



**HAL**  
open science

**Réactivité des espèces du fer en milieu aqueux  
contenant des anions de la famille du soufre: sulfite,  
sulfate, thiosulfate, séléniate. Propriétés  
thermodynamiques et structurales de composés  
Fe(II)-Fe(III) de type rouille verte**

Lilian Simon

► **To cite this version:**

Lilian Simon. Réactivité des espèces du fer en milieu aqueux contenant des anions de la famille du soufre: sulfite, sulfate, thiosulfate, séléniate. Propriétés thermodynamiques et structurales de composés Fe(II)-Fe(III) de type rouille verte. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français. NNT: 1998NAN10071 . tel-01748045

**HAL Id: tel-01748045**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748045>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



École Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy

École doctorale : Promema

Groupe de Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

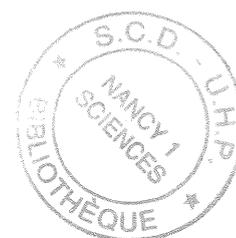
## THÈSE

présentée en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR de l'Université HENRI POINCARÉ, Nancy I**  
**en PHYSIQUE et CHIMIE de la MATIÈRE et des MATÉRIAUX**

par

**Lilian SIMON**  
(Ingénieur E.S.S.T.I.N.)



---

**Réactivité des espèces du fer en milieu aqueux contenant des anions  
de la famille du soufre : sulfite, sulfate, thiosulfate, séléniate.**

Propriétés thermodynamiques et structurales de composés  $\text{Fe}^{(II)}$ - $\text{Fe}^{(III)}$  de type rouille verte.

---

Soutenue publiquement le **2 juin 1998** devant la commission d'examen :

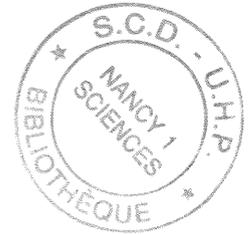
Président :	M. P. RIGNY	Conseiller scientifique à l'ANDRA
Rapporteurs :	M. J.F. DINHUT	Professeur, Université de La Rochelle
	M. J. DUMONCEAU	Professeur, Université de Reims
Examineurs :	M. J.M.R. GÉNIN	Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I (Directeur de Thèse)
	M. M. PIECUCH	Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I
	M. Ph. REFAIT	Maître de Conférences, Université H. Poincaré, Nancy I
	M. J. STEINMETZ	Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I

**Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (LCPE)**

405, Rue de Vandœuvre, 54 600, Villers lès Nancy

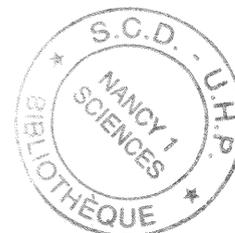


*À ma mère et mes grands-parents*





## AVANT-PROPOS



Ce travail a été réalisé au sein du Service de Science des Matériaux de l'Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy (E.S.S.T.I.N.) associé au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (L.C.P.E., U.M.R. 7564 C.N.R.S.- Université Henri Poincaré) dans l'équipe de Réactivité des Espèces du Fer.

Je tiens à remercier en premier lieu mon Directeur de Thèse, Monsieur le Professeur J.M.R. Génin de m'avoir intégré au sein de son équipe du LCPE et de l'ESSTIN en mettant toujours à ma disposition les moyens nécessaires à l'aboutissement de notre travail et en m'aidant à surmonter les nombreuses difficultés que nous avons rencontrées, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie le Directeur du L.C.P.E., Monsieur J.J. Ehrhardt, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour son accueil au laboratoire.

Je tiens également à exprimer tout particulièrement ma gratitude à Monsieur Ph. Refait Maître de Conférences à l'ESSTIN. En s'intéressant de près à mon travail, en n'hésitant pas à discuter longuement avec moi et en émettant de nombreuses suggestions quant aux expériences à mener, aux références à consulter et aux idées à développer, il a apporté une contribution essentielle à l'accomplissement de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur J.F. Dinhut et Monsieur le Professeur J. Dumonceau, qui ont accepté de lire et de juger ce travail, soient chaleureusement remerciés pour toutes les attentions qu'ils ont eues pour ce travail et en apportant leurs compétences scientifiques lors de la discussion des résultats.

Que Monsieur P. Rigny, Directeur de l'ANDRA, trouve ici l'expression de ma considération distinguée, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également les autres membres du jury pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail à savoir Monsieur M. Piecuch, Professeur à l'UHP et Monsieur J. Steinmetz, Professeur à l'UHP.

Je remercie vivement les personnes suivantes pour leur précieuse collaboration :

- Monsieur M. Abdelmoula, de notre équipe de recherche, qui m'a aidé dans la maîtrise de la technique de spectrométrie Mössbauer.

- Monsieur M. Paris, du service de Science des Matériaux de l'E.S.S.T.I.N. et Monsieur J.P. Emeraux, du Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'UHP, qui ont effectué toutes les analyses par diffraction des rayons X par réflexion sur lesquelles reposent une grande partie de mes travaux.

- Madame M. Lelaurain, du Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'U.H.P., pour les analyses par diffraction des rayons X par transmission sur lesquelles repose l'étude structurale.

- Monsieur M. François Maître de Conférences à l'UHP pour son aide ô combien précieuse, pour l'étude structurale de la rouille verte II sulfatée.

- Madame C. Louis et Mademoiselle C. Despas, du L.C.P.E., pour toutes les analyses en chromatographie ionique.

- Monsieur G. Cortot, du L.C.P.E., pour toutes les analyses à la torche à plasma.

- Monsieur J. Lambert, du L.C.P.E., pour toutes les analyses en spectroscopie de photoélectrons X.

- Monsieur B. Humbert Maître de Conférences à l'UHP, pour toutes les analyses en spectroscopie Raman et infra rouge.

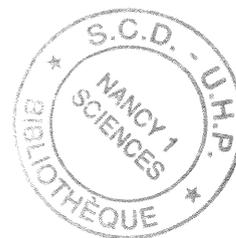
- Monsieur J. Ghanbaja, de l'U.H.P., pour toutes les analyses en microscopie électronique par transmission.

- Monsieur G. Renaudin, de l'U.H.P., pour toutes les analyses enthalpiques différentielles.

- Mademoiselle S. Loyaux, du L.C.P.E., pour son aide lors de la minéralisation des échantillons à base de nickel et de magnésium.

Je tiens à remercier également Messieurs G. Antoine, P. Kissienne, J.P. Moulin et D. Mulot du L.C.P.E. ainsi que Messieurs P. Bacher et V. Mollimard de l'E.S.S.T.I.N. pour leur aide et leur disponibilité permanente à mon égard.

## RÉSUMÉ



La recherche exposée dans ce mémoire est relative aux processus d'oxydation des hydroxydes ferreux dans différents milieux contenant des anions de la famille du soufre. Plusieurs anions sont ainsi concernés : les sulfites, les sulfates, les thiosulfates, les sélénites et les sélénates. Ce travail a été essentiellement effectué en couplant une étude des équilibres électrochimiques à des analyses par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer.

Les composés étudiés constituent un élément essentiel des mécanismes d'oxydation; ce sont des hydroxydes ferreux-ferrique contenant des anions étrangers. Ces composés s'identifient sous les noms de rouilles vertes I ou rouilles vertes II.

Nos travaux ont permis de déterminer les caractéristiques de la rouille verte I sulfitée, sa formule chimique  $[\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{SO}_3,4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ , son potentiel chimique standard  $- 5\,465 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ces travaux ont aussi permis de déterminer la formule chimique  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{SO}_4,8\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ , le potentiel chimique standard  $- 5\,692 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , de la rouille verte II sulfatée, qui est le produit d'oxydation de la rouille verte I sulfitée. Une fois les conditions thermodynamiques connues nous avons pu tracer les diagrammes de Pourbaix relatifs aux milieux sulfaté et sulfito-sulfaté.

Nous nous sommes aussi intéressé à la structure de la rouille verte II sulfatée. Celle-ci cristallise dans le système hexagonal de groupe spatial  $P\bar{3}1m$  avec les paramètres de maille  $a = 0,5524 \text{ nm}$  et  $c = 1,1011 \text{ nm}$ , différemment de la rouille verte I sulfitée qui cristallise dans le système rhomboédrique de groupe spatial  $R\bar{3}m$  avec les paramètres de maille  $a = 0,322 \text{ nm}$  et  $c = 2,337 \text{ nm}$ .

