Hypothèse cristallochimique des mécanismes de formation de CuO (s) et de $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu(OH)}_4\text{(s)}$

Yannick Cudennec, Amédée Riou, Yves Gérault, André Lecerf

► To cite this version:

Yannick Cudennec, Amédée Riou, Yves Gérault, André Lecerf. Hypothèse cristallochimique des mécanismes de formation de CuO (s) et de $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu(OH)}_4\text{(s)}$. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série IIc, Chimie, 2000, 3 (8), pp.661-666. 10.1016/S1387-1609(00)01170-1 . hal-02545261

HAL Id: hal-02545261

<https://hal.science/hal-02545261>

Submitted on 16 Apr 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Hypothèse cristallochimique des mécanismes de formation de $\text{CuO}_{(s)}$ et de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$

C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry 3 (2000) 661–666

[https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)01170-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)01170-1)

Yannick CUDENNEC, Amédée RIOU^{*}, Yves GERAULT et André LECERF

Groupe de Recherche en Chimie et Métallurgie, INSA-Rennes, 20 avenue des buttes de Coësmes, 35043 Rennes cedex, France.

^{*} Laboratoire IMMO, UMR 6501, Faculté des Sciences Université d'ANGERS, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers cedex, France.

Résumé – L'addition d'eau à des systèmes contenant le solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ en équilibre avec sa solution saturée peut conduire à la formation de deux solides différents : $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. L'oxyde est obtenu lorsque l'addition est lente et correspond à l'état d'équilibre; l'hydroxyde est obtenu par addition rapide d'une grande quantité d'eau et est une phase métastable du système. Pour expliciter ces comportements différents, nous proposons des hypothèses de mécanismes réactionnels. Lors de la dilution lente, les ions Na^+ quittent la structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ et passent en solution. Parallèlement, les deux liaisons Cu-O les plus longues de l'environnement octaédrique du cuivre se brisent pour donner naissance aux ions complexes $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}{}_{(aq)}$, stables en solution et qui constituent les briques élémentaires permettant la formation de $\text{CuO}_{(s)}$. En revanche la synthèse de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ n'est possible que si la dilution est effectuée en introduisant une grande quantité d'eau dans le but de diminuer très rapidement la concentration des ions OH^- ; cette opération permettant d'éviter la formation des ions complexes $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}{}_{(aq)}$, précurseurs de $\text{CuO}_{(s)}$. Dans ces conditions, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ donne naissance à l'hydroxyde de cuivre divalent $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ par une réaction supposée topotactique.

Synthèse/ réaction topotactique/ cuivre divalent/ hydroxyde/ oxyde

Abstract - Crystallographical and chemical hypothesis for the formation process of $\text{CuO}_{(s)}$ and $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ from $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$. Addition of water into systems containing the solid $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ and its saturated solution, allows the formation of two different solids: $\text{CuO}_{(s)}$ and $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Copper oxide is obtained by a slow addition and corresponds to the equilibrium state; copper hydroxide is obtained by the fast addition of a large amount of water and is a metastable phase. In order to explain these different behaviours we propose a hypothesis of two different reaction mechanisms. When systems containing $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ are softly diluted, Na^+ ions leave the crystal structure for the solution. In parallel, the two longest Cu-O bonds of the octahedral surrounding of copper, break down to give rise to free $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ complex ions, stable in solution and which constitute elementary bricks for the formation of $\text{CuO}_{(s)}$. Synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ is only possible when dilution of systems containing $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$, is carried out in a large amount of water to make OH^- ion concentration quickly decreases, in order to avoid the formation of $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ complex ions, precursors of $\text{CuO}_{(s)}$. In these conditions, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ gives rise to $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, by a topotactic reaction.

Synthesis/ topotactic reaction/ divalent copper/ hydroxide/ oxide

Abridged English Version

1. Introduction

In two previous publications [1], [2], related to the study, at room temperature, of the ternary diagram CuO, Na_2O , H_2O , we have shown that only two solid phases containing divalent copper could exist: disodium tetrahydroxocuprate(II), $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ and copper(II) oxide, $\text{CuO}_{(s)}$. Copper(II) hydroxide, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ cannot appear in that diagram because of the formation of $\text{CuO}_{(s)}$ more stable. Nevertheless, a fast dilution by adding a large amount of water into a system composed of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ and its saturated solution, gives rise to the hydroxide phase, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ as mentioned in the following reacting scheme:

The aim of this study is to bring an explanation for the formation of $\text{CuO}_{(s)}$ and to show how $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ can be obtained from $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ by a topotactic reaction.

