

DÉCOMPOSITION THERMIQUE TOPOTACTIQUE
DE L'HYDROXYNITRATE DE CUIVRE $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$:
ÉTUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE

J. P. AUFRÉDIC, D. LOUËR et M. LOUËR

Université de Rennes, Laboratoire de Cristalochimie, L. A. n° 254, Avenue du Maréchal Leclerc,
35042 Rennes-Cédex, France

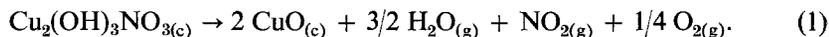
(Reçu le 27 Juin 1978)

The thermal decomposition of the copper hydroxynitrate $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ has been investigated by means of thermogravimetry, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. Determination of the enthalpy of formation of this hydroxy salt ($\Delta H_f^\circ = -864\,560 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$) and its heat of decomposition ($\Delta H = 172\,380 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$) led to the conclusion that this decomposition involves departure of gaseous water and nitric acid. A radiocrystallographic study with single-crystals of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and with pseudomorphs resulting from their decomposition revealed the relations between the crystallographic orientations of the two phases. A structural description of the transformation is proposed.

Récemment [1], l'analyse calorimétrique différentielle nous a permis de proposer pour la décomposition thermique de l'hydroxynitrate de zinc $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ en oxyde de zinc un schéma réactionnel différent de celui qui était généralement admis et dans lequel apparaissent des molécules gazeuses d'acide nitrique.

Cette étude a montré que la calorimétrie apparaît comme un moyen d'investigation intéressant pour l'étude de la transformation de solides cristallins. En effet en permettant la mesure des quantités de chaleur mises en jeu, la calorimétrie apporte une meilleure compréhension du mécanisme de ces transformations. C'est ainsi qu'elle nous a permis, dans ce travail, d'élucider le schéma réactionnel de la décomposition thermique de l'hydroxynitrate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Ce composé, préparé synthétiquement et cristallisant avec la symétrie monoclinique appartient tout comme $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ au type I de la classification structurale proposée par Louër *et al.* [2]. Sa décomposition thermique a fait antérieurement l'objet d'études thermogravimétriques, radiocrystallographiques ou calorimétriques [3–5].* Notamment Ramamurthy *et al.* [5] ont montré que, dans une atmosphère d'azote sec, cette décomposition ne s'effectue qu'en une seule étape et ont admis le schéma réactionnel suivant:



* Les auteurs antérieurs ont souvent attribué à cet hydroxysel la formule chimique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$, ce qui nous a conduit à diviser leurs résultats par deux à des fins de comparaison.

Ces auteurs ont mesuré une chaleur de décomposition de $140\,040\text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}$ et ont calculé pour cet hydroxysel une enthalpie de formation de $-779\,400\text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}$ inférieure à celle de $-869\,640\text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}$ qui est donnée dans les Tables Thermodynamiques [6].

Devant ces résultats et dans le but d'établir la véritable réaction de décomposition de ce sel nous avons été amenés à déterminer de façon précise son enthalpie de formation en utilisant la calorimétrie de dissolution. Puis sa décomposition thermique a été suivie par thermogravimétrie, analyse calorimétrique différentielle et diffraction des rayons X, cette dernière technique ayant pour but de mettre en évidence les relations d'orientation cristallographique existant entre cet hydroxynitrate et l'oxyde cuivrique résultant de sa décomposition.

Méthodes expérimentales

Préparation et analyse des échantillons

L'hydroxynitrate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ a été obtenu en faisant réagir, pendant une semaine environ, une solution aqueuse concentrée de nitrate de cuivre trihydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur de l'oxyde cuivrique («Baker analyzed Reagent») à la température de 383 K. L'analyse radiocristallographique du solide polycristallin vert pâle obtenu a montré qu'il s'agissait de la variété monoclinique [7].

Cet hydroxysel a été soumis à l'analyse chimique: le cuivre a été dosé par le sel disodique de l'E. D. T. A. et les ions nitrate par la méthode de Dewarda. Enfin la perte de masse, obtenue lors de sa décomposition thermique en oxyde cuivrique à 573 K dans un vide entretenu, a fourni une vérification supplémentaire de sa pureté. Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les valeurs des pourcentages massiques de cuivre, d'ions nitrate et de perte de masse.

Pour permettre la détermination des relations d'orientation cristallographique entre l'hydroxynitrate et l'oxyde cuivrique, des monocristaux de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ont été synthétisés par précipitation lente à 333 K d'une solution aqueuse 2 M de nitrate de cuivre par une solution 2 M d'urée, une circulation d'azote permettant l'élimination du gaz carbonique produit par la décomposition de l'urée.

