazeuses d'acide nitrique au cours des deux étapes de la décomposition thermique.

Enfin, nous avons rassemblé dans le Tableau II, les valeurs moyennes expérimentales des chaleurs de réaction ΔH_1 et ΔH_2 relatives aux deux étapes de la décomposition, ainsi que celle de leur somme $\Delta H_1 + \Delta H_2$. La séparation des deux étapes étant difficile lorsque la réaction a lieu sous vide, nous n'avons mentionné dans ce cas que la valeur de $\Delta H_1 + \Delta H_2$.

Tous ces résultats peuvent s'expliquer si l'on considère les schémas suivants pour les deux étapes de la décomposition thermique:



où les coefficients m_1 , n_1 , m_2 et n_2 ont des valeurs comprises entre 0 et 1.

TABLEAU III

VALEURS CALCULÉES DES CHALEURS DE RÉACTIONS RELATIVES AUX DEUX ÉTAPES DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $Zn(OH)(NO_3)_2 \cdot H_2O$, POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE n_1, n_2, m_1 et m_2

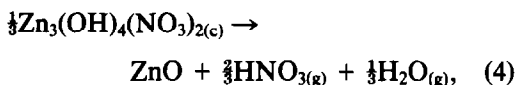
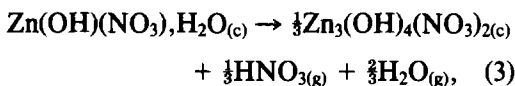
n_1	m_1	ΔH_1 (J · mole ⁻¹)	n_2	m_2	ΔH_2 (J)	$\Delta H_1 + \Delta H_2$ (J · mole ⁻¹)
0	0	73.780	0	0	94.210	167.990
1	0	90.320	1	0	126.260	216.580
1	1	109.470	1	1	167.670	277.140

Nous donnons dans le Tableau III pour différentes valeurs de ces coefficients, les valeurs calculées, aux températures de décomposition, de ΔH_1 et ΔH_2 à partir des données des Tables Thermodynamiques (18) et des chaleurs de formation de $Zn(OH)(NO_3)_2 \cdot H_2O$ et $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ que nous avons nous-mêmes déterminées (19).

L'examen des Tableaux II et III montre que, compte tenu des erreurs expérimentales, les valeurs obtenues pour ΔH_1 , ΔH_2 ou pour $\Delta H_1 + \Delta H_2$ sont très proches de celles qui sont calculées pour des valeurs nulles des coefficients n_1, m_1, n_2 et m_2 , lorsque les décompositions sont réalisées sous courant d'azote ou sous vide. Ceci indique que les deux étapes de la réaction sont caractérisées par la libération de molécules d'eau et d'acide nitrique. La très légère différence entre les valeurs calculées et expérimentales de $\Delta H_1 + \Delta H_2$ observées sous vide peut s'expliquer par une légère

décomposition de l'acide nitrique gazeux dans la dernière partie de la réaction où l'on note le phénomène d'adsorption, la température et le temps de séjour de ces molécules d'acide nitrique dans le réacteur étant élevés. Lorsque la réaction a lieu sous courant d'air, cette décomposition partielle de l'acide nitrique semble plus accentuée aussi bien au cours de la première que de la seconde étape, étant données les valeurs expérimentales de ΔH_1 et ΔH_2 ; elle varie d'ailleurs d'une expérience à l'autre ce qui se traduit par un écart type relativement important sur la moyenne des mesures.

Ces résultats montrent donc que les réactions prédominantes au cours des deux étapes de la décomposition sont celles où apparaissent principalement des molécules d'acide nitrique et d'eau, c'est-à-dire:



ces deux réactions pouvant, selon les conditions expérimentales, être suivies d'une décomposition partielle de l'acide nitrique gazeux puis du dioxyde d'azote selon les réactions:

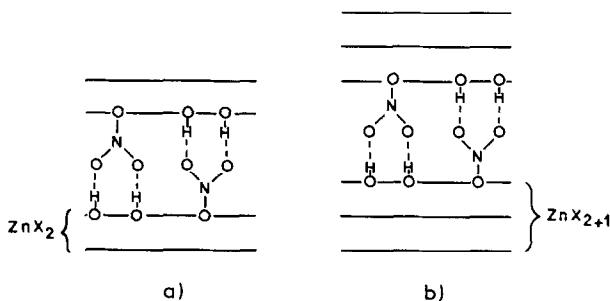
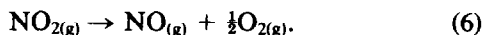
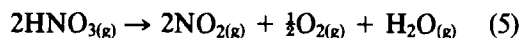


FIG. 3. Feuilletés dérivés des couches de type brucite ($X = OH^-, H_2O, NO_3^-$): (a) $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, (b) $Zn(OH)(NO_3)_2 \cdot H_2O$.