2. Crystal structures of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ and $\text{CuO}_{(s)}$

The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ is orthorhombic, space group $\text{Pna}2_1$: $a = 6.750$ (Å), $b = 6.726$ (Å), $c = 8.993$ (Å) [3]. The structure is derived from the NaCl structural type (Figure 1). Copper ions are located in octahedral surroundings composed of four short Cu-O bonds and two long ones.

The structure of $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ has been determined in 1961 [4] and revised in 1990 [5]. It is orthorhombic ($\text{Cmc}2_1$) : $a' = 2.947$ (Å), $b' = 10.593$ (Å), $c' = 5.256$ (Å) and shows an analogy with lepidocrocite $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ [6]. Copper hydroxide is built with wavy sheets where copper ions are located in pentahedral surroundings defined by five OH^{-} groups (Figure 2).

Regarding $\text{CuO}_{(s)}$, its structure was established in 1935 [7] and then revised in 1970 [8]. It is monoclinic ($\text{C}2/c$) : $a'' = 4.685$ (Å), $b'' = 3.423$ (Å), $c'' = 5.132$ (Å), $\beta = 99.52^\circ$. $\text{CuO}_{(s)}$ has a three-dimensional structure. Copper ions are located in square-plane surroundings to form crossing ribbons of edge-sharing CuO_4 groups (Figure 3).

3. Crystal chemical study of the formation of $\text{CuO}_{(s)}$ from $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$

When systems containing $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ are softly diluted, Na^+ ions leave the crystal structure for the solution and in parallel, the two longest Cu-O bonds break down to give rise to free $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ ions, stable in solution and which constitute elementary bricks for the synthesis of $\text{CuO}_{(s)}$ (Figure 4).

4. Crystal chemistry study of the formation of $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ from $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$

Synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ is only possible when dilution of systems containing $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$, is quickly carried out in a large amount of water in order to make OH^- ion concentration quickly decrease. In these conditions, crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ is submitted to a topotactic reaction because free ions $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ cannot be obtained in solution. In this case, in the copper surrounding only one Cu-O bond is broken while the second oxygen, at a long distance of copper, brings nearer of it. Then, copper surroundings become pentahedral and copper polyhedra generate wavy sheets as it is in the structure of $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ (See figures 4 and 7).

5. Conclusion

Precipitation method by alkaline reagent from salt solutions, does not allow synthesis of pure $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ because of the very bad crystalline state of the solid obtained by this way. Consequently, copper hydroxide turns quickly into $\text{CuO}_{(s)}$ more stable [2].

The preparation method from $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$, although it is quickly carried out, leads to a well crystallized solid phase. This fact brings an additional proof for the existence of a topotactic reaction, giving rise to copper hydroxide.

1. Introduction

Dans deux publications relatives à l'étude du diagramme ternaire CuO , Na_2O , H_2O à température ambiante [1],[2], nous avons montré que l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ n'existait pas dans le diagramme d'équilibre qui ne comportait que deux phases solides contenant du cuivre divalent : $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ stable en milieu OH^- très concentré et $\text{CuO}_{(s)}$

stable en milieu plus dilué. Dans ce diagramme, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ est en équilibre avec des solutions saturées contenant du cuivre divalent. Il nous paraît raisonnable d'admettre que le cuivre est présent dans la solution, sous la forme de l'ion complexe $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$. En effet cet ion existe déjà dans la structure du solide [3] et les complexes du cuivre divalent de structure plan carré sont en général très stables.

Dans notre récente publication [2] nous avons établi qu'une dilution lente d'un système contenant en équilibre le solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ aboutit toujours à la formation de $\text{CuO}_{(s)}$. En revanche une dilution brutale par action d'une grande quantité d'eau permet l'obtention de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Ce résultat peut être résumé par le schéma réactionnel d'ensemble :

Nous avons alors émis l'hypothèse sans apporter une preuve d'ordre cristallographique, que la transformation aboutissant à la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, pouvait être une réaction topotactique. L'objet de cette publication est de proposer, à partir de considérations cristallographiques, un schéma réactionnel permettant de rendre compte de la formation de $\text{CuO}_{(s)}$ ou de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$.