Les études du milieu thiosulfaté et du milieu sélénaté nous ont permis de découvrir deux nouvelles rouilles vertes II, la rouille verte II thiosulfatée et la rouille verte II sélénatée, toutes deux ayant des particularités bien spécifiques exposées dans cet ouvrage, par exemple le pouvoir oxydant de la rouille verte sélénatée ou du moins des sélénates en solution, ou la métastabilité de la rouille verte thiosulfatée.

Parallèlement nous avons étudié les processus d'oxydation d'hydroxydes mixtes ferreux-nickeux ou ferreux-magnésieux et montré qu'ils s'apparentaient aux processus d'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . En milieu sulfite respectivement sulfate, ces hydroxydes produisent en s'oxydant des hydroxysulfites nickelleux-ferriques ou des hydroxysulfites magnésieux-ferriques respectivement des hydroxysulfates nickelleux-ferriques ou des hydroxysulfates magnésieux-ferriques isomorphes de la rouille verte I sulfitée respectivement de la rouille verte II sulfatée, mais stables vis-à-vis de l'action oxydante de l'air.

## ABSTRACT

The various studies presented here are related to the oxidation process of Fe<sup>(II)</sup> hydroxide in aqueous media containing anions based on S or Se such as sulphite (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), thiosulfate (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), selenite (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) and selenate (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

This work mainly involved an electrochemical survey of the reactions associated with a characterization of the solid phases by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. The mechanisms of this oxidation are mainly governed by the formation of the Fe<sup>(II)</sup>-Fe<sup>(III)</sup> hydroxides known as green rusts I or green rusts II.

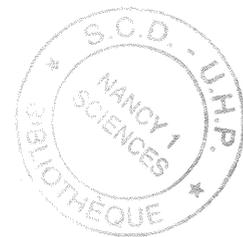
The chemical composition, the crystal structure and the standard chemical potential of the various GRs studied here were determined. The sulphite-containing compound, GR (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), is characterized by Fe<sup>II</sup> / Fe<sup>III</sup> ratio of 3, as determined by Mössbauer spectroscopy, leading to the formula [Fe<sup>II</sup><sub>6</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>]<sup>2+</sup>[SO<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>. From the equilibrium conditions of the redox couple Fe(OH)<sub>2</sub> / GR(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), the chemical potential μ<sub>0</sub>[GR(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)] could be estimated at μ<sub>0</sub> = - 5 465 kJ mol<sup>-1</sup>. GR(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) is structurally similar to GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), due to the geometry and size of SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, very close to CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. The space group is R $\bar{3}$ m and the parameters of the conventional hexagonal cell are **a = 0,322 nm** and **c = 2,337 nm**.

In contrast, the GRs formed with tetrahedral anions, that is SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> are characterized by different Fe<sup>II</sup> / Fe<sup>III</sup> ratio, equal to 2, and a different crystal structure. The existence of second type of GRs, the green rust II type, is confirmed. The chemical composition is then [Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>[X,8H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> with X = S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> or SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The standard chemical potential of GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) could be estimated from the Fe(OH)<sub>2</sub> / GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and GR(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) / GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) equilibrium conditions, since it was demonstrated that this GR could be obtained by oxidation of GR(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) as well with μ<sub>0</sub> = - 5 692 kJ mol<sup>-1</sup>.

The crystal structure of GR2 compounds is definitively different from that of GR1 compounds, by the main features, derived from the crystal structure of the precursor Fe(OH)<sub>2</sub>, are maintained. Thus, the structure also consists of hydroxide layers positively charged due to the presence of Fe<sup>(III)</sup> cations [Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>, which alternate regularly with interlayers made of anions and water molecules [X,8H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>. But the stacking sequence is different, being ...AcBiA... whereas it is ...AcBiBaCjCbAk... in GR1 compounds, where ABC are planes of OH<sup>-</sup> ions, a,b,c planes of Fe atoms and i,j,k the interlayers. The lattice is then hexagonal, not rhomboedral, and the space group is P $\bar{3}$ 1m. Moreover an ordering of Fe<sup>(II)</sup> and Fe<sup>(III)</sup> is observed, and the cell parameters **a = 0,5524 nm** and **c = 1,011 nm**.

Finally, the oxidation processes of mixed Ni<sup>(II)</sup>-Fe<sup>(III)</sup> and Mg<sup>(II)</sup>-Fe<sup>(III)</sup> hydroxides were also investigated. They are very similar to those of Fe(OH)<sub>2</sub>, but slight differences are observed, indicating that the influence of the divalent cation must not be neglected.

# TABLE DES MATIERES



<b>AVANT-PROPOS</b>	<b>v</b>
<b>RÉSUMÉ</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>viii</b>
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION</b>	
<b>I-1 : L'oxydation du fer en milieu aqueux</b>	<b>3</b>
<b>I-2 : Les produits d'oxydation : bibliographie</b>	<b>6</b>
I-2-1 : Les produits initiaux	6
a) : L'hydroxyde ferreux	6
b) : L'hydroxyde ferreux sulfaté	6
c) : Les hydroxychlorures	7
I-2-2 : Les produits finals	7
a) : La lépidocrocite	7
b) : La goëthite	7
c) : ( $\delta$ -FeOOH) et ( $\alpha'$ -FeOOH)	8
d) : La magnétite	8
e) : L'akaganéite	9
I-2-3 : Les produits intermédiaires	9
<b>I-3 : Le milieu sulfaté</b>	<b>12</b>
I-3-1 : Importance du rapport $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$	12
I-3-2 : Influence de R sur les produits de départ	12
a) : $R = 0,5$	12
b) : $R < 0,5$	13
c) : $0,5 < R < 0,625$ (5/8)	13
d) : $R \geq 0,625$	13
I-3-3 : Influence de R sur les produits intermédiaires	13
a) : Cas de la rouille verte II	13
b) : Cas de la magnétite hydratée	15
c) : Cas de ( $\alpha'$ -FeOOH)	15
d) : Autres composés intermédiaires	16
I-3-4 : Influence de R sur les produits finals	16
a) : Cas de la lépidocrocite	16
b) : Cas de la magnétite	17
c) : Cas de la goëthite	17
<b>I-4 : Le milieu chloruré</b>	<b>19</b>
I-4-1 : Importance du rapport $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$	19

I-4-2 : Le produit intermédiaire	19
I-4-3 : Formule chimique de la rouille verte I chlorurée	20
<b>I-5 : Le milieu carbonaté</b>	<b>25</b>
I-5-1 : Importance du rapport $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$	25
I-5-2 : Le produit intermédiaire	25
I-5-3 : Formule chimique de la rouille verte I carbonatée	27
<b>I-6 : Conclusion</b>	<b>30</b>
 <b>CHAPITE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
<b>II-1 : Etude électrochimique des réactions d'oxydation</b>	<b>35</b>
<b>II-2 : Analyse par diffraction des rayons X</b>	<b>38</b>
<b>II-3 : La spectrométrie Mössbauer</b>	<b>40</b>
II-3-1 : Introduction	40
II-3-2 : Principe de l'effet Mössbauer	40
II-3-3 : Les paramètres Mössbauer	42
a) : Le déplacement isomérique	42
b) : L'effet quadropolaire	42
c) : L'interaction magnétique	43
d) : Les spectres particuliers	48
e) : Applications	49
II-3-4 : Aspect expérimental de la spectrométrie Mössbauer en transmission	49
a) : L'appareillage	49
b) : Le dépouillement des spectres	52
II-3-5 : Paramètres Mössbauer des produits de corrosion	53
<b>II-4 : La chromatographie ionique</b>	<b>56</b>
II-4-1 : Introduction	56
II-4-2 : Classification des méthodes chromatographiques	56
a) : Selon la nature des phases	57
b) : Selon la nature des phénomènes mis en jeu dans la séparation	58
c) : Selon la technologie de la mise en œuvre de la méthode	59
II-4-3 : Configuration de la chaîne chromatographique utilisée	59
<b>II-5 : Les spectroscopies Raman et infrarouge</b>	<b>62</b>
II-5-1 : Principe	62
II-5-2 : Quelques règles simples	64
II-5-3 : Matériel	64
a) : La partie échantillon	65
b) : Le système dispersif	65
c) : Le détecteur CCD	66
d) : Conditions d'obtention des spectres	66
<b>II-6 : La spectroscopie de photo-électrons (XPS)</b>	<b>67</b>
II-6-1 : Principe	67
a) : Energie d'un photo-électron	67