L'oxyde cuivrique (Merck) ne se dissout que très lentement dans une solution aqueuse diluée d'acide nitrique à la température de 298 K, ce qui est incompatible avec des mesures calorimétriques précises de chaleur de dissolution. Cette dissolution n'est rapide que si l'oxyde est finement divisé. La décomposition thermique sous vide de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ qui, nous le verrons plus loin, se termine vers 463 K lorsqu'elle est réalisée avec une vitesse de chauffage de 3 K/h, fournit cet oxyde qui est ensuite longuement dégazé sous vide à 523 K. Son analyse chimique donne un pourcentage massique de cuivre égal à 79.88 alors que la valeur théorique vaut 79.92.

Les solutions aqueuses d'acide nitrique de normalité 2 N ont été préparées à partir d'une solution d'acide nitrique R. P. et dosées par une solution de soude.

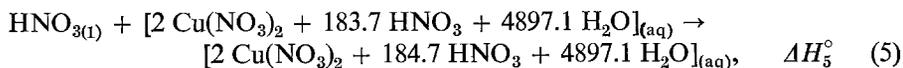
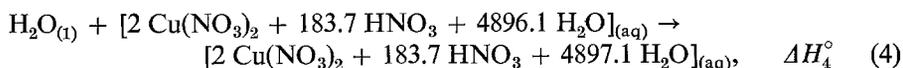
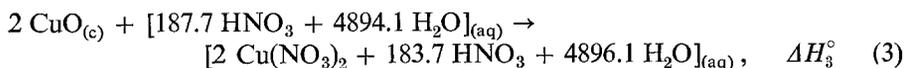
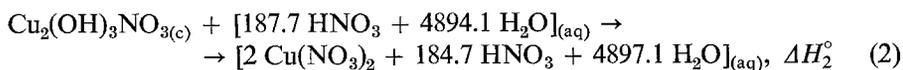
Mode opératoire

La chaleur de dissolution de l'hydroxynitrate de cuivre ou de l'oxyde cuivrique dans la solution aqueuse d'acide nitrique 2 *N* a été mesurée à l'aide d'un microcalorimètre Calvet à la température de 298 K. Le dispositif expérimental et le mode opératoire ont été décrits antérieurement [8]. La cellule calorimétrique contient environ 6 cm³ de solution d'acide nitrique. Le nombre de moles de soluté est égal à 10⁻² ou à 2 · 10⁻² pour 1000 g de solvant selon qu'il s'agit de Cu₂(OH)₃NO₃ ou de CuO. L'étalonnage du calorimètre a été effectué en dissolvant du Tris(hydroxyméthyl)-aminométhane (Tham) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de normalité 0.1 *N*.

L'étude thermogravimétrique a été réalisée avec une thermobalance Adamel TH56 et l'analyse calorimétrique différentielle à l'aide du microcalorimètre Calvet. Dans les deux cas les porte-échantillons cylindriques en pyrex sont aussi identiques que possible (diamètre = 11 mm; longueur = 15 mm). Les échantillons polycristallins dont la masse était voisine de 20 mg ont été finement broyés (diamètre des grains compris entre 40 et 50 μm) et répartis sur les parois des porte-échantillons afin d'avoir une épaisseur de matière très faible et d'éviter ainsi des phénomènes perturbateurs tels que l'adsorption des gaz produits lors de la décomposition sur l'oxyde formé. L'étalonnage du calorimètre a été réalisé par effet Joule, au cours même de l'expérience, grâce à une résistance électrique entourant le porte-échantillon. Les décompositions ont ainsi été effectuées dans un courant d'azote R avec un débit de 3 l/h ou dans un vide entretenu de 10⁻² torr en utilisant une vitesse moyenne de chauffage égale à 3°/h.

Enthalpie de formation de Cu₂(OH)₃NO₃

L'enthalpie de formation de Cu₂(OH)₃NO₃ a été déterminée à partir des chaleurs des réactions suivantes:



Les deux premières réactions représentent respectivement la dissolution d'une mole de Cu₂(OH)₃NO₃ et de deux moles de CuO dans la solution d'acide nitrique

2 N. La réaction (4) représente la dilution par une mole d'eau de la solution obtenue dans la réaction (3) et la réaction (5) la mise en solution d'une mole d'acide nitrique pur liquide dans la solution finale de la réaction (4). Enfin la réaction (6) n'est autre que celle de la formation de l'hydroxysel à partir de $\text{CuO}_{(c)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{HNO}_{3(T)}$. A ces cinq réactions sont associées les chaleurs de réaction respectives ΔH_2° , ΔH_3° , ΔH_4° , ΔH_5° et ΔH_6° qui sont liées entre elles par :

