

OBTENTION DE SULFURES DE CUIVRE NON STOECHIOMETRIQUES, PAR VOIE ELECTROLYTIQUE, ANALYSE DES SOLIDES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

P. VITORGE et M. LAMACHE*

Laboratoire de Chimie Analytique des Processus Industriels, Associé au C.N.R.S.,
10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex, France

(Received 12 January 1979)

Résumé - L'oxydation anodique du sulfure cuivreux a été étudiée en milieu acide, en utilisant différentes techniques : électrolyses de suspensions de Cu_2S et voltampérométrie du composé inclus dans une électrode à pâte de carbone. Aux faibles densités de courant, l'oxydation passe par la formation intermédiaire de quatre sulfures de cuivre non stoechiométriques : $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,60}\text{S}$ et $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$. Trois de ces composés ont été isolés par électrolyse à potentiel contrôlé et caractérisés par des mesures de diffraction de rayons X.

Abstract - The anodic oxidation of cuprous sulphide has been studied in acidic medium using different methods : electrolyses of suspensions of cuprous sulphide and studies by means of a carbon paste electrode. At low current densities, the oxidation proceeds *via* the formation of four non stoichiometric copper sulphides : $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,60}\text{S}$ and $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$.

Some of these compounds have been isolated from controlled-potential electrolyses and characterized by X-ray diffraction measurements.

1. INTRODUCTION

Le traitement de suspensions d'espèces électroactives solides a fait l'objet, jusqu'à présent, d'un nombre restreint de travaux, bien qu'il soit susceptible d'applications intéressantes : parmi celles-ci on peut citer la transformation d'un composé peu soluble (oxyde, sulfure, halogénure) en une espèce plus soluble, ou la réduction d'un minéral en métal.

Les premiers travaux effectués dans ce domaine ont été menés par Fischbeck[1,2] puis Jolibois et Sancelme[3,4], qui ont étudié la réduction d'oxydes métalliques. Par la suite, Vrebosh et Vantiggelen[5] ont effectué des réductions de suspensions de AgCl , et étudié l'influence de différents paramètres (finesse du précipité traité, degré d'agitation, ...) sur l'intensité des courants d'électrolyse.

Plus récemment différents auteurs[6-9] ont étudié l'oxydation anodique de chalcocite (Cu_2S) en lit fluidisé. Bien que les conditions expérimentales soient voisines (électrolyte: acide sulfurique 1 à 1,8 M, densité de courant 10 mA/cm^2), leurs résultats semblent contradictoires : selon Mackinnon[6] il se formerait un mélange de sulfure de cuivre non stoechiométrique : $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ et d'ions cuivriques, alors que d'après Venkatachalem et Mallikarjunan[8] l'oxydation conduirait à la formation de soufre élémentaire et de covellite (CuS). Habashi et Torres-Acuna[9] observent, quant à eux, la formation intermédiaire de petites quantités de digénite ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$).

Nous avons repris l'étude de l'oxydation anodique de suspensions de Cu_2S en milieu acide, dans le but de

préparer différents sulfures de cuivre non stoechiométriques : Cu_{2-x}S ; ce travail fait suite à une précédente étude sur le comportement électrochimique de Cu_2S , effectuée au moyen d'une électrode à pâte de carbone[10].

2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

2.1 Cellule d'électrolyse et appareillage électrique

La cellule d'électrolyse est cylindrique (4,5 cm de diamètre); sa capacité est de 125 cm^3 . L'électrode de travail est un cylindre creux de platine, de 3,5 cm de diamètre et 4 cm de hauteur. La contre électrode en platine, a une surface de 50 cm^2 . L'électrode de référence, à calomel saturé, est à grande surface de contact $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$.

Les compartiments anodique et cathodique contiennent de l'acide sulfurique 1,8 M. La réduction des protons à la cathode, nécessite de renouveler l'acide du compartiment cathodique, à intervalles réguliers.

La mise en suspension du sulfure de cuivre est assurée par agitation magnétique. Les électrolyses sont effectuées sous atmosphère d'argon.

Les électrodes sont reliées à un dispositif classique permettant d'enregistrer les courbes intensité-potential, ou intensité-temps, et comprenant : un potentiostat (Tacussel, type PRT 20-10 X) muni d'un pilote; un enregistreur associé à un tiroir TI 20G ou TV 11GD aux bornes duquel est branché un shunt de $2 \times 10^{-3} \Omega$.