b) : Le déplacement chimique	68
c) : Couplage spin-orbite	69
d) : Effets de l'état final	69
II-6-2 : Matériel	70
a) : Une source de photon X	71
b) : L'échantillon	71
c) : Un analyseur d'énergie	72
d) : Un détecteur d'électrons	72
e) : Le traitement du signal	72
<b>II-7 : La microscopie électronique en transmission</b>	<b>74</b>
II-7-1 : Introduction	74
II-7-2 : Types de rayonnement et résolution	74
a) : Rayonnements électromagnétiques et corpusculaires	74
b) : Limite de résolution optique	75
II-7-3 : Organes du microscope électronique à transmission	76
a) : Introduction	76
b) : La source d'électrons	77
c) : Les lentilles électromagnétiques	77
II-7-4 : Les aberrations	78
a) : L'aberration sphérique	78
b) : L'aberration de stigmatisme	79
c) : L'aberration chromatique	79
d) : La limite de résolution	79
<b>II-8 : La torche à plasma</b>	<b>80</b>
II-8-1 : Introduction	81
II-8-2 : Principe	81
II-8-3 : Caractéristiques de la méthode	81
a) : Préparation de l'échantillon	81
b) : Formation du plasma, source d'excitation	81
c) : Détection de l'émission	82
II-8-4 : Conditions d'opérations	82
II-8-5 : Echantillonnage, calibration et précisions	83
a) : Préparation des standards	83
b) : Précisions	83
<b>II-9 : Analyses thermiques</b>	<b>85</b>
II-9-1 : Analyse thermogravimétrique (ATG)	85
II-9-2 : Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)	86

## **CHAPITRE III : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET DIAGRAMME DE POURBAIX DE LA ROUILLE VERTE II SULFATÉE**

<b>III-1 : Introduction</b>	<b>89</b>
III-1-1 : Spectres Mössbauer	89
a) : Travaux antérieurs	89
b) : Derniers travaux	90
III-1-2 : Le rapport R stœchiométrique	93
a) : Travaux antérieurs	93

b) : Derniers travaux	95
III-1-3 : La formule chimique de la rouille verte II sulfatée	98
a) : Teneur en sulfate du composé	98
b) : Degré d'oxydation du composé	98
<b>III-2 : Généralités</b>	<b>100</b>
III-2-1 : Réactions chimiques	100
III-2-2 : Réactions électrochimiques	102
III-2-3 : Activités	105
<b>III-3 : Le potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée</b>	<b>107</b>
III-3-1 : Potentiel chimique $\mu_0$ des différents composés	107
III-3-2 : Détermination du potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfaté	
a) : Travaux antérieurs	109
b) : Derniers travaux	110
<b>III-4 : Diagramme d'équilibres électrochimiques de la rouille verte II sulfatée</b>	<b>113</b>
III-4-1 : Diagramme de Pourbaix du système $\text{Fe-H}_2\text{O-SO}_4^{2-}$ - $(\gamma\text{-FeOOH})$ à 25 °C	113
a) : Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau	113
b) : Equilibres entre deux espèces dissoutes	113
c) : Equilibres entre deux phases solides	114
d) : Equilibres entre une phase solide et une espèce dissoute	114
III-4-2 : Diagramme de Pourbaix pour une activité en sulfate de 0,1 à 25 °C	115
<b>III-5 : Suivi par spectrométrie Mössbauer à 15 K de l'oxydation de <math>\text{Fe}(\text{OH})_2</math> en milieu sulfaté</b>	<b>116</b>
<b>III-6 : Conclusion</b>	<b>123</b>
<b>CHAPITRE IV : CARACTERISATION, COMPOSITION ET DIAGRAMME DE POURBAIX DE LA ROUILLE VERTE I SULFITEE</b>	
<b>IV-1 : Introduction</b>	<b>127</b>
IV-1-1 : Genèse des travaux	127
IV-1-2 : Méthodologie	128
IV-1-3 : Courbes types du suivi électrochimique	129
a) : Avec la mélantérite	129
b) : Avec le chlorure ferreux	130
<b>IV-2 : Produits connus de notre oxydation</b>	<b>131</b>
IV-2-1 : Le produit initial	131
a) : L'hydroxyde ferreux	131
b) : L'hydroxyde ferreux sulfaté	134
IV-2-2 : Les produits finals	135
a) : Oxyhydroxydes ferriques, $R = 0,58$	135
b) : La magnétite, $R = 0,5$	137
IV-2-3 : Passage directe produit initial-produit final	138
<b>IV-3 : Découverte et caractérisation de la rouille verte I sulfitée</b>	<b>141</b>
IV-3-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X	141
a) : Concentration en ions sulfite	141

b) : Analyse pas à pas	142
IV-3-2 : Spectres Mössbauer	143
a) : Pour $R = 0,6$	144
b) : Pour $R = 4/7$	145
IV-3-3 : La rouille verte I sulfitée avec le chlorure ferreux	146
a) : Diagrammes de diffraction des rayons X	146
b) : Spectres Mössbauer	147
<b>IV-4 : Détermination des caractéristiques chimiques de la rouille verte I sulfitée</b>	<b>149</b>
IV-4-1 : Formule chimique de la rouille verte I sulfitée	149
IV-4-2 : Détermination du potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée	
<b>IV-5 : Oxydation de la rouille verte I sulfitée en rouille verte II sulfatée</b>	<b>153</b>
IV-5-1 : Présence d'un second produit intermédiaire	153
a) : Avec la mélantérite	153
b) : Avec le chlorure ferreux	154
IV-5-2 : Mode d'oxydation de la rouille verte I sulfitée	157
a) : Oxydation <i>in situ</i>	157
b) : Oxydation des ions sulfite en solution	158
IV-5-3 : Suivi chromatographique de la concentration en sulfite et en sulfate	160
IV-5-4 : Conclusion	161
<b>IV-6 : Diagramme d'équilibres électrochimiques de la rouille verte I sulfitée</b>	<b>163</b>
IV-6-1 : Diagramme de Pourbaix de notre système	163
a) : Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau	163
b) : Equilibres entre deux espèces dissoutes	163
c) : Equilibres entre deux phases solides	164
d) : Equilibres entre une phase solide et une espèce dissoute	165
IV-6-2 : Diagramme de Pourbaix pour une activité en sulfite de 0,01 et en sulfate de 0,04 à 25 °C	167
<b>IV-7 : Conclusion</b>	<b>168</b>

## CHAPITRE V : LA SUBSTITUTION DU FER PAR LE NICKEL OU LE MAGNESIUM DANS LA ROUILLE VERTE I SULFITÉE

<b>V-1 : Introduction</b>	<b>172</b>
V-1-1 : Structure cristallographique de la pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	172
V-1-2 : Structure de $Fe(OH)_2$ , $Ni(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$	174
<b>V-2 : Principe de l'expérience</b>	<b>177</b>
<b>V-3 : Présentation des résultats</b>	<b>178</b>
V-3-1 : Courbes $E_h(t)$	178
V-3-2 : Analyse par diffraction des rayons X des produits finals	181
V-3-3 : Analyse par spectrométrie Mössbauer à 15 K	188
V-3-4 : Analyse par spectroscopie Raman	195
a) : Pour S'II : $P' = 1/3$ , (Ni)	195
b) : Pour S'III : $P' = 2/3$ , (Ni)	196
c) : Pour SII : $P = 1/3$ , (Mg)	198