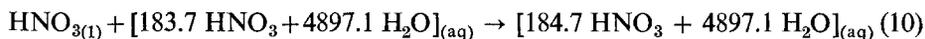
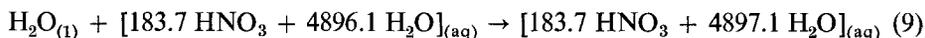
$$\Delta H_6^\circ = \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ - \Delta H_2^\circ. \quad (7)$$

Si les grandeurs $\Delta H_{f\text{CuO}(c)}^\circ$, $\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ$, $\Delta H_{f\text{HNO}_3(l)}^\circ$ et $\Delta H_{f\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3(c)}^\circ$ désignent respectivement les enthalpies standard de formation de $\text{CuO}_{(c)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3(c)$, on obtient finalement

$$\begin{aligned} \Delta H_{f\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3(c)}^\circ &= 2 \Delta H_{f\text{CuO}(c)}^\circ + \Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ + \Delta H_{f\text{HNO}_3(l)}^\circ \\ &+ \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ - \Delta H_2^\circ. \end{aligned} \quad (8)$$

Les valeurs moyennes de ΔH_2° et de ΔH_3° , obtenues à partir de nombreuses déterminations expérimentales, sont respectivement égales à $-70\,710 \pm 200$ J et $-128\,030 \pm 1250$ J. Elles sont très proches de celles qu'avaient obtenues Sabatier [9] ($-71\,130$ J pour la première et $-135\,560$ J pour la seconde), Thomsen [10] et Berthelot [11] ($-127\,600$ et $-125\,500$ J respectivement pour la seconde).

Les chaleurs de réaction ΔH_4° et ΔH_5° n'ont pu être mesurées et ont été calculées à partir des données des Tables Thermodynamiques [6]. Dans ce but nous avons admis en première approximation que la variation de l'enthalpie partielle molaire de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ au cours des réactions (4) et (5) était négligeable devant celles de H_2O et HNO_3 étant donné la faible molalité de ce sel dans la solution. Avec cette hypothèse les valeurs de ΔH_5° et ΔH_6° sont alors très proches de celles que l'on obtiendrait pour les réactions



et valent respectivement -1.51 et $-32\,680$ J.

La relation (8) permet alors de calculer pour $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ une enthalpie standard de formation de $-864\,560$ J·mole⁻¹, proche de celle qui est donnée dans les Tables Thermodynamiques [6].

Décomposition thermique: étude thermogravimétrique et calorimétrique

Nous avons reproduit sur les figures 1 et 2 les variations, en fonction de la température, de la fraction décomposée α et du flux de chaleur dQ/dt obtenues lorsque la décomposition thermique de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ est réalisée d'une part dans le vide et d'autre part dans un courant d'azote. La courbe TG permet de confirmer les résultats de Ramamurthy et al. [5]: la décomposition s'effectue en une seule

étape. Cependant la température initiale et la température finale de la décomposition lorsque celle-ci est réalisée dans un courant d'azote ($T_i = 433$ K, $T_f = 483$ K) sont très nettement inférieures à celles qu'avaient obtenues ces auteurs ($T_i = 513$ K et $T_f = 583$ K), résultat compréhensible étant donné la très grande vitesse de chauffage utilisée par ces derniers (1200 K/h). Dans tous les cas la perte de masse observée au palier final est comprise entre 98.5 et 100% de la perte de masse théorique, cette légère différence étant probablement due à la présence de gaz provenant de la décomposition et adsorbés sur l'oxyde formé.

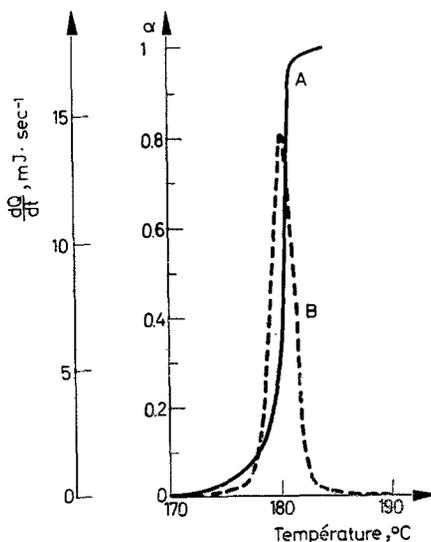


Fig. 1. Décomposition thermique de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ réalisée dans le vide ($m_0 = 20$ mg, $v(\theta) = 3^\circ/\text{h}$). Variation de la fraction décomposée α et du flux de chaleur dQ/dt en fonction de la température

Nous avons rassemblé dans le tableau 2 les valeurs expérimentales de la chaleur de décomposition ΔH_7° obtenues à partir des courbes d'analyse calorimétrique différentielle. Il n'y a pas d'écart significatif entre les mesures réalisées d'une part sous vide dynamique et d'autre part sous courant d'azote. La moyenne de ces mesures est égale à $172\,350 \pm 1050$ J·mole⁻¹: elle est nettement supérieure à celle qu'avaient obtenue Ramamurthy *et al.* [5].