2.2 Analyse des solides

En fin d'électrolyse, les solides sont récupérés, lavés à l'eau, séchés à l'acétone et à l'éther.

* To whom correspondence should be addressed.

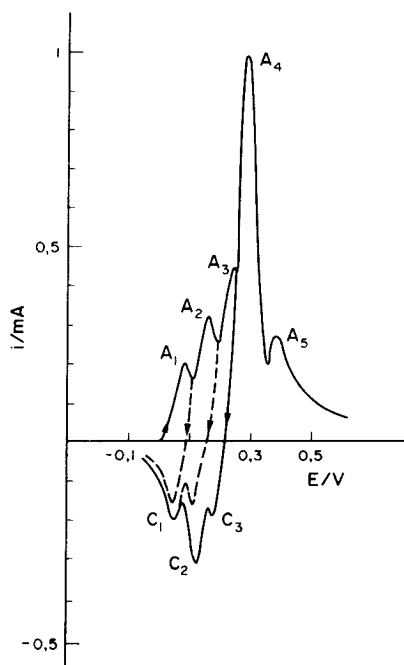


Fig. 1. Voltampéromogramme de Cu_2S inclus dans une électrode à pâte de carbone: Cu_2S (1 mg); H_2SO_4 1,8 M (40 μl); carbone (50 mg); vitesse de balayage de potentiel 10^{-4} V s^{-1} . Réversibilité des pics A_1, A_2, A_3 .

Leur pureté est contrôlée par voltampérométrie après inclusion d'une masse connue de composé dans une électrode à pâte de carbone. L'électrode utilisée a été décrite dans de précédentes publications [10, 11]. Rappelons que les réactions se produisent dans la masse de la pâte constituée par un mélange de 50 mg de poudre de graphite (Johnson-Matthey, référence grade II, qualité non peltable), 40 mg de H_2SO_4 1,8 M 0,1 à 2 mg de composé électroactif.

Le cuivre contenu dans les solides est dosé par complexométrie, par l'E.D.T.A., après dissolution à chaud des composés dans un mélange sulfonitrique.

Les spectres de diffraction de rayons X des solides sont enregistrés sur diffractomètre à compteur de la Compagnie Générale de Radiologie (générateur Sigma 2070, goniomètre et ensemble de mesure 2000).

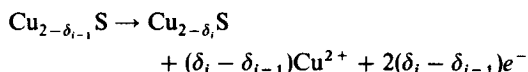
Le sulfure cuivreux utilisé est un produit Hopkin-Williams.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

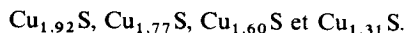
La courbe intensité-potential du sulfure cuivreux incorporé dans une électrode à pâte de carbone, présente cinq pics anodiques: $A_1 \dots A_5$, lorsque le balayage de potentiel est lent ($v \leq 5 \times 10^{-4} \text{ V s}^{-1}$) [10] (Fig. 1).

Ces pics correspondent aux différentes étapes d'oxydation de Cu_2S en CuS , soit à la formation de quatre sulfures de cuivre non stoechiométriques, notés $\text{Cu}_{2-\delta_i}\text{S}$.

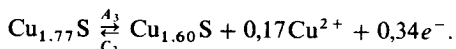
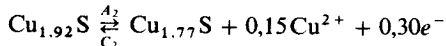
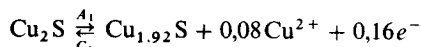
Les écarts, δ_i , à la stoechiométrie des composés formés lors des réactions:



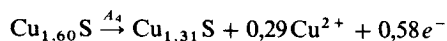
ont été déterminés précédemment à partir des aires des pics correspondants, ou de leur intensité [10]; il a ainsi été possible de distinguer les formations de:



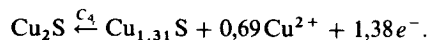
Nous avons montré, grâce à des balayages cycliques de potentiels, que les trois premières transformations sont réversibles (Fig. 1); les couples de pics A_1, C_1 ; A_2, C_2 et A_3, C_3 correspondent aux réactions:



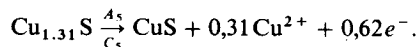
La quatrième transformation est irréversible (Fig. 2): au potentiel de C_4 , il y a réduction directe du composé $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$ (formé en A_4) en Cu_2S ; les pics A_4, C_4 correspondent aux réactions:



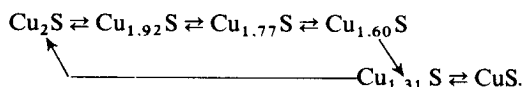
et



Enfin, les pics A_5, C_5 sont attribuables à la réaction:



L'oxydation de Cu_2S en CuS peut donc se schématiser ainsi:



On peut penser que les transformations réversibles correspondent à un faible changement de structure cristalline, alors que les réactions irréversibles s'accompagneraient d'une profonde modification du réseau cristallin. Il en sera discuté plus loin, lors de l'étude du spectre de R.X. des différents composés.