2. Rappel des caractéristiques des structures cristallines de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$

La structure cristalline de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ a été déterminée dans notre laboratoire [3]. Elle est orthorhombique ($\text{Pna}2_1$) : $a = 6,750$ (Å), $b = 6,726$ (Å), $c = 8,993$ (Å). Les environnements des atomes Na, Cu et O pouvant être assimilés à des environnements octaédriques très déformés, la structure dérive du type structural NaCl (Figure 1). Elle présente une

caractéristique très particulière puisqu'il existe dans la structure un site octaédrique occupé par 4 atomes d'hydrogène. De plus, parallèlement au plan (a, b), la structure peut être décrite en terme de feuillets contenant le cuivre, isolés les uns des autres par les ions Na^+ .

La structure de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ a été déterminée en 1961 [4] et revue en 1990 [5]. Elle est orthorhombique ($\text{Cmc}2_1$) : $a' = 2,947$ (Å), $b' = 10,593$ (Å), $c' = 5,256$ (Å) et présente une analogie avec la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ [6]. La structure de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ est constituée de feuillets ondulés dans lesquels le cuivre divalent se trouve dans un environnement pentaédrique défini par 5 groupements OH^- . Le sixième OH^- se trouve à une distance du cuivre beaucoup trop grande ($\text{Cu-O} : 2,92$ Å) pour être considéré comme appartenant au polyèdre de coordination. La cohésion entre les feuillets est assurée par un tissu de liaisons hydrogène dont certaines sont relativement fortes ($\text{H}\cdots\text{O} : 1,92$ et $2,26$ (Å)) (Figure 2).

Pour ce qui concerne la structure de $\text{CuO}_{(s)}$, elle a été établie en 1935 [7], puis réaffinée en 1970 [8]. Elle est monoclinique ($\text{C}2/c$) : $a'' = 4,685$ (Å), $b'' = 3,423$ (Å), $c'' = 5,132$ (Å), $\beta = 99,52^\circ$. Elle peut être décrite comme un assemblage tridimensionnel de chaînes entrecroisées, constituées de plans carrés CuO_4 (Figure 3).

3. Etude cristallographique de la formation de $\text{CuO}_{(s)}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$

Lorsque l'on dilue progressivement les systèmes dans lesquels se trouve $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ en équilibre avec une solution saturée dont la concentration en $[\text{OH}^-]$ est supérieure à 13 mol.L^{-1} , progressivement les ions Na^+ passent en solution. Parallèlement les 2 liaisons longues ($\text{Cu-O} : 2,88$ et $2,75$ Å), de très faible stabilité, se rompent pour donner naissance à l'ion complexe $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$, stable en milieu OH^- très concentré et comprenant 4 liaisons courtes ($\text{Cu-O} : 1,93, 1,95, 1,95$ et $2,02$ Å). Ce processus est explicité à la Figure 4. La concentration en ion $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ augmente alors progressivement dans la solution jusqu'au seuil de précipitation de $\text{CuO}_{(s)}$ qui correspond à la solution bisaturée dans le diagramme ternaire Na_2O , CuO , H_2O figurant dans notre publication antérieure [2]. La précipitation de $\text{CuO}_{(s)}$ s'effectue par condensation des ions $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ avec élimination de molécules d'eau et

d'ions OH^- pour donner les chaînes constituées des entités CuO_4 . Ce processus peut être résumé par le schéma réactionnel d'ensemble:

Dans ce schéma réactionnel, la formation de $\text{CuO}_{(\text{s})}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ est un processus de dissolution-précipitation. Il y a donc un passage du cuivre en solution sous la forme de l'ion $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}{}_{(\text{aq})}$ stabilisé par la forte concentration en OH^- du milieu. Cet ion de structure plan carré, constitue la brique élémentaire qui par condensation, conduit à la structure de $\text{CuO}_{(\text{s})}$ (voir Figures 3 et 4).

Cette hypothèse permet aussi de comprendre le processus explicitant la formation de $\text{CuO}_{(\text{s})}$ à partir du cuivre métallique, exposée dans une étude que nous avons publiée antérieurement [2]. L'oxyde de cuivre est obtenu par oxydation du cuivre métallique par le dioxygène, en milieu ammoniacal concentré à température ambiante. Un phénomène parallèle d'oxydation de l'ammoniac donnant naissance à des ions nitrite et au complexe moléculaire $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2{}_{(\text{aq})}$ se produit [9], [10] et déplace l'équilibre d'oxydation du cuivre :

Au fur et à mesure que l'oxydation du cuivre métal s'effectue, la concentration en ion OH^- augmente dans la solution et la formation de l'ion $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ entre en concurrence avec celle de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$:

Lorsque la concentration en $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ devient suffisante, il y a alors précipitation de $\text{CuO}_{(\text{s})}$ et on n'obtient jamais l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

4. Etude cristallographique de la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$

L'obtention de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ n'est possible que par une dilution brutale du système contenant $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ (approximativement 2 L d'eau pour environ 10g de système réactionnel) [2].