Si l'on tenait compte du schéma réactionnel (1) proposé par ces auteurs, la chaleur de réaction, calculée à partir des enthalpies de formation, devrait être égale à $220\,380$ J·mole⁻¹, valeur très éloignée de notre détermination expérimentale. Cette discordance nous a conduits à proposer une réaction de décomposition semblable à celle que nous avons admise pour la décomposition de $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, dans laquelle les groupements nitrate ne sont pas détruits

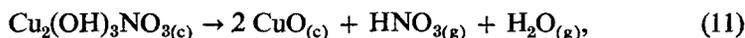


Tableau 1

Analyse des échantillons d'hydroxynitrate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Pourcentages	Observés	Calculés
Cu	52.98	52.93
NO_3^-	26.14	25.82
Perte de masse	33.68	33.75

Tableau 2

Résultats expérimentaux pour la chaleur de décomposition de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Exp n°	Athmosphère réactionnelle	ΔH_7° , J·mole ⁻¹
1	vide	172 840
2	vide	173 090
3	vide	173 550
4	vide	170 500
5	N_2	170 410
6	N_2	174 510
7	N_2	172 510
8	N_2	171 130
9	N_2	172 590

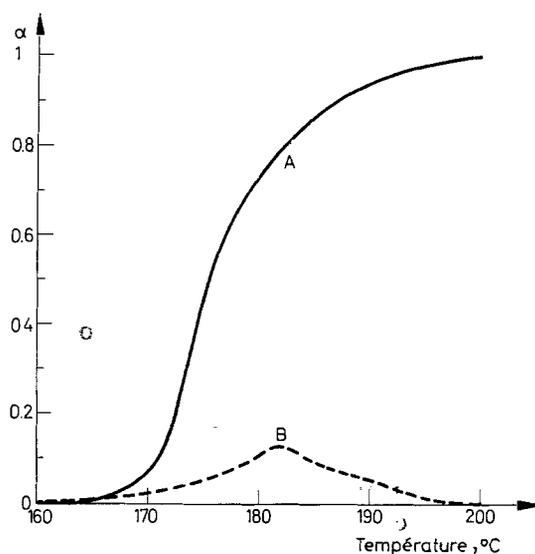
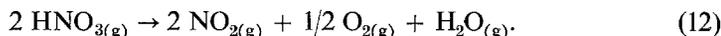


Fig. 2. Décomposition thermique de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ réalisée dans un courant d'azote ($m_0 \simeq 20$ mg, $v(\theta) = 3^\circ/\text{h}$). Variation de la fraction décomposée α et du flux de chaleur dQ/dt en fonction de la température

et dont la chaleur de réaction calculée, soit $173\,050 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}$, est alors très proche de celle que nous avons mesurée.

Il peut paraître surprenant qu'aux températures où a lieu la décomposition thermique de cet hydroxynitrate, l'acide nitrique gazeux ne soit pas entièrement dissocié dès son apparition suivant la réaction



Les calculs effectués à partir des constantes d'équilibre déterminées par Giauque et Forsythe [12] montrent qu'en effet le degré de dissociation de $\text{HNO}_{3(\text{g})}$ est important même à température ambiante. Cependant des mesures cinétiques [13 à 17], réalisées avec différentes pressions partielles de HNO_3 ont mis en évidence que la vitesse de cette décomposition est très lente en dessous de 423 K et ne devient appréciable qu'au dessus de 523 K. Ceci expliquerait que, dans les conditions expérimentales présentes, l'acide nitrique formé ne soit pas décomposé dès sa production, son temps de séjour dans le réacteur étant très faible du fait même de son évacuation rapide. Il n'en serait pas de même si la vitesse de chauffage de ce réacteur et l'épaisseur de matière dans le porte-échantillon étaient nettement plus importantes, les températures initiale et finale de décomposition de l'hydroxynitrate étant dans ce cas plus élevées.

Étude cristallographique: relations topotactiques

Des analogies existent entre l'hydroxynitrate de cuivre et les hydroxydes de métaux bivalents cristallisant avec le type brucite, au niveau structural d'une part (couches de type MX_2 dans les deux cas) et sur le plan de la décomposition thermique d'autre part (départ de molécules d'eau et d'acide nitrique pour le premier et d'eau pour les seconds). Les réactions de décomposition thermique de ces hydroxydes étant topotactiques [18, 19], on peut donc penser qu'un processus de transformation analogue existe lors de la décomposition en oxyde de l'hydroxynitrate de cuivre. C'est ce qui nous a amenés à rechercher les relations d'orientation cristallographique qui existent entre les deux solides, afin de proposer une description structurale de la réaction.