3.1 Electrolyses sur anode de platine, de poudres de Cu_2S en suspension dans H_2SO_4 1,8 M

Dans le but de préparer ces composés purs, nous avons électrolysé 1 g de poudre de Cu_2S dans 60 ml d'acide sulfurique 1,8 M. La solubilité de Cu_2S étant inférieure à 10^{-5} M dans ce milieu, la quasi-totalité du sulfure reste à l'état solide.

Durant l'électrolyse, l'électrode de travail est portée à un potentiel constant, déterminé d'après l'allure des courbes intensité-potential de Cu_2S à l'électrode à pâte de carbone. Ainsi, pour préparer $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$ et CuS , le potentiel a été successivement fixé à 0,105 V; 0,200 V; 0,285 V et 0,500 V/ECS. Les potentiels des pics A_3 (0,255 V) et A_4 (0,285 V) étant très proches, il était peu probable que l'on puisse obtenir $\text{Cu}_{2-\delta_3}\text{S}$ pur, par électrolyse; nous avons cependant cherché à le faire, en imposant un potentiel de 0,255 V.

Au cours des électrolyses, on observe que la solution anodique bleuit par suite de la formation d'ions cuivriques.

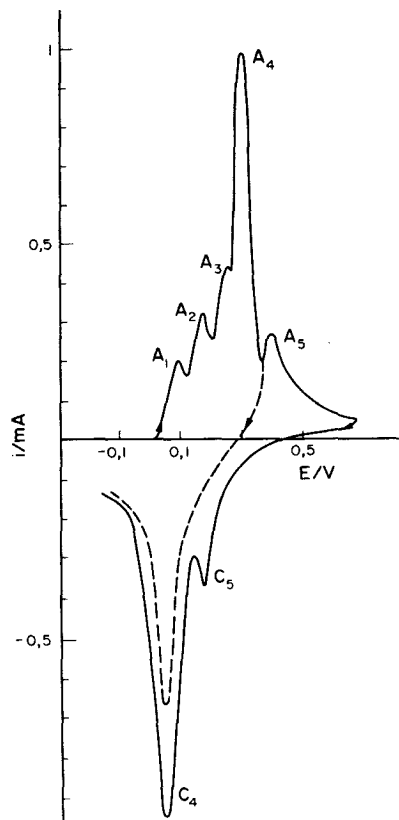
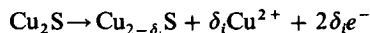


Fig. 2. Voltampéromogramme de Cu_2S inclus dans une électrode à pâte de carbone: Cu_2S (1 mg); H_2SO_4 1,8 M (40 μl); carbone (50 mg); 10^{-4} V s^{-1} . Etude de la réversibilité des pics A_4 et A_5 .

Les courbes $i = f(t)$ sont enregistrées pendant la durée du traitement: on remarque que l'intensité initiale est d'autant plus importante que le potentiel appliqué est plus positif. De façon générale les courbes ne peuvent être assimilées à des exponentielles: elles présentent parfois un palier.

La mesure du nombre Q_i de coulombs passés lors de la réaction:



permet de calculer δ_i :

$$\delta_i = \frac{Q_i}{96.500} \frac{1}{m} M$$

relation où M représente la masse molaire de Cu_2S (159,15 g) et m la masse de Cu_2S traitée (1,00 g).

Le dosage des ions cuivriques contenus dans la solution anodique, en fin d'électrolyse, permet également de calculer les écarts δ_i à la stoechiométrie des composés formés au cours du traitement:

$$\delta_i = |\text{Cu}^{2+}|_i \frac{M}{m} V.$$

Si V représente le volume de solution contenu dans le compartiment anodique (60 ml).

Ce dosage a été effectué par polarographie, et absorption atomique.

Plusieurs traitements ont été effectuées pour chaque valeur du potentiel. Nous avons reporté dans le Tableau 1 les valeurs de δ_i calculées à partir du nombre de coulombs consommés lors des électrolyses (δ_Q) et de la quantité de cuivre passé en solution ($\delta_{\text{Cu}^{2+}}$); δ_{Cu} représente la valeur de δ calculée à partir de la proportion de cuivre trouvé dans le solide. Pour chacune des valeurs nous avons reporté l'incertitude sur les mesures.