On retrouve ainsi, au cours de la deuxième étape, la réaction de décomposition que nous avons avancée pour $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ préparé sous forme cristalline à partir d'une solution de nitrate de zinc hexahydraté à $120^\circ C$ (7).

L'existence de véritables réactions chimiques au sein des solides, conduisant à la formation de molécules gazeuses d'acide nitrique et d'eau, lors de la décomposition thermique des deux hydroxynitrates $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ et $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ peut s'expliquer à l'aide des structures cristallines. Les schémas de la Fig. 3 illustrent l'empilement des couches pour les deux hydroxysels. Ils appartiennent au type I de la classification cristallochimique de Louër *et al.* (1). Les plans anioniques de type hexagonal compact sont formés par les groupements OH^- et H_2O et des atomes d'oxygène appartenant aux groupements nitrate; le taux d'occupation des sites octaédriques par les atomes de zinc est de 1 et 0,5 pour $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ et $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ respectivement. Lors de leur décomposition thermique les molécules d'acide nitrique et d'eau peuvent se former par association d'un atome d'hydrogène appartenant à un groupement OH^- ou à une molécule d'eau et d'un groupement NO_3^- ou OH^- d'une couche adjacente. Ce mécanisme réactionnel est à rapprocher du mécanisme homogène proposé pour la décomposition des hydroxydes de type brucite (16).

Décomposition thermique de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Nous avons réalisé la décomposition thermique de l'hydroxysel $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ soit dans un courant d'azote ou d'air, soit sous vide entretenu. Nous avons, à titre d'exemple, reproduit sur la Fig. 4 les variations du pourcentage de perte de masse, $100 \Delta m/m_0$, en fonction de la température lorsque la réaction a lieu dans un courant d'air. On y distingue trois

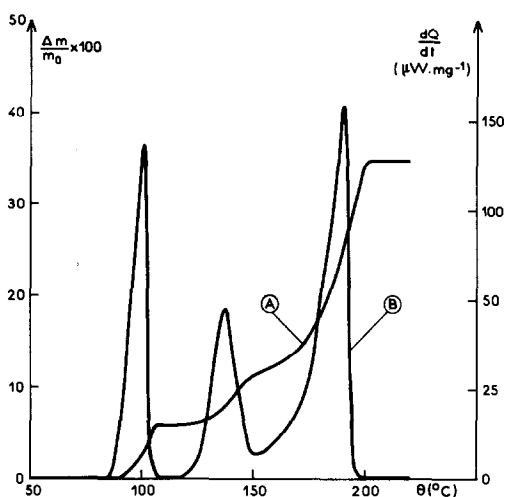
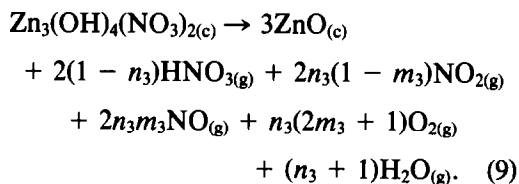
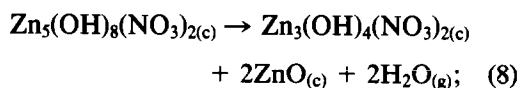
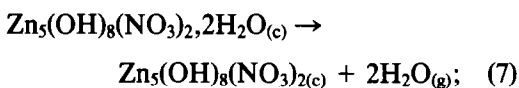


FIG. 4. Décomposition thermique de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ dans un courant d'air ($m_0 = 31$ mg, $v(\theta) = 10^\circ C/hr$). Variations du pourcentage de perte de masse, $100 \Delta m/m_0$ (courbe A) et du flux de chaleur dQ/dt (courbe B) en fonction de la température.