d) : Pour SIII : $P = 2/3$ , (Mg)	199
V-3-5 : Analyse de la composition du solide	201
a) : Analyse à la torche à plasma	201
b) : Analyse par XPS	203
<b>V-4 : Conclusion</b>	<b>212</b>
 <b>CHAPITRE VI : LA SUBSTITUTION DU FER PAR LE NICKEL OU LE MAGNESIUM DANS LA ROUILLE VERTE II SULFATEE</b>	
<b>VI-1 : Introduction</b>	<b>218</b>
<b>VI-2 : Présentation des résultats</b>	<b>220</b>
VI-2-1 : Courbes $E_h(t)$	220
VI-2-2 : Analyse par diffraction des rayons X des produits finals	223
VI-2-3 : Analyse par spectrométrie Mössbauer à 15 K	227
VI-2-4 : Analyse par spectroscopie Raman	232
a) : Pour G'II : $P' = 1/2$ , (Ni)	232
b) : Pour G'III : $P' = 1$ , (Ni)	233
c) : Pour GII : $P = 1/2$ , (Mg)	235
d) : Pour GIII : $P = 1$ , (Mg)	236
VI-2-5 : Analyse de la composition du solide par torche à plasma	236
a) : Pour Ni, $P' = 1/2$	237
b) : Pour Mg, $P = 1/2$	237
c) : Pour Mg, $P = 1$	238
<b>VI-3 : Conclusion</b>	<b>239</b>
 <b>CHAPITRE VII : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ROUILLES VERTES INTERCALLANT DES ANIONS COMPORTANT DES ÉLÉMENTS DE LA FAMILLE DU SOUFRE</b>	
<b>VII-1 : Etude du milieu aqueux contenant des ions sélénite et séléniaté</b>	<b>244</b>
VII-1-1 : Introduction	244
VII-1-2 : Déroulement des expériences	245
VII-1-3 : Mise en évidence de la rouille verte II séléniaté	246
a) : Suivi électrochimique	246
b) : Diffraction des rayons X	247
c) : Spectrométrie Mössbauer à 78 K	248
d) : Spectrométrie Mössbauer à 15 K	249
VII-1-4 : Suivi de l'oxydation de $Fe(OH)_2$ en milieu séléniaté	251
a) : Spectrométrie Mössbauer	251
b) : Chromatographie ionique	256
VII-1-5 : Action des séléniates sur la rouille verte II sulfatée	257
VII-1-6 : Conclusion	258
<b>VII-2 : Etude du milieu aqueux contenant des ions thiosulfate</b>	<b>259</b>
VII-2-1 : Introduction	259
VII-2-2 : Déroulement des expériences	259

VII-2-3 : Mise en évidence de la rouille verte II thiosulfatée	260
a) : Suivi électrochimique	260
b) : Spectrométrie Mössbauer à 15K	261
c) : Chromatographie ionique à haute performance	263
d) : Suivi de l'oxydation par spectrométrie Mössbauer à 15 K	264
e) : Diffraction des rayons X	274
VII-2-4 : Conclusion	276

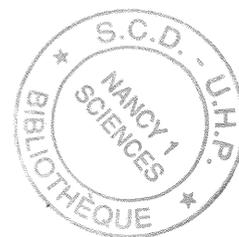
## CHAPITRE VIII : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ROUILLE VERTE II SULFATÉE

<b>VIII-1 : Introduction</b>	<b>279</b>
VIII-1-1 : Détermination de la teneur en chaque élément	279
VIII-1-2 : Nombre de molécules d'eau	280
<b>VIII-2 : Etude cristallographique</b>	<b>283</b>
VIII-2-1 : Etudes antérieures	283
VIII-2-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X	284
a) : Etude radiocristallographique de composés lamellaires	284
b) : Etude radiocristallographique de diagrammes de poudre	288
VIII-2-3 : Affinements des paramètres de maille de la rouille verte II sulfatée	289
VIII-2-4 : Analyse Rietveld	293
a) : Modèle de départ et hypothèses structurales	293
b) : Position des atomes de fer et des groupements OH <sup>-</sup>	294
c) : Position des molécules d'eau	294
d) : Position des groupements sulfate	294
e) : Conduite de l'affinement et résultats	295
VIII-2-5 : Description de la structure de la rouille verte II sulfatée	297
a) : Différentes représentations	297
b) : Constitution de la structure de la rouille verte II sulfatée	298
c) : Avantages du modèle	299
<b>VIII-3 : Conclusion</b>	<b>301</b>

## CHAPITRE IX : CONCLUSION GENERALE

<b>IX-1 : La rouille verte II sulfatée</b>	<b>306</b>
IX-1-1 : Formule chimique	306
IX-1-2 : Potentiel chimique standard	306
IX-1-3 : Structure cristallographique	306
IX-1-4 : Formation de la rouille verte II sulfatée	307
IX-1-5 : Oxydation de la rouille verte II sulfatée	307
IX-1-6 : Diagramme de Pourbaix	308
<b>IX-2 : La rouille verte I sulfitée</b>	<b>309</b>
IX-2-1 : Formule chimique	309
IX-2-2 : Potentiel chimique standard	309
IX-2-3 : Structure cristallographique	309
IX-2-4 : Formation de la rouille verte I sulfitée	310

IX-2-5 : Oxydation de la rouille verte I sulfitée	310
IX-2-6 : Diagramme de Pourbaix	310
<b>IX-3 : La substitution de <math>\text{Fe}^{2+}</math> par <math>\text{Ni}^{2+}</math> ou par <math>\text{Mg}^{2+}</math> dans la rouille verte I sulfitée et dans la rouille verte II sulfatée</b>	<b>311</b>
IX-3-1 : Cas de la rouille verte I sulfitée	311
IX-3-2 : Cas de la rouille verte II sulfatée	312
<b>IX-4 : La rouille verte II séléniatée</b>	<b>313</b>
<b>IX-5 : La rouille verte II thiosulfatée</b>	<b>314</b>
<b>IX-6 : Perspectives</b>	<b>315</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>319</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>325</b>



# INTRODUCTION



# I

## INTRODUCTION

### I-1 : L'oxydation du fer en milieu aqueux.

L'importance de l'étude des rouilles vertes, composés ferreux-ferriques, dans les problèmes environnementaux et, plus globalement, dans les problèmes relatifs aux sciences de l'univers est due en premier lieu à l'abondance de l'élément fer qui possède le noyau le plus stable de la classification périodique; c'est l'élément le plus abondant au cœur de notre planète même si cette abondance décroît dans la croûte terrestre au profit d'éléments plus légers. En second lieu, l'exceptionnelle réactivité de ces composés mixtes intermédiaires entre les formes les plus réduites du fer et ses formes oxydées leur procure un rôle déterminant dans les réactions minéral-solution des sols. Les rouilles vertes constituent ainsi un sous-ensemble d'une famille de minéraux apparentés aux argiles, le groupe "pyroaurite-sjogrenite", baptisé d'après les noms donnés aux deux formes allotropiques d'un hydroxycarbonate de fer et magnésium, de formule :  $Mg^{II}_6Fe^{III}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ .

Par conséquent, si de par leur caractère ferreux-ferrique les rouilles vertes se trouvent au cœur des processus d'oxydation du fer lors de la corrosion des aciers, elles devraient se trouver également au cœur des réactions d'oxydo-réduction des espèces du fer dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles. Néanmoins, l'existence formelle de rouille verte en tant que minéral n'est que très récente<sup>1, 2</sup>; elle a été démontrée dans des sols hydromorphes et le nom de fougérite lui a été attribuée. Ce minéral se caractérise par la présence de cations ferreux et ferriques dont les proportions varient en fonction de nombreux paramètres, situation, profondeur, conditions climatiques etc...

---

<sup>1</sup> F. Trolard, M. Abdelmoula, G. Bourrie, B. Humbert et J.M.R. Génin, Compt. Rend. Acad. Sci., 323, (1996), pp 1015-1022.

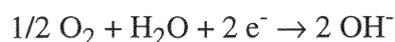
<sup>2</sup> F. Trolard, J.M.R. Génin, M. Abdelmoula, G. Bourrie, B. Humbert and A. Herbillon, Geochimica and Cosmochimica Acta, vol. 61, n°5, (1997), pp 1107-1111.

C'est par contre, pour faire face à la dégradation des matériaux ferreux, qu'une compréhension approfondie des mécanismes de corrosion du fer et de la formation des différentes rouilles s'est avérée à l'origine indispensable, afin de trouver des méthodes de protection qui puissent en réduire les préjudices économiques. Traditionnellement, la corrosion "humide" s'intéresse à la dégradation du fer immergé en solution aqueuse, ou en contact avec un milieu aqueux, qui peut par exemple résulter de la condensation hygroscopique à la surface du matériau.