L'hydroxynitrate de cuivre cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/m$); les paramètres de la maille élémentaire sont: $a = 5.605 \text{ \AA}$, $b = 6.087 \text{ \AA}$, $c = 6.929 \text{ \AA}$ et $\beta = 94.29'$ [7, 20]. Sa structure dérive de la structure type brucite, par substitution d'un ion hydroxyle sur quatre par un atome d'oxygène appartenant à un groupement nitrate.

La structure cristalline de l'oxyde CuO est monoclinique (groupe d'espace $C2/c$); les paramètres de la maille élémentaire sont: $a = 4.653 \text{ \AA}$, $b = 3.410 \text{ \AA}$, $c = 5.108 \text{ \AA}$ et $\beta = 99^\circ 29'$ [21]. Les atomes de cuivre sont tétracoordinés suivant des plans carrés enchevêtrés dans les directions [110] et $[1\bar{1}0]$.

Les cristaux d'hydroxynitrate de cuivre ont la forme de plaquettes développées perpendiculairement à l'axe [001]. Trois cristaux différents ont été orientés sur

un support goniométrique suivant les trois directions cristallographiques élémentaires. Après décomposition lente en oxyde (montée de température de 10 K par jour jusqu'à 520 K) les pseudomorphes obtenus, orientés dans les mêmes directions que les cristaux précurseurs, sont disposés dans une chambre de cristal tournant; le cristal est maintenu immobile pendant l'enregistrement de chacun des clichés. Ceux-ci révèlent une texture très nette; on observe, pour deux orientations des pseudomorphes, des renforcements de l'intensité diffractée sur les anneaux Debye Scherrer et répartis sur des strates dont l'écartement correspond à une périodicité de 2.88 Å suivant l'axe $ex-[010]$ et de 5.1 Å suivant un axe presque parallèle à l'axe $ex-[001]$. Ces clichés de diffraction montre donc que lorsque l'on décompose des cristaux d'hydroxynitrate de cuivre (*h*), l'orientation des cristallites d'oxyde CuO_0 n'est pas aléatoire; les cristallites d'oxyde présentent tous la même orientation tridimensionnelle par rapport au cristal précurseur. Les relations d'orientation cristallographique, dans l'espace direct, sont :

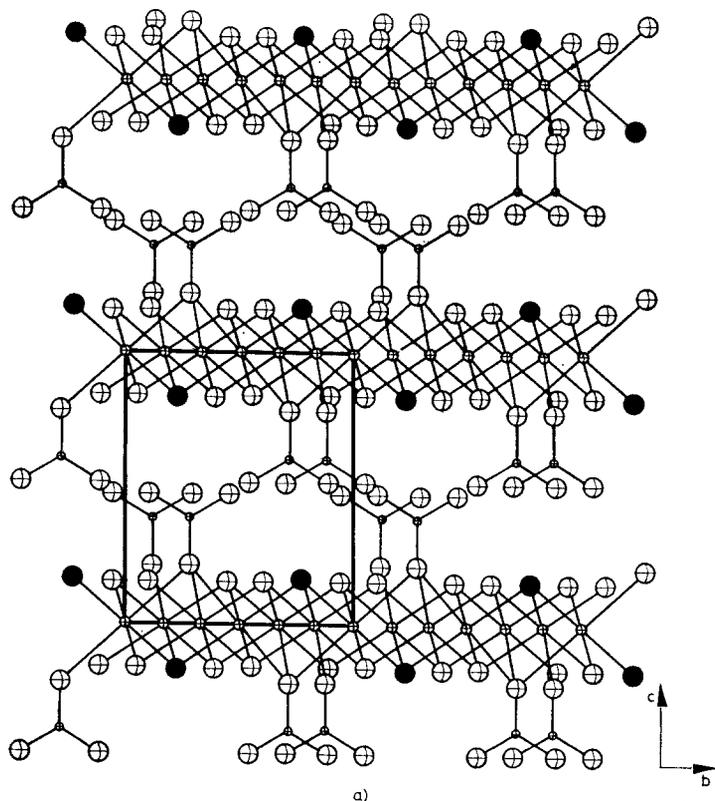


Fig. 3a. Projection de la structure $Cu_2(OH)_3NO_3$ sur le plan [100], suivant un axe faisant un angle de 10° avec l'axe [100], afin d'éviter les superpositions. Les atomes d'oxygène des groupements OH(1) sont noircis