On peut résumer ce processus sur le schéma réactionnel suivant :

Dans ces conditions, il ne peut y avoir passage du cuivre divalent en solution sous la forme de l'ion complexe $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ car la concentration en ion $[\text{OH}^-]$ est trop faible. La structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ subit alors une transformation que l'on peut qualifier de topotactique, dans la mesure où l'ossature définie par les ions cuivriques se conserve pour l'essentiel, lors de la transformation en hydroxyde. Elle peut s'expliquer, par la coupure d'une seule liaison longue Cu-O : 2,88 Å, avec un rapprochement concomitant vers le cuivre du deuxième oxygène situé initialement à longue distance de celui-ci (2,75 Å). Le cuivre se trouve alors dans un environnement pentaédrique constitué de 4 oxygènes à courtes distances (plan carré) et 1 oxygène à plus longue distance comme dans la structure de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, (Cu-O : 1,95, 1,95, 1,97, 1,97 et 2,36 Å)(Figures 2 et 4). Cette transformation donne naissance à des chaînes de pentaèdres se développant en zigzag suivant la direction de l'axe a (Figures 4 et 7a), matérialisées par un trait prononcé sur la figure (5). Cette dernière figure correspond à la

structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ après départ des ions Na^+ , destruction des liaisons H et coupure de la liaison Cu-O la plus longue. Toutes les chaînes ne sont pas superposées par projection suivant l'axe b, car la moitié sont décalées suivant l'axe c d'une distance égale à la moitié de ce paramètre, définissant une disposition en quinconce dans le plan (b, c). La condensation des chaînes pour donner naissance à un feuillet se fait par une forte contraction de la structure suivant l'axe c étant donné le vide induit par le départ des ions sodium et la destruction des liaisons hydrogène (voir figure 5). Cette condensation s'effectue par le départ de 2 ions OH^- de l'environnement plan carré du cuivre. Elle donne naissance à des feuillets ondulés, se développant parallèlement au plan (a, c) et dont on peut voir la trace par projection suivant l'axe c, à la figure (6). Il faut remarquer que les feuillets obtenus après cette évolution sont perpendiculaires aux plans de cuivre (a, b) de la structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ initiale. La direction c de la structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$, correspond alors à la direction a' de la structure de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Le paramètre a de la structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ est égal à 6,750 Å. Il correspond à la distance entre les cuivres de 2 pentaèdres accolés, $\text{Cu}(\text{OH})_5$. Dans la structure de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, cette distance est égale à 5,256 Å et correspond au paramètre c'. Cette contraction peut s'expliquer par le rapprochement de l'oxygène vers le cuivre (distance qui passe de 2,75 à 2,36 Å) et par un basculement des pentaèdres, explicité par les flèches portées sur la figure 7a. La diminution du paramètre a est de 22,1%. Le paramètre b, égal à 6,726 Å, est perpendiculaire au plan défini par les feuillets obtenus par condensation des chaînes. Il subit une contraction de même ampleur que celle du paramètre a pour les mêmes raisons, car la liaison Cu-O de 2,75 Å est dirigée parallèlement à la bissectrice de l'angle défini par les axes a et b. On devrait obtenir alors, un paramètre b' de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ voisin de 5,26 Å mais celui-ci doit être doublé du fait du décalage des feuillets selon a'. Le paramètre b' de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ est égal à 10,593 Å et il correspond effectivement au double de la distance inter feuillets. Ce décalage d'un demi paramètre est une réminiscence du décalage des chaînes, constatée dans la structure de

$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ (chaînes disposées en quinconce dans le plan (b, c)). La transformation topotactique peut alors être résumée dans le tableau suivant :

$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$	Remarques
$a(\text{\AA}) = 6,750$	$c'(\text{\AA}) = 5,256$	Contraction : 22,1%
$b(\text{\AA}) = 6,726$	$b'/2 (\text{\AA}) = 5,296$	Contraction : 21,3%
$c(\text{\AA}) = 8,993$	$a'(\text{\AA}) = 2,947$	Forte contraction après départ des ions Na^+ et destruction des liaisons H