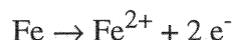
On admet généralement que l'oxydation du fer en milieu aqueux neutre ou basique débute par la formation d'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Cette étape initiale peut s'écrire schématiquement<sup>3</sup> :

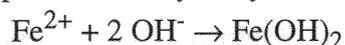
- Réduction d'atomes d'oxygène :



- Oxydation du fer :



- Précipitation de l'hydroxyde ferreux :



L'hydroxyde ferreux est instable et son oxydation, seconde étape de l'oxydation du fer en milieu aqueux, gouverne la nature des produits finals. Or la transformation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  conduit à l'obtention de divers composés : des oxyhydroxydes ferriques comme la goëthite  $\alpha\text{-FeOOH}$  ou la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ , et des oxydes comme la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les mécanismes de ces transformations sont influencés par de nombreux paramètres : température, pH de la solution, concentration de diverses espèces actives. En fin de compte, c'est la présence d'anions étrangers tels que :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  qui introduit une grande complexité dans les processus d'enrouillement. En effet, ces anions interviennent dans la composition des rouilles vertes qui se forment comme composés ferreux-ferriques intermédiaires entre fer métallique ou hydroxydes ferreux et produits finals d'oxydation. Initialement observées par Girard<sup>4</sup>, Keller<sup>5</sup> et Yoshioka<sup>6</sup> dans les années quarantes elles ont été classées à l'origine, selon deux grandes familles en fonction de leurs caractéristiques radiocristallographiques :

Les rouilles vertes I, composés incorporant des anions étrangers "plans" (ou d'encombrement faible), tels que :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{SO}_3^{2-}$  et les rouilles vertes II, composés incorporant des anions étrangers "tridimensionnels" tels que  $\text{SO}_4^{2-}$ .

<sup>3</sup> U.R. Evans, "The corrosion and oxidation of metals", 2<sup>o</sup> suppl. vol, Edward Arnold, (1976).

<sup>4</sup> A. Girard, Thèse, Lille, (1935).

<sup>5</sup> G. Keller, Thèse, Berne, (1948).

<sup>6</sup> H. Yoshioka, Kagaku., 18, (1948), p 413.

Les rouilles vertes ont récemment fait l'objet d'études systématiques au laboratoire :

D. Rézel<sup>7</sup> a mis au point la méthodologie de préparation des rouilles vertes en s'intéressant à la rouille verte I chlorurée, puis en interprétant les spectres Mössbauer et les diagrammes de diffraction des rayons X il a recherché les conditions d'obtention des diverses rouilles finals en faisant varier toutes sortes de paramètres, rapport  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-]$ , température etc...

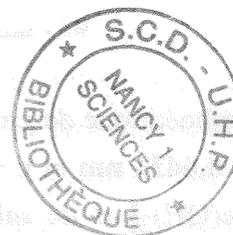
A.A. Olowe<sup>8</sup> s'est attaché au milieu sulfaté traitant la rouille verte II et déterminant les données thermodynamiques.

Ph. Refait<sup>9</sup> a traité la compétition des anions chlorure et sulfate, déterminant les données thermodynamiques concernant la rouille verte chlorurée et stabilisé la rouille verte chlorurée par le Ni (II).

S.H. Drissi<sup>10</sup> a étudié le milieu carbonaté et développé la méthodologie concernant les milieux où les sels ne sont pas solubles.

C. Bon<sup>11</sup> a suivi par voltampérométrie les solutions aqueuses concernant la rouille verte II sulfatée.

Dans notre travail, nous nous intéresserons aux rouilles vertes engendrées par les espèces anioniques du soufre ou des éléments de la même famille. Ainsi nous passerons en revue le cas des anions sulfite, sulfate, thiosulfate, sélénite et séléniate et bien entendu les interactions voire les échanges anioniques qui peuvent coexister par leur compétition lors de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux. Les substitutions du fer par d'autres cations seront également envisagées.



<sup>7</sup> D. Rézel, Thèse, Nancy, (1988).

<sup>8</sup> A.A. Olowe, Thèse, Nancy, (1988).

<sup>9</sup> Ph. Refait, Thèse, Nancy, (1991).

<sup>10</sup> S.H. Drissi, Thèse, Nancy, (1995).

<sup>11</sup> C. Bon, Thèse, Nancy, (1997).

## I-2 : Les produits d'oxydation : bibliographie.

Les produits d'oxydation du fer en milieux aqueux comprennent : l'hydroxyde ferreux, des sels basiques, les rouilles vertes, les oxyhydroxydes ferriques et la magnétite. Seuls les deux derniers produits (oxyhydroxydes ferriques et magnétite) sont stables à l'air et constituent les produits finals de l'oxydation du fer.

Il existe d'autres oxydes tels que la wüstite ( $\text{FeO}$ ), l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Ces produits sont obtenus principalement par oxydation du fer à haute température, ou par déshydratation des produits de l'oxydation humide<sup>12, 13, 14, 15, 16</sup>.

### I-2-1 : Les produits initiaux :

#### a) : L'hydroxyde ferreux :

L'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  cristallise dans le système hexagonal ayant pour groupe spatial  $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ . Les paramètres de la maille sont<sup>17</sup>  **$a = 0,3262 \text{ nm}$**  et  **$c = 0,4596 \text{ nm}$** . Les anions  $\text{OH}^-$  sont organisés en un empilement hexagonal compact (hcp) de séquence  $\dots(\text{ABAB})\dots$ . Les cations  $\text{Fe}^{2+}$  occupent les sites octaédriques (coordination 6), formant des couches intermédiaires  $c$  entre les couches anioniques  $AB$ . Ils remplissent une couche sur deux, donnant ainsi la séquence  $\dots(\text{AcBAcB})\dots$ .

#### b) : L'hydroxyde ferreux sulfaté :

Un sel de formule  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système rhomboédrique de groupe spatial  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  représenté dans une maille hexagonale de paramètres :  **$a = 0,6434 \text{ nm}$**  et  **$c = 2,2451 \text{ nm}$** . Le cristal est constitué de couches alternées d'hydroxyde  $[4\text{Fe}(\text{OH})_2]$  et de sulfate  $[\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  perpendiculaires à l'axe  $c$ . A côté de ce composé existent des sulfates basiques, qui incorporent une quantité variable de  $\text{FeSO}_4$ <sup>6</sup>.

<sup>12</sup> J.D. Bernal, D.R. Dasgupta et A.L. Mackay, Nature., 180, (1957), p 645.

<sup>13</sup> I. Dezsi, L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, B. Mainar et N.A. Eissa, Phys. Stat. Sol., 22, (1967), p 617.

<sup>14</sup> U.R. Evans, "The corrosion and oxydation of metals" 1° suppl. vol., Edward Arnold, (1968).

<sup>15</sup> A. Vertes, K. Lazar, K. Keleman et L. Bogнар, Radiochem. Radional. Letter., 3, (1970), pp 375-381.

<sup>16</sup> J.B. Forsyth, I.G. Hedley et C.E. Johnson, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1, (1968), pp 179-188.

<sup>17</sup> J.D. Bernal, D.R. Dasgupta et A.L. Mackay, Clay Min. Bul., 4/21/, (1959), p 15-30.

c) : Les hydroxychlorures :

La mise en évidence de l'existence de plusieurs chlorures basiques a été faite par G. Keller dès 1948<sup>18</sup>. Les formules chimiques et les structures cristallographiques ont été ensuite étudiées puis précisées<sup>19, 20</sup>. Ainsi :

$\alpha$ -FeOHCl : monoclinique  $P2_1/a$  avec  $a = 0,5925$  nm,  $b = 0,6662$  nm, et  $c = 0,6006$  nm ainsi que  $\beta = 109^\circ 10'$ .

$\beta$ -FeOHCl : orthorhombique  $Pcab$  avec  $a = 0,6661$  nm,  $b = 1,133$  nm et  $c = 0,5928$  nm.

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl : hexagonal  $P\bar{3}m1$  avec  $a = 0,332$  nm et  $c = 0,552$  nm.

$\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl : rhomboédrique  $R\bar{3}m$  avec  $a = 0,6939$  nm et avec le paramètre  $c = 1,471$  nm dans la représentation hexagonale.

Ces composés précipitent à partir du chlorure ferreux en milieu acide. En milieu neutre ou légèrement basique, le seul hydroxychlorure qui ait été observé<sup>21</sup> est l'hydroxyde 2, de formule chimique [ 2Fe(OH)<sub>2</sub>.FeOHCl ]. Sa structure cristallographique demeure encore incertaine<sup>7</sup>.

## I-2-2 : Les produits finals :

a) : La lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) :

La lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH cristallise dans le système orthorhombique (groupe spatial  $Cmcm$ ) avec les paramètres<sup>22</sup>  $a = 0,387$  nm,  $b = 1,254$  nm et  $c = 0,306$  nm. Les octaèdres que constituent les six anions qui entourent les ions ferriques Fe<sup>3+</sup> forment des couches perpendiculaires à l'axe  $b$ , ces dernières étant liées l'une à l'autre par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

b) : La goëthite ( $\alpha$ -FeOOH) :

La phase allotropique  $\alpha$  des oxyhydroxydes ferriques possède une maille orthorhombique (groupe spatial  $Pbnm$ ) de paramètres<sup>20</sup>  $a = 0,4587$  nm,  $b = 0,9937$  nm et  $c = 0,3015$  nm.