étapes. La première correspond à la déshydratation de l'hydroxynitrate et à la formation du composé anhydre $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ (perte de masse théorique: 5,78%, expérimentale: 5,73%). La deuxième voit l'apparition conjointe de deux solides, l'oxyde de zinc ZnO et l'hydroxynitrate de zinc $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, avec une perte de masse correspondant au départ de deux molécules d'eau. La troisième étape correspond à la décomposition de $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ en oxyde de zinc. Il faut noter qu'une étude thermogravimétrique de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ a déjà été réalisée par Stählin et Oswald (5) dans des conditions expérimentales similaires. Toutefois, ces auteurs indiquent l'apparition, à la deuxième étape, d'un solide non identifié. L'étude par diffraction des rayons X que nous avons réalisée a clairement montré la présence de l'hydroxynitrate $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$. Par ailleurs, on peut noter que les courbes thermogravimétriques et calorimétriques montrent le chevauchement des deux dernières étapes, l'hydroxysel $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ se décompo-

sant peu après sa formation. Les courbes obtenues, lorsque la décomposition est réalisée dans un courant d'azote, conservent la même allure que les précédentes; seule la déshydratation initiale a lieu à des températures moins élevées, la pression de vapeur d'eau régnant dans l'enceinte réactionnelle étant plus faible. Par contre lorsque l'on opère sous vide, cette déshydratation se produit dès la température ambiante et les deux étapes suivantes sont entièrement superposées. La spectrométrie de masse montre en effet que, dans ces conditions, l'hydroxysel $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ se décompose dès son apparition vers $75^\circ C$. Les spectres de masse obtenus entre 75 et $200^\circ C$ indiquent en effet, la présence des ions NO^+ , NO_2^+ , O_2^+ et HNO_3^+ . La décomposition de cet hydroxysel est donc caractérisée, comme précédemment, par la libération de molécules d'acide nitrique.

Ces résultats permettent de proposer les réactions suivantes pour les trois étapes de la décomposition thermique de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$:



Nous donnons dans le Tableau IV les valeurs expérimentales moyennes de ΔH_7 et de $\Delta H_8 + \Delta H_9$ qui représentent respectivement la chaleur de la réaction (7) et la somme des chaleurs des réactions (8) et (9). La valeur de ΔH_7 est en excellent accord avec celle de $129.930 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ qui est calculée à partir des enthalpies de formation de tous les corps présents. Les valeurs

TABLEAU IV
VALEURS EXPÉRIMENTALES DES CHALEURS DES RÉACTIONS RELATIVES À LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Atmosphère réactionnelle	ΔH_7 ($J \cdot \text{mole}^{-1}$)	$\Delta H_8 + \Delta H_9$ ($J \cdot \text{mole}^{-1}$)
N_2	129.660 ± 2.200	385.970 ± 6.500
Air	127.530 ± 5.200	389.190 ± 4.400

de $\Delta H_8 + \Delta H_9$ peuvent être comparées à celles qui figurent dans le Tableau V et qui ont été calculées pour les différentes valeurs des coefficients n_3 et m_3 de la réaction (9); compte tenu des erreurs expérimentales, seule celle qui est obtenue sous courant d'air est légèrement supérieure à celle qui est calculée pour $n_2 = m_2 = 0$.

Ceci montre que la décomposition de l'hydroxysel $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ produit au cours de la réaction (8) est identique à celle que l'on a rencontrée lors de la décomposition thermique de $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$. Ici, encore, elle s'effectue avec la formation puis la libération de molécules d'acide nitrique dont une faible proportion, qui peut varier d'une expérience à l'autre, se décompose selon les réactions (5) et (6) avant d'être éliminées hors du réacteur, lorsque la réaction a lieu sous courant d'air.

Les deux hydroxynitrates de zinc $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ et $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ cristallisent dans le type II de la classifica-

TABLEAU V
VALEURS CALCULÉES DE LA CHALEUR DE RÉACTION RELATIVE À LA DÉCOMPOSITION DE $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ EN ZnO , POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE n_3 ET m_3

n_3	m_3	$\Delta H_8 + \Delta H_9$ ($J \cdot \text{mole}^{-1}$)
0	0	383.600
1	0	479.750
1	1	603.980

tion de Louër *et al.* (1). Les feuillettes sont formés par une séquence h.c. d'ions OH^- , avec de chaque côté un plan non compact conduisant à la formation de sites tétraédriques occupés par les atomes de zinc. Selon l'appartenance des atomes d'oxygène formant ces plans non compacts, on distingue deux types structuraux:

—Le type IIa dans lequel ces atomes d'oxygène appartiennent aux ions NO_3^- , c'est le cas de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$;

—Le type IIb dans lequel ils appartiennent aux molécules d'eau, c'est le cas de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; les ions NO_3^- sont alors en insertion entre les feuillettes.