$$[010]_h // [110]_o$$

$$\text{angle } ([001]_h, [001]_o) \simeq 7^\circ$$

$$(100)_h // (\bar{1}\bar{1}0)_o$$

Dans la structure cristalline de l'oxyde cuivrique, les rangées $[110]_o$ et $[001]_o$ font entre elles un angle de $97^\circ 39'$. Comme dans celle de l'hydroxynitrate les rangées $[001]_h$ et $[010]_h$ sont rigoureusement perpendiculaires, l'angle observé entre les rangées $[001]_h$ et $[001]_o$ devrait être de $7^\circ 39'$. Cette valeur correspond assez bien à la correction angulaire qui a dû être effectuée pour obtenir le système de strates lorsque l'orientation initiale du pseudomorphe était $[001]_h$.

Pour comprendre l'un des mécanismes possibles de la transformation, les structures de l'hydroxynitrate et de l'oxyde sont représentées Fig. 3a et 3c respectivement en projection sur les plans $(100)_h$ et $(\bar{1}\bar{1}0)_o$.

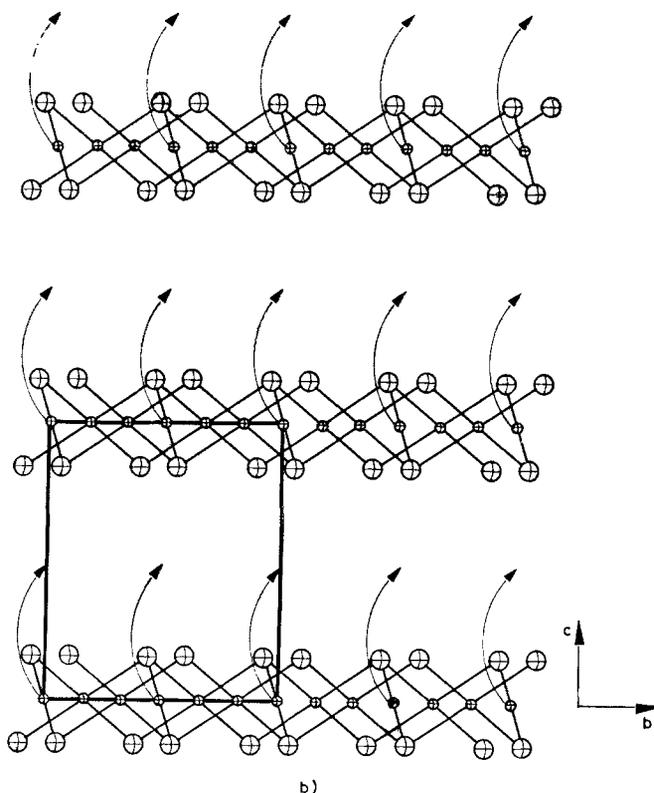


Fig. 3b. Projection de la structure hypothétique intermédiaire après départ des groupements $\text{OH}(1)$ et NO_3 . Les flèches correspondent aux déplacements des atomes de cuivre nécessaires à l'obtention du réseau CuO à partir de la structure $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Lors de la transformation en oxyde, l'hydroxynitrate perd deux groupements nitrate et deux groupements hydroxyle pour les deux unités formulaires de la maille élémentaire, sous forme de molécules gazeuses d'acide nitrique et d'eau, comme l'a montré l'étude calorimétrique. La maille unitaire contient deux OH(1) en position (2e) du groupe $P2_1/m$ et quatre OH(2) en position (4f). Etant donné qu'une réaction chimique à l'état solide se produit de telle sorte que le nombre de liaisons fortes brisées soit minimal et que les chemins de diffusion des atomes soient aussi courts que possible [22], il s'ensuit que le départ des deux groupements OH(1) est celui qui, parmi toutes les autres possibilités, provoque le moins de bouleversement au niveau de l'environnement des atomes de cuivre. En effet, il existe dans la structure de l'hydroxysel, deux atomes de cuivre indépendants en position particulière de multiplicité 2. L'atome Cu(1) est entouré de deux OH(1), deux OH(2) et deux atomes d'oxygène appartenant à des groupements NO_3 ; le départ des deux OH(1) et des ions nitrate le laisse coordonné linéairement à deux OH(2) et donc dans un état instable. L'atome Cu(2) est entouré de quatre OH(2), un OH(1) et un atome d'oxygène appartenant à un groupement NO_3 ; le départ de OH(1) et de l'ion NO_3^- , occupant deux sommets opposés de l'octaèdre, les laisse entouré d'un plan carré semblable à celui qui existe dans l'oxyde cuivrique.