L'empilement des anions est néanmoins similaire à celui de Fe(OH)<sub>2</sub>, c'est à dire hexagonal compact de séquence  $ABAB$ . L'organisation des ions Fe<sup>3+</sup> au sein de cet empilement, sous forme de bandes parallèles à l'axe  $a$  et comprenant deux ions en largeur, entraîne une structure orthorhombique.

<sup>18</sup> W. Feitknecht, I.G. Hedley et G. Keller, Z. anorg. Chem., 262, (1950), pp 61-68.

<sup>19</sup> H.R. Oswald et W. Feitknecht, I.G. Heidley, Helv. Chem. Acta., 44, (1961), p 847.

<sup>20</sup> H.R. Oswald et W. Feitknecht, Helv. Chem. Acta., 47, (1964), p 272.

<sup>21</sup> J.M.R. Génin, D. Rézel, Ph. Bauer, A.A. Olowe et A. Beral, Electrochem. Methods in Corr. Res. Materials Science Forum., 8, (1986), pp477-490.

<sup>22</sup> J.D. Bernal, D.R. Dasgupta et A.L. Mackay, Clay Min. Bul., 4/21/, (1959), p15-30.

c) : ( $\delta$ -FeOOH) et ( $\alpha'$ -FeOOH) :

La réaction d'oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieux aqueux fortement basique, produit en général la goëthite  $\alpha$ -FeOOH<sup>23, 24</sup>. Dans certaines circonstances d'oxydation rapide, il s'agit d'un composé baptisé  $\alpha'$ -FeOOH, dont la structure cristallographique diffère sensiblement de celle de la goëthite<sup>25, 26</sup>. Cette structure s'articule autour du réseau hexagonal formé par les ions OH<sup>-</sup> qui est commun à Fe(OH)<sub>2</sub> et  $\alpha'$ -FeOOH. Mais les cations Fe<sup>3+</sup> sont ici distribués plus ou moins aléatoirement dans les sites octaédriques ce qui a pour effet de détruire le caractère orthorhombique de la structure de la goëthite.

En outre, on désigne parallèlement par  $\delta$ -FeOOH le produit obtenu par oxydation violente de Fe(OH)<sub>2</sub>. La méthode classique permettant de synthétiser ce composé consiste à soumettre Fe(OH)<sub>2</sub> à l'action du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La transformation de l'hydroxyde est pratiquement instantanée. Le composé se trouve sous forme de cristallites de faibles dimensions<sup>27, 28, 29</sup> et doit donc ressembler à ce que nous avons appelé  $\alpha'$ -FeOOH. Cette phase  $\delta$ -FeOOH correspond à un composé possédant la structure hexagonale de  $\alpha'$ -FeOOH, mais au sein de laquelle règne une nouvelle organisation des cations Fe<sup>3+</sup>. Dans cette hypothèse,  $\alpha'$ -FeOOH serait la phase désordonnée commune aux deux phases ordonnées  $\alpha$ - et  $\delta$ -FeOOH.

d) : La magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) :

La magnétite possède une structure spinelle inverse. Le réseau de Bravais est donc cubique à faces centrées et le groupe spatial est Fd3m. Son paramètre de maille est **a = 0,8396 nm**. La magnétite comprend à la fois des ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, dans le rapport 1 : 2 à la stœchiométrie (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Les ions Fe<sup>2+</sup> et la moitié des ions Fe<sup>3+</sup> occupent alors les sites octaédriques du réseau formé par les ions O<sup>2-</sup>, tandis que les ions Fe<sup>3+</sup> restant occupent les sites tétraédriques de coordinence 4. On peut obtenir aisément la magnétite par réduction des oxyhydroxydes<sup>30</sup> (exception faite de la goëthite).

En dehors de la stœchiométrie, une magnétite lacunaire Fe<sub>(3-x)</sub>O<sub>4</sub> est une magnétite qui contient une proportion plus faible d'ions ferreux, des lacunes remplacent ainsi des ions ferreux qui manquent. A l'extrême limite, quand aucun ion Fe<sup>2+</sup> ne subsiste, on obtient le sesquioxyde  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la maghémite.

<sup>23</sup> A.A. Olowe et J.M.R. Génin, Hyp. Int., 46, (1989), pp 445-452.

<sup>24</sup> T. Misawa, K. Hashimoto et S. Shimodaira, Corr. Sci., 14, (1974), pp 131-149.

<sup>25</sup> Ph. Refait, Rapport de DEA, ESSTIN, (1987).

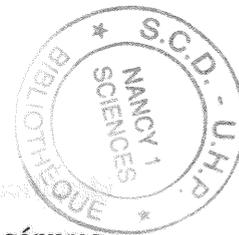
<sup>26</sup> A.A. Olowe, Ph. Refait et J.M.R. Génin, Hyp. Int., 57, (1990), pp 2037-2044.

<sup>27</sup> A.L. Mackay, "4th International Symposium on Reactivity of Solids", ed. De Boer, Elsevier, Amsterdam, (1961), pp 571-583.

<sup>28</sup> S. Okamoto, J. Am. Soc., 51, (1968), p 594.

<sup>29</sup> O. Muller, R. Wilson et W. Krakow, J. Mater. Sci., 14, (1979), pp 2929-2936.

<sup>30</sup> J.T. Keiser, C.W. Brown et R.H. Heidersbach, J. Chem. Soc., 129/12/, (1992), pp 2686-2689.



e) : L'akaganéite :

La phase  $\beta$  de l'oxyhydroxyde contient nécessairement des halogénures,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{F}^-$ . Weiser et Milligan<sup>31</sup>, auteurs de la première analyse chimique complète de cette phase, ont ainsi déterminé que l'akaganéite chlorurée pouvait contenir de 0,87 à 7,76 % de chlore (en poids), et donc voir son rapport Fe/Cl varier de 4,79 à 37,8. Ainsi, allons nous écrire dorénavant l'akaganéite par la formule chimique  $\beta\text{-FeO}(\text{OH})_{(1-x)}\text{Cl}_x$ .

La structure cristallographique de l'akaganéite est similaire à celle de la hollandite  $\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , comme l'a suggéré Bernal puis démontré Mackay<sup>32</sup>. Son réseau est quadratique de groupe spatial I4/m, et les paramètres sont  $a = 1,048 \text{ nm}$  et  $c = 0,306 \text{ nm}$ . L'organisation des atomes d'oxygène présente de larges canaux parallèles à l'axe  $c$ . Dans le cas de la hollandite ces canaux sont occupés par des cations  $\text{Ba}^{2+}$ <sup>33</sup>. Depuis les travaux de Mackay, on admet généralement que les ions  $\text{Cl}^-$  et les molécules d'eau occupent également ces canaux.

L'akaganéite se synthétise généralement par hydrolyse de  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{FeF}_3$  entre 60 °C et 100 °C. Elle peut également s'obtenir par oxydation d'hydroxyde ferreux chloruré  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Enfin, on notera qu'il n'a pas été possible d'obtenir l'akaganéite à partir de bromures  $\text{Br}^-$ .

### I-2-3 : Les produits intermédiaires :

Il s'agit essentiellement des rouilles vertes. Ce sont des composés ferreux-ferriques instables, intermédiaires entre le fer ou l'hydroxyde initial et les produits finals de l'oxydation. Leur classification en rouilles vertes I ou II est due à Bernal et coll.<sup>14</sup>, elle souligne l'existence de deux formes cristallographiques différentes. Ces auteurs avaient ainsi émis les hypothèses suivantes :

Rouille verte I (RV1) : la structure serait rhomboédrique et correspondrait à une séquence d'empilement  $\dots(\text{ABCBCACAB})\dots$  .

Rouille verte II (RV2) : la structure serait trigonale et correspondrait à une séquence d'empilement  $\dots(\text{ABAC})\dots$  .

Il est utile de rappeler ce qui a été fait sur ces diverses rouilles vertes avant nos propres investigations.

La rouille verte II a été découverte en 1935 par Girard<sup>34</sup> à l'université de Lille. Elle est formée en présence de sulfates, et a fait l'objet de nombreuses études<sup>35, 36, 37, 38</sup>. Son

<sup>31</sup> H.B. Weiser et W.O. Milligan, J. Phys. Chem., 39, (1935), p 25.

<sup>32</sup> A.L. Mackay, Min. Mag., 32 (1960), p 545.