La configuration structurale du type II ne peut être favorable à la formation d'acide nitrique à partir d'un groupement NO_3^- et d'un atome d'hydrogène appartenant à un groupement hydroxyle. Par ailleurs, la prévision théorique de l'existence des types structuraux IIa et IIb voisins, se trouve confirmée lors du passage du type IIb ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) au type IIa ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$) par simple départ des molécules d'eau.

En conclusion, on doit remarquer l'intérêt d'une analyse calorimétrique précise pour obtenir des renseignements sur le mécanisme de réactions chimiques à l'état solide. Elle a permis de mettre en évidence la formation de molécules gazeuses d'acide nitrique au sein des solides lors de la décomposition thermique de certains hydroxynitrates. Ce résultat original est spécifique d'un type structural. En effet, le même schéma réactionnel est observé pour les solides $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ (11), $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Au niveau cristallographique, ces solides présentent un feuillet élémentaire de formulation MX_{2+m} ($M = \text{Zn}, \text{Cu}$ et $X = \text{OH}^-$, H_2O ou NO_3^-) avec $m = 0$ pour les deux premiers et $m = 1$ pour le dernier. Il est donc hautement probable que ce résultat puisse se généraliser aux matériaux présentant les

mêmes caractéristiques, notamment les hydroxynitrates de nickel à cristallisation imparfaite (15, 20) dont la structure dérive directement de l'hydroxyde correspondant.

Références

1. M. LOUËR, D. LOUËR, ET D. GRANDJEAN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 1696 (1973).
2. W. STÄHLIN ET H. R. OSWALD, *J. Solid State Chem.* **3**, 256 (1971).
3. M. LAL ET A. T. HOWE, *J. Solid State Chem.* **39**, 377 (1981).
4. D. LOUËR, J. P. AUFFREDIC, D. CIOSMAK, J. C. NIEPCE, ET J. I. LANGFORD, *J. Appl. Crystallogr.*, in press.
5. W. STÄHLIN ET H. R. OSWALD, *J. Solid State Chem.* **2**, 252 (1971).
6. M. LAL ET A. T. HOWE, *J. Solid State Chem.* **39**, 368 (1981).
7. J. P. AUFFREDIC ET D. LOUËR, *Thermochim. Acta* **22**, 193 (1978).
8. C. FRÉJACQUES, *C.R. Acad. Sci. Paris* **232**, 2206 (1951).
9. H. S. JOHNSTON, L. FOERING, Y. S. TAO, ET G. H. MESSERLY, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2319 (1951).
10. W. R. ELLIS ET R. C. MURRAY, *J. Appl. Chem.* **3**, 318 (1953).
11. J. P. AUFFREDIC, D. LOUËR, ET M. LOUËR, *J. Thermal Anal.* **16**, 329 (1979).
12. M. LOUËR, D. GRANDJEAN, ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 1703 (1973).
13. M. LOUËR, D. LOUËR, D. GRANDJEAN, ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 1707 (1973).
14. W. STÄHLIN ET H. R. OSWALD, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 860 (1970).
15. D. LOUËR, M. GAUDIN-LOUËR, ET D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. Paris* **266**, 59 (1968).
16. N. H. BRETT, K. J. D. MACKENZIE ET J. H. SHARP, *Quart. Rev.* **24**, 185 (1970).
17. R. A. FRIEDEL, J. L. SHULTZ, ET A. G. SHARKEY, *Anal. Chem.* **31**, 1128 (1959).
18. D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BALEY, ET R. H. SCHUMM, "Selected Values of Thermodynamic Properties," Technical Note 270-3 and 4, Nat. Bur. Stand. (1968).
19. J. P. AUFFREDIC ET D. LOUËR, *Thermochim. Acta* **16**, 223 (1976).
20. D. LOUËR, *J. Solid State Chem.* **13**, 319 (1975).