Conclusion

La méthode classique d'obtention des hydroxydes par la précipitation d'un sel soluble du métal considéré, par une solution de base, ne peut s'appliquer pour la préparation de l'hydroxyde de cuivre divalent $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. En effet le précipité bleu obtenu est extrêmement mal cristallisé (pratiquement amorphe), gorgé d'eau et d'ions adsorbés au cours de sa formation. Si l'on tente d'améliorer cette cristallisation par chauffage ou par maturation par vieillissement, l'hydroxyde noircit très rapidement en se transformant en oxyde $\text{CuO}_{(s)}$ plus stable [2]. Il a été annoncé par d'autres auteurs que la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ pouvait être obtenue par l'addition de chaînes de charge nulle $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2]_n$ provenant de la neutralisation de polycations linéaires ou plans, eux-mêmes issus de la condensation de cations $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ [11]. Ces études portaient sur la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ à partir de solutions de sels de cuivre divalent. Les conditions de notre étude sont très différentes puisque le cuivre divalent se trouve presque intégralement engagé au départ dans la structure du solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$. C'est pourquoi nous pensons qu'un processus de réaction topotactique est plus vraisemblable qu'une simple réaction classique de dissolution-recristallisation.

En outre, bien que la méthode de préparation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, que nous avons mise au point à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(s)}$ soit très brutale, l'hydroxyde obtenu est relativement bien cristallisé, ce qui a pour conséquence de le rendre moins réactif, permettant ainsi de le laver et le sécher

sans qu'il se transforme en $\text{CuO}_{(s)}$ [2]. Ce fait constitue, à notre avis une preuve supplémentaire pour étayer l'hypothèse de la réaction topotactique que nous avons décrite dans cette publication.

Les structures ont été étudiées et tracées à l'aide du logiciel CaRine Crystallography 3-1 [12].

Références bibliographiques

- [1] Cudennec Y., Lecerf A., Riou A. and Gérault Y., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 25 (1988) 351-358.
- [2] Cudennec Y., Lecerf A. and Gérault Y., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32 (1995) 1013-1022.
- [3] Riou A., Cudennec Y. and Gerault Y., Acta Cryst., C45 (1989) 374-376.
- [4] Jaggi H. and Ostwald H.R., Acta Cryst., 14 (1961) 1041-1045.
- [5] Ostwald H.R., Reller A., Schmale H.W. and Dubler E., Acta Cryst., C46 (1990) 2279-2284.
- [6] Ewing F.J., J. Chem. Phys., 3 (1935) 420-424.
- [7] Tunell G., Posnjak E. and Ksanda C.J., Z. Kristallogr., 90 (1935) 120.
- [8] Åsbrink S. and Norrby L.J., Acta Cryst., B26 (1970) 8-15.
- [9] Cudennec Y., Riou A., Rochdi A., Gérault Y. and Lecerf A., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30 (1993) 77-85.
- [10] Cudennec Y., Lelous N. and Lecerf A., C.R. Acad. Sci. Paris, II 320 (1995) 309-316.
- [11] Jolivet J.P, De la solution à l'oxyde, InterEditions/CNRS Editions, (1994) 95-96.
- [12] Boudias C. et Monceau D., the crystallographic software for research and teaching, (1998).

TITRE COURANT

Formation de CuO et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$

Fig. 1: Structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$

Fig.1 : Crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$

Fig. 2 : Structure de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$
 Fig. 2 : Crystal structure of $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$

Fig. 3 : Structure de $\text{CuO}_{(s)}$

Fig. 3 : Crystal structure of $\text{CuO}_{(s)}$

Figure 4. Processus de formation de $\text{CuO}(\text{s})$ et de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ à partir de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{s})$.
Fig. 4 : $\text{CuO}_{(\text{s})}$ and $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ formation process from $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$

Fig. 5 : Structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ sans Na^+ et sans liaisons H.

Fig. 5 : Crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ without Na^+ and hydrogen bonds.

Fig.6 : Projection des chaînes suivant c

Fig. 6 : Chains projections along c

Fig.6 : Projection des chaînes suivant c

Fig. 6 : Chains projections along c

Fig. 7 : Comparaison des enchaînements de groupements pentaédriques

Fig. 7 : Comparison between chains of pentahedral groups