<sup>33</sup> A. Byström et A.M. Byström, Acta Cryst., 3, (1950), pp 146-150.

<sup>34</sup> A. Girard et G. Chaudron, C.R. Acad. Sci., 200, (1935), pp 127-129.

<sup>35</sup> T. Misawa, K. Hashimoto et S. Shimodaira, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, (1973), pp 4167-4174.

<sup>36</sup> Y. Tamaura, T. Yoshida et T. Kastura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, (1984), pp 2411-2416.

identification récente en tant que produit majeur de la corrosion bactérienne en milieu marin<sup>39</sup> a confirmé son importance pratique dans les processus d'oxydation et de dégradation des aciers.

La formule chimique de la rouille verte II s'écrit d'après A.A. Olowe  $4\text{Fe}(\text{OH})_2, 2\text{FeOOH}, \text{FeSO}_4, n\text{H}_2\text{O}$  où  $n$  vaut vraisemblablement 2. Sa structure serait une structure en feuillets semblable à celle de l'hydroxyde ferreux sulfaté, mais où deux couches d'hydroxyde  $[2\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{FeOOH}]$  alternent avec une couche de sulfate  $[\text{FeSO}_4, n\text{H}_2\text{O}]$ . Le réseau est hexagonal, de groupe spatial P31m, avec  $a = 1,096 \text{ nm}$  et  $c = 1,101 \text{ nm}$  ou monoclinique P2<sub>1</sub>/m, avec  $a = 0,548 \text{ nm}$ ,  $b = 1,263 \text{ nm}$ ,  $c = 1,101 \text{ nm}$  et  $\beta = 94^\circ$ .

La rouille verte I formée en présence d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  a été identifiée par G. Keller<sup>40</sup>. La formule chimique alors attribuée est la suivante  $4\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{FeOCl}$  soit un rapport Cl : Fe de 1 : 5 et un rapport  $\text{Fe}^{\text{II}}$  :  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 4 : 1. On observe que ce composé peut s'oxyder jusqu'à une limite correspondant à la formule  $2\text{Fe}(\text{OH})_2, 2\text{FeOOH}, \text{FeOCl}$ , c'est à dire un rapport  $\text{Fe}^{\text{II}}$  :  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 2 : 3.

R. Allman<sup>41</sup>, puis H.F.W. Taylor<sup>42</sup> classèrent plus tard la rouille verte I chlorurée parmi les composés de type pyroaurite promouvant ainsi l'idée que cette rouille verte avait une structure semblable à celle formée par les carbonates, la couche négative d'anions étant ici constituée par  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

La connaissance parfaite des conditions de formation de ces rouilles, nous oblige à nous intéresser davantage aux études récentes. Ainsi Ph. Refait<sup>43</sup> a déterminé dans le cas des chlorures la formule chimique suivante :  $3\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}, 3\text{H}_2\text{O}$  avec un taux de chloruration Cl : Fe de 1 : 4 et un rapport  $\text{Fe}^{\text{III}} / (\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}})$  également de 1 : 4 et par conséquent Cl :  $\text{Fe}^{\text{III}}$  vaut 1. Le nombre de molécule d'eau doit être vérifié comme nous le verrons par la suite. Le modèle structural proposé correspond à la pyroaurite.

La rouille verte I formée en présence d'ions carbonate a été identifiée par P.P. Stampfl<sup>44</sup> en 1969 à l'intérieur de conduites d'eau de réseau urbain. On l'a toujours supposée isomorphe à la pyroaurite<sup>45, 46</sup> de formule chimique  $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . Selon Allmann<sup>47</sup>, ce composé, qui cristallise dans le système rhomboédrique de groupe spatial  $\bar{R}3m$  avec  $a = 0,3109 \text{ nm}$  et  $c = 2,3412 \text{ nm}$  dans la présentation hexagonale, présente une

<sup>37</sup> R. Derie et M. Ghodsi, Ind. Chim. Belg., 37, (1972), pp 731-740.

<sup>38</sup> J. Detournay, M. Ghodsi et R. Derie, Ind. Chim. Belg., 39, (1974), pp 695-701.

<sup>39</sup> A.A. Olowe, Ph. Bauer, J.M.R. Génin et J. Guézennec, NACE Corrosion., Vol. 45, n°3, (1989) pp 229-235.

<sup>40</sup> W. Feitknecht und G. Keller, Zeitschrift für anorganische Chemie, (1950).

<sup>41</sup> R. Allmann, Chimia, 24, (1970), pp 99-108.

<sup>42</sup> H.F.W. Taylor, Min. Mag., 39, (1973), pp 377-389.

<sup>43</sup> Ph. Refait and J.M.R. Génin, Corr. Sci., 34, (1993), pp 797-819.

<sup>44</sup> P.P. Stampfl, Corr. Sci., 9, (1969), pp 1185-1187.

<sup>45</sup> G. Brindley et D.L. Bish, Nature., 263, (1976), p 353.

<sup>46</sup> R.M. Taylor, Clay Min., 15, (1980), pp 369-382.

<sup>47</sup> R. Allmann, Acta Cryst., B24, (1968), pp 972-977.

structure alternée formée de couches d'hydroxyde  $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}$  chargées positivement et de couches de carbonate  $[\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  chargées négativement. Donc par analogie, la formule chimique de la rouille verte I carbonatée peut s'écrire de la manière suivante<sup>48, 49, 50</sup>  $\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}$ . Cependant Murad et Taylor propose une formule plus générale  $\text{Fe}^{\text{II}}_{(x)}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{(2x+4)}\text{CO}_3,(x-2)\text{H}_2\text{O}$ , avec  $x$  pouvant varier de 4 à 6. Plus récemment, Hansen<sup>51</sup> a proposé une formule précise,  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3,2\text{H}_2\text{O}$ , observant clairement l'existence d'une stœchiométrie bien définie. Les paramètres de maille de la rouille verte I carbonatée, légèrement différents de ceux de la pyroaurite, valent<sup>44</sup> : **a = 0,317 nm** et pour l'autre, **c = 2,28 nm**. Les derniers travaux effectués sur ce composé sont ceux de S.H. Drissi<sup>52, 53</sup> qui confirme la formule chimique  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{CO}_3,2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  et donne pour paramètres de la maille **a = 0,3175 nm** et **c = 2,255 nm**.

Avant de parler de façon plus détaillée de ce que nous avons fait sur les rouilles vertes sulfatée et sulfatée, nous allons nous intéresser aux trois études basées sur l'application d'une série d'expérimentations de même type que la nôtre. Elles concernent successivement le rôle des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en milieu aqueux.

- 
- <sup>48</sup> R.M. Taylor, *Clay Min.*, 17, (1982), pp 369-372.  
<sup>49</sup> E. Murad et R.M. Taylor, *Clay Min.*, 19, (1984), pp 77-83.  
<sup>50</sup> E. Murad et R.M. Taylor, *Ind. Appl. of Mössbauer Effect, Hyp. Int.*, (1986), pp 585-593.  
<sup>51</sup> H.C.B. Hansen, *Clay Min.*, 24, (1989), pp 663-669.  
<sup>52</sup> S.H. Drissi, Thèse, Nancy, (1995).  
<sup>53</sup> S.H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.M.R. Génin, *Corr. Sci.*, 37, (1995), pp 2025-2041.

### I-3 : Le milieu sulfaté.

Les travaux d'A.A. Olowe ont montré qu'il est possible d'établir une corrélation entre les processus d'oxydation et le rapport  $R = [\text{FeSO}_4]_{\text{init}} / [\text{NaOH}]_{\text{init}}$  qui définit les quantités de réactifs initialement présents. Cette corrélation a permis de mettre en exergue le rôle joué par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Les principaux résultats de ces travaux<sup>54, 55</sup> sont présentés dans ce qui suit.

#### I-3-1 : Importance du rapport $R = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-]$ :

L'hydroxyde ferreux est précipité à partir de mélanterite  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et de soude  $\text{NaOH}$ .

Le rapport  $R$  se définit comme suit :

$$R = [\text{FeSO}_4]_{\text{init}} / [\text{NaOH}]_{\text{init}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} / [\text{OH}^-]_{\text{init}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{init}} / [\text{OH}^-]_{\text{init}}$$

où  $[\text{X}]_{\text{init}}$  est la concentration initiale en  $\text{mol l}^{-1}$  du réactif  $\text{X}$ .