Figure également Tableau 1, l'allure du voltampéromogramme du solide récupéré en fin d'électrolyse.

L'ensemble des résultats indique qu'il est possible d'isoler trois des sulfures de cuivre non stoechiométriques, par électrolyse à potentiel contrôlé de suspensions de Cu_2S , en milieu acide; par ailleurs, l'oxydation de la chalcocite à +0,50 V, conduit à la formation de sulfure cuivrique.

Les valeurs des écarts à la stoechiométrie de ces composés sont comparées (Tableau 2) à celles trouvées précédemment par Brage *et al*[10], Koch et

Tableau 1. Electrolyses de Cu_2S (1,0g) sur anode de platine milieu H_2SO_4 1,8 M (60 ml)

Potentiel imposé V/ECS	Coulométrie δ_Q	Analyse de la solution anodique $\delta_{\text{Cu}^{2+}}$	Analyse du solide δ_{Cu}	Voltampéromogramme du solide à l'électrode à pâte de carbone: pics présents au 1er balayage anodique	Nature du composé isolé: δ_i moyen
0,105	$0,09 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	A_2, A_3, A_4, A_5	$\text{Cu}_{2-\delta_1}\text{S}$ 0,08 ₅
0,200	$0,22 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,03$	A_3, A_4, A_5	$\text{Cu}_{2-\delta_2}\text{S}$ 0,22 ₅
0,255	$0,53 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,02$		A_4 (petit), A_5	$\text{Cu}_{2-\delta_3}\text{S} + \text{Cu}_{2-\delta_4}\text{S}$
0,285	$0,67 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,04$	A_5	$\text{Cu}_{2-\delta_4}\text{S}$ 0,68
0,500	$1,03 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$	néant	CuS 1,02

Tableau 2. Valeurs comparées des écarts à la stoechiométrie δ de différents sulfures de cuivre

Auteurs	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
Djurle	0,04	0,19-0,27		
Koch, McIntyre	0,05-0,09	0,20-0,24	0,32-0,35	0,60-0,64
Brage <i>et al.</i>	0,08	0,23	0,40	0,69
Nos résultats	0,085	0,22 ₅		0,68

McIntyre[12] et Djurle[13]. Rappelons que Koch et McIntyre ont préparé des sulfures de cuivre non stoechiométriques par oxydation anodique de couches minces de Cu_2S , alors que Djurle a synthétisé ces composés par frittage de poudre de cuivre avec du soufre, puis chauffage du mélange à différentes températures.

3.2 Spectres de diffraction de rayons X

Nous avons enregistré les spectres de Debye et Scherrer des composés préparés: $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$; CuS , ainsi que celui de la chalcocite ayant été utilisée pour les traitements. Pour chacun de ces composés, nous avons reporté Tableau 3 la distance (en Å) séparant deux plans réticulaires.

Sulfure cuivreux et sulfure cuivrique. Le spectre du sulfure cuivrique préparé par électrolyse correspond à celui de la littérature (14); celui de Cu_2S (produit Hopkin-Williams), est par contre différent du spectre indiqué par Djurle[13]: signalons toutefois qu'il existe plusieurs formes cristallines de sulfure cuivreux[13].

Sulfures de cuivre non stoechiométriques. L'analyse des spectres des différents composés isolés indique qu'aucune des espèces non stoechiométriques est un mélange de Cu_2S et CuS : en effet, toutes les raies d'intensité moyenne et forte du sulfure cuivreux et du sulfure cuivrique ne se retrouvent pas dans le spectre de $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$ et $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$.

Le spectre de $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$ comporte toutes les raies du spectre du composé $\text{Cu}_{1,81}\text{S}-\text{Cu}_{1,73}\text{S}$ préparé par Djurle[13].

De façon générale, les spectres de Cu_2S , $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$ et $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$ présentent de nombreuses raies communes, ce qui permet de penser que ces composés sont de structures voisines.

Le spectre de $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$ est voisin de celui de CuS^* ; les raies étant parfois dédoublées ou élargies, elles sont souvent d'intensité différente.

4. CONCLUSION

Par oxydation anodique de suspensions de Cu_2S , dans l'acide sulfurique 1,8 M, nous avons isolé trois sulfures de cuivre non stoechiométriques: $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$ et $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$. C'est la première fois que ces composés sont obtenus par cette méthode, et en quantité importante.