L'environnement des groupements OH(1) et OH(2) semble aussi en faveur du départ de OH(1) car ce dernier est moins fortement lié aux atomes de cuivre que OH(2). En effet chaque groupement OH(1) ou OH(2) est relié à trois atomes de cuivre et il existe une distance $|\text{Cu}-\text{OH}(1)|$ qui est égale à 2.423 Å alors que la plus grande des distances $|\text{Cu}-\text{OH}(2)|$ est seulement de 2.228 Å. De plus OH(2) établit une forte liaison hydrogène (2.592 Å) avec les groupements nitrate.

La figure 3b représente l'étape intermédiaire hypothétique obtenue après le départ des groupements OH(1) et NO_3^- , précédant le réarrangement du réseau. Elle montre les chaînes d'atomes de cuivre Cu(2) tétracoordinés parallèles à

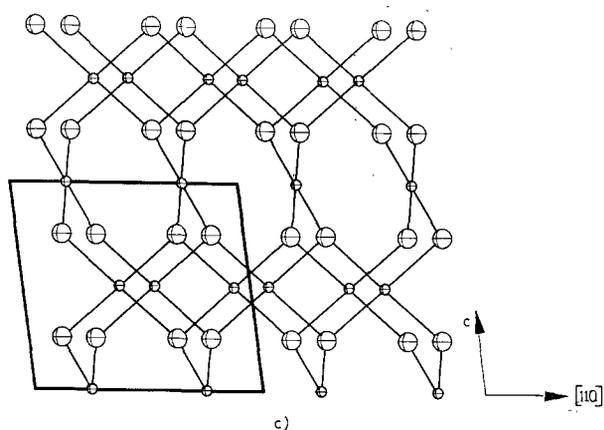


Fig. 3c. Projection de la structure CuO sur le plan $(1\bar{1}0)$ suivant un axe perpendiculaire au plan

[010] (distances $| \text{Cu}-\text{O} | = 2.04 \text{ \AA}$), inclinées par rapport au plan de projection. Ce sont ces chaînes d'ions cuivre tétracoordinés, préformées dans la structure du précurseur qui constituent l'élément structural fondamental de la transformation. Celle-ci présente donc des analogies avec celle de l'hydroxyde de cuivre en oxyde cuivrique [23]. Elle appartient ainsi au troisième groupe de la classification systématique des réactions topotactiques proposée par Günter et Oswald [18], groupe caractérisé par la conservation d'éléments structuraux à une dimension (chaîne). Entre deux chaînes superposées suivant l'axe de projection, subsistent les atomes de cuivre Cu(1) coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène (distances $| \text{Cu}-\text{O} | = 2.223 \text{ \AA}$). L'évolution vers CuO (Fig. 3c) implique alors le rapprochement de ces chaînes le long de l'axe c dont la longueur passe de 6.89 \AA à 5.108 \AA , et la rupture des liaisons Cu-O des atomes de cuivre bicoordinés; ces derniers se déplacent ensuite pour assurer la liaison entre les différentes chaînes par l'intermédiaire d'une coordination plan carré. Enfin, un pivotement de ces chaînes autour de la rangée [010] les amène parallèles au plan (110).

Conclusion

Le processus de la décomposition thermique de l'hydroxynitrate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ a été étudié sous deux aspects complémentaires, l'un thermodynamique et l'autre cristallographique. L'analyse calorimétrique a permis de montrer que cette décomposition, tout comme celle de l'hydroxynitrate de zinc, $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, s'effectue avec formation puis élimination de molécules gazeuses d'acide nitrique et d'eau. Ce résultat permet de penser que la décomposition des hydroxynitrates des métaux bivalents, dont la structure dérive du type brucite avec conservation de feuillet MX_2 ($X = \text{OH}^-$ ou $\text{O} \in \text{NO}_3^-$) suit ce même schéma. L'analyse calorimétrique différentielle présente ainsi un intérêt tout particulier dans l'étude de certaines transformations à l'état solide, notamment lorsqu'elle permet, comme dans la présente étude, de choisir entre plusieurs schémas réactionnels possibles a priori. Il y a cependant lieu de souligner l'importance de la vitesse de chauffage et de la quantité de matière utilisée, l'intervention de réactions secondaires pouvant être liée à ces deux paramètres. L'analyse radiocristallographique a mis en évidence l'existence de relations d'orientation cristallographique entre les phases solides initiale et finale; elles apportent un soutien structural aux résultats thermodynamiques et permettent de proposer un schéma de réorganisation des atomes après le départ des molécules gazeuses d'acide nitrique et d'eau.

*

Les auteurs remercient J. C. Niepce et J. C. Mutin (Université de Dijon, France) pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues sur ce sujet.