Si l'on fixe la température  $T$  du bain thermostaté et la concentration de soude initiale,  $R$  demeure le seul paramètre qui varie. Sa valeur gouverne alors le processus d'oxydation. Ainsi  $R$  détermine-t-il la nature des produits de départ, celle des produits intermédiaires, celle des produits finals, ainsi que les cinétiques de transformation.

#### I-3-2 : Influence de $R$ sur les produits de départ :

A.A. Olowe s'est placé dans le cas où la température vaut  $25\text{ }^\circ\text{C}$  et la concentration initiale en soude  $0,2\text{ mol l}^{-1}$ .

a) :  $R = 0,5$  :

Cette valeur de  $R$  correspond à la stœchiométrie de la réaction de précipitation initiale qui conduit à la formation de l'hydroxyde ferreux. On a :

<sup>54</sup> A.A. Olowe, D. Rézel et J.M.R. Génin, Hyp. Int., 46, (1989) pp 429-436.

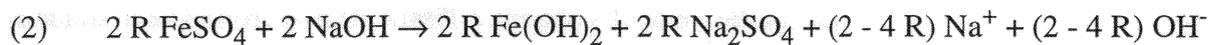
<sup>55</sup> A.A. Olowe et J.M.R. Génin, Hyp Int., 57, (1990), pp 2029-2036.



Les ions  $\text{Na}_{\text{aq}}^+$  n'ont strictement aucune influence sur le processus d'oxydation du précipité d'hydroxyde ferreux. La quantité d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  correspondante, nécessaire à la neutralité électrique de la solution, ne peut jouer qu'un rôle également très limité dans les mécanismes d'oxydation. Nous avons l'habitude d'écrire  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  au lieu de  $(\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Na}^+)$  pour symboliser cette situation.

b) :  $R < 0,5$  :

Nous nous trouvons en milieu basique, NaOH est ici en excès :



c) :  $0,5 < R < 0,625$  (5/8) :

Au delà de  $R > 0,5$  nous nous trouvons en milieu acide,  $\text{FeSO}_4$  est ici en excès :



d) :  $R \geq 0,625$  :

Aux rapports  $R$  les plus élevés, l'hydroxyde ferreux précipite conjointement à l'hydroxyde ferreux sulfaté  $[\text{4Fe(OH)}_2, \text{FeSO}_4, n\text{H}_2\text{O}]$  et à des sulfates basiques amorphes de formule variable  $(1 - \beta)\text{Fe(OH)}_2, \beta\text{FeSO}_4$  où  $\beta$  représente la fraction de  $\text{FeSO}_4$  incorporée à l'hydroxyde ( $0 < \beta < 1$ ).

### I-3-3 : Influence de $R$ sur les produits intermédiaires :

a) : Cas de la rouille verte II :

La manière dont A.A. Olowe a écrit la formule chimique de la rouille verte II  $[\text{4Fe(OH)}_2, \text{2FeOOH}, \text{FeSO}_4]$  laisserait supposer que les ions ferriques sont associés à un oxyhydroxyde et des ions ferreux au sulfate. Ce point de vue doit être remis en cause, et il est préférable d'écrire la formule suivante  $[\text{5Fe(OH)}_2, \text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4, \text{2H}_2\text{O}]$  où l'on voit que le rôle moteur de l'oxydation serait dû aux ions sulfate. Cette même formule peut s'exprimer en terme structural sous la forme  $[\text{Fe}^{\text{II}}_5\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{14}]^{2+}[\text{SO}_4, \text{2H}_2\text{O}]^{2-}$  qui rappelle la structure de la pyroaurite.

Dorénavant, nous allons considérer cette nouvelle formule qui nous paraît plus explicite que l'ancienne.

-  $R < 0,5$  :

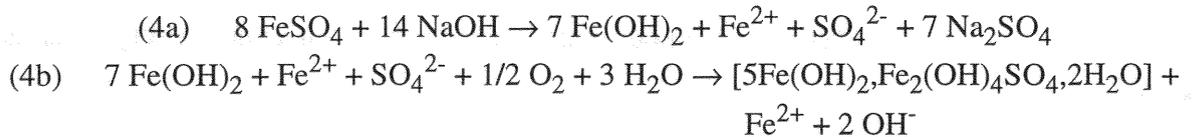
La rouille verte II ne peut pas s'obtenir et le milieu est basique; les ions sulfate sont en défaut.

-  $0,5 < R < 0,5714$  (4/7) :

La quantité de  $(\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$  est ici insuffisante pour transformer la totalité de l'hydroxyde ferreux initial en rouille verte II. A l'issue de la réaction de formation de la rouille verte subsiste une quantité d'hydroxyde ferreux qui dépend de la valeur de R.

-  $0,5714 < R < 0,5833$  (7/12) :

La rouille verte II s'obtient à l'issue d'un accroissement soudain du pH, qui correspond à un rejet d'ions  $\text{OH}^-$  en solution. A  $R = 4/7$ , les équations s'écrivent :

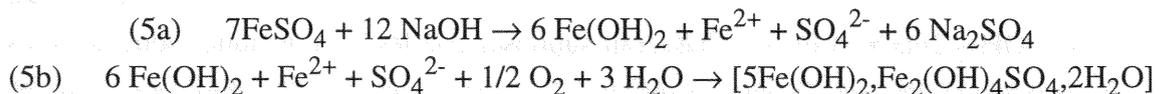


L'évolution du pH de la solution au cours de la réaction étant enregistrée, nous observons expérimentalement le rejet d'ions  $\text{OH}^-$ . Cette observation nous permet de déterminer la valeur  $R = 7/12$  caractéristique de la stœchiométrie de la formation de la rouille verte II. Cette valeur est en effet la plus faible à laquelle ne se produit pas un accroissement de pH. (Ce point sera revu dans un chapitre ultérieur).

Outre ces ions  $\text{OH}^-$ , la solution contient à l'issue de la formation de la rouille verte II des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en excès.

-  $R = 7/12$  :

A.A. Olowe a démontré que ce rapport correspond à la stœchiométrie de la réaction de formation de la rouille verte II. On a :



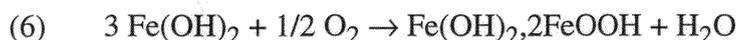
On notera ici que la méthode expérimentale, qui nous permet de déterminer la valeur de ce rapport R particulier, nous fournit un élément important des caractéristiques de la rouille verte formée. Les réactions (5a) et (5b) étant des réactions totales, la valeur de R nous donne le taux de sulfatation du composé. Que R vaille 7/12 signifie que la rouille verte II contient un ion  $\text{SO}_4^{2-}$  pour 7 atomes de fer.

-  $R > 0,5833$  :

La rouille verte II s'obtient à partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  comme précédemment, ou *in situ* à partir de l'hydroxyde ferreux sulfaté, dans une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  en excès.

b) : Cas de la magnétite hydratée :

La magnétite hydratée, de formule  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{FeOOH}$ , soit  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  précède la formation de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Elle est obtenue à partir de l'hydroxyde ferreux aux rapports R voisin de 0,5 ( $0,48 \leq R \leq 0,562$ ) selon la réaction :



L'existence de la magnétite hydratée n'est mise en évidence que par l'étude des points d'équilibre électrochimique expérimentaux. Rappelons en effet que les courbes  $E_h(t)$  et  $\text{pH}(t)$  obtenues présentent des points particuliers où les conditions de potentiel et de pH sont régies par l'équation qui exprime l'équilibre entre la phase produite et la phase consommée. Cette équation met en jeu les potentiels chimiques standards  $\mu_0$  des phases intéressées, et dépend donc de la nature de ces phases. Lorsque  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  se transforme en magnétite, on observe que la droite d'équilibre électrochimique expérimentale correspondante n'est pas la droite d'équilibre  $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ceci tendrait à confirmer l'existence d'un composé intermédiaire entre  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , déjà suggérée par divers auteurs.

c) : Cas de ( $\alpha'$ -FeOOH) :

La goëthite  $\alpha$ -FeOOH se forme à l'aide d'un processus de germination-croissance. Les germes sont notés  $\alpha'$ -FeOOH, mais répondent à une formule générale  $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  où  $n$  varie de 0 [FeOOH] à 1 [Fe(OH)<sub>3</sub>].

$\alpha'$ -FeOOH s'observe en tant que phase distincte de  $\alpha$ -FeOOH en différentes circonstances :

$\alpha'$ -FeOOH peut apparaître comme produit final de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux dans le cas de processus très rapides, lorsque par exemple l'hydroxyde est