Les spectres de Debye-Scherrer font ressortir une parenté de structure entre $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$ et CuS d'une part, Cu_2S , $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$ et $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$ d'autre part. Le comportement électrochimique de ces composés est en accord avec ces résultats.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. Fischbeck, *Z. anorg. Chem.* **148**, 97 (1925).
2. K. Fischbeck et I. Einecke, *Z. anorg. Chem.* **175**, 335 (1928).
3. P. Jolibois et A. Sancelme, *C. r. hebd. séanc. Acad. Sci., Paris* **234**, 1007 (1952).
4. A. Sancelme, *J. chim. Phys.* **49**, 117 (1952).

Tableau 3. Spectres de diffraction de rayons X de différents sulfures de cuivre; distances d (en Å) et intensités relatives des raies: f, m, F = raies faibles, moyennes, fortes

Cu_2S (d)	$\text{Cu}_{1,92}\text{S}$ (d)	$\text{Cu}_{1,77}\text{S}$ (d)	$\text{Cu}_{1,31}\text{S}$ (d)	CuS (d)
		4,29f		
4,25f	4,25f	4,27f		
			4,16f	4,17f
4,13f		4,13f	4,11f	
3,89f				
		3,75f		
3,74f	3,74f	3,74f		
	3,60f	3,60f		
3,57f				
3,40f		3,39m		
3,32f				
	3,28m	3,29f		
			3,25f	3,26m
		3,20m		3,21m
3,18f	3,18m			
	3,17m			
3,10f		3,10f	3,10f	
	3,06m		3,06m	3,06F
3,04m		3,03m		3,05F
2,95f	2,95m			
2,88f	2,87f	2,88m	2,86m	
2,81m	2,83f	2,82m		2,81F
			2,79m	
2,73m	2,74F	2,73f		2,74m
2,65f	2,66m	2,66m	2,65m	
	2,63f			
2,56f		2,56m		
2,52f	2,53m	2,52m		
2,47f	2,47m	2,47f		
2,39F	2,40F	2,38F		
	2,33F		2,35f	2,32f
2,30f	2,30m		2,30f	2,30f
2,26f	2,24m			
	2,21m		2,21f	
2,20f		2,20f		
		2,19f		
2,14f		2,14m		
	2,12f			2,10f
2,08m	2,09f		2,08f	
2,04f		2,05f	2,03f	2,04f
1,99m	2,00m			
1,96F	1,97F	1,96F		
	1,91f		1,92F	
1,88m	1,88F		1,90F	1,89F
1,87F		1,87F		
		1,83f		
1,81m	1,80f			
	1,78f			
1,76f	1,77f	1,77f		
			1,74f	
1,73f		1,73f	1,73f	1,73m
		1,72f		
1,69m	1,70m	1,69F		
	1,66f		1,65f	1,65f
1,64f	1,63f	1,64m	1,64f	1,64f
1,61f	1,62f	1,61m	1,61f	1,61f
	1,58f	1,58f	1,58m	1,57m
1,55f				
1,51f	1,53f	1,51m		
1,46f	1,47f		1,46f	1,46f
	1,44f			
1,40f			1,38f	1,39f

* C'est sans doute une des raisons pour lesquelles Djurle[13] n'a pas remarqué l'existence de cette espèce non stoechiométrique.

5. J. Vrebosch et A. van Tiggelen, *Bull. Soc. chim. Fr.* **906** (1959).
6. D. J. Mackinnon, *Hydrometallurgy* **1**, 241 (1976).
7. D. J. Mackinnon, *Hydrometallurgy* **2**, 65 (1976).
8. S. Venkatachalem et R. Mallikarjunan, *Trans. Inst. Min. Metall.* **77C**, 45 (1968).
9. F. Mabashi et N. Torres-Acuna, *Trans. metall. Soc.* **242**, 780 (1968).
10. M. C. Brage, M. Lamache et D. Bauer, *Electrochim. Acta*, **24**, 25 (1979).
11. M. Lamache, D. Kende et D. Bauer, *Nouv. J. Chim.* **1**, 377 (1977).
12. D. F. A. Koch et R. J. McIntyre, *J. electroanal. Chem.* **71**, 285 (1976).
13. S. Djurle, *Acta chem. scand.* **12**, 1415 (1958).
14. L. G. Berry, *Am. Mineralogist* **39**, 504 (1954).