Bibliographie

1. J. P. AUFRÉDIC et D. LOUËR, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 193.
2. M. LOUËR, D. LOUËR et D. GRANDGEAN, *Acta Cryst.*, B29 (1973) 1696.
3. F. BQUILLON et A. WAFELAER, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 64 (1955), 383.

4. M. MANNOURETTONNIL et J. GLIBERT, Bull. Soc. Chim. Belges, 84 (1975) 179.
5. R. RAMAMURTHY et E. A. SECCO, Can. J. Chem., 48 (1970) 3510.
6. D. P. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY et R. A. SCHUMM, Selected Values Thermodynamic Properties, Technical Note 270-3 et 4, Nat. Bur. Stand., 1968.
7. H. R. OSWALD, Z. Krist., 116 (1961) 210.
8. J. P. AUFRÉDIC, C. CAREL et D. WEIGEL, C. R. Acad. Sciences Paris, 175 (1972) 5.
9. P. SABATIER, C. R. Acad. Sciences Paris, 125 (1897) 301.
10. J. THOMSEN, "Thermochemische Untersuchungen" J. Barth Leipzig 1882-1886, Translated by Thermo-Chemistry Longmans (1908).
11. M. BERTHELOT, C. R. Acad. Sciences Paris, 125 (1878) 528.
12. W. F. GIAUQUE et W. R. FORSYTHE, J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 48.
13. C. FREJACQUES, C. R. Acad. Sciences Paris, 232 (1951) 2206.
14. H. S. JOHNSTON, L. FOERING, Y. S. TAO et G. H. MESSERLY, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2319.
15. H. S. JOHNSTON, L. FOERING et R. J. THOMPSON, J. Phys. Chem., 57 (1953) 390.
16. W. R. ELLIS et R. C. MURRAY, J. Appl. Chem., 3 (1953) 318.
17. H. S. JOHNSTON, L. FOERING et J. R. WHITE, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 4208.
18. J. R. GÜNTER et H. R. OSWALD, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 53 (1975) 249.
19. J. C. NIEPCE, G. WATELLE et N. H. BRETT, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74 (1978) 1530.
20. W. NOWACKI et R. SCHEIDEGGER, Helv. Chim. Acta, 35 (1952) 375.
21. G. TUNELL, E. POSNJAK et C. J. KSANDA, Z. Krist., 90 (1935) 120.
22. J. R. GÜNTER et H. R. OSWALD, J. Sol. St. Chem., 21 (1977) 211.
23. J. R. GÜNTER et H. R. OSWALD, J. Appl. Cryst., 3 (1970) 21.

RÉSUMÉ — La décomposition thermique de l'hydroxynitrate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ a été étudiée par thermogravimétrie, analyse calorimétrique différentielle et diffraction des rayons X. La détermination de l'enthalpie de formation de ce sel ($\Delta H_f^\circ = -864\,560 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}$) et la mesure de sa chaleur de décomposition ($\Delta H = 172\,380 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}$) a permis de conclure que celle-ci s'effectue avec départ de molécules gazeuses d'eau et d'acide nitrique. L'étude radiocristallographique réalisée sur des monocristaux et sur les pseudomorphes résultant de leur décomposition a mis en évidence les relations d'orientation cristallographique entre les deux phases. Elle a permis de proposer une description structurale de leur transformation.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Zersetzung des Kupferhydroxynitrats $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wurde durch Thermogravimetrie, differentialkalorimetrische Analyse und Röntgendiffraktion untersucht. Die Bestimmung der Bildungsenthalpie dieses Hydroxysalzes ($\Delta H_f^\circ = -864\,560 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}$) und die Messung seiner Zersetzungswärme ($\Delta H = 172\,380 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}$) gestatteten die Folgerung, daß letztere sich unter Freisetzung gasförmiger Moleküle von Wasser und Salpetersäure vollzieht. Die an Einkristallen und infolge ihrer Zersetzung entstehenden Pseudomorphen durchgeführte radiokristallographische Studie zeigte die kristallographischen Orientierungsverhältnisse zwischen den beiden Phasen. Sie gestattete eine strukturelle Beschreibung ihrer Umwandlung vorzuschlagen.

Резюме — С помощью термогравиметрии, дифференциальной сканирующей calorиметрии и рентгенографии, исследовано термическое разложение гидроксинитрата меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Определение энтальпии образования этой гидроксисоли ($\Delta H_f^\circ = -864\,560 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и теплоты ее разложения ($\Delta H = 172\,380 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$) позволило заключить, что разложение протекает с выделением газообразных воды и азотной кислоты. Рентгенокристаллографическое исследование монокристаллов $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ и их псевдоморфных форм, получаемых при разложении, показали связи между кристаллографической ориентацией этих двух фаз. Это позволило предложить структурное описание этого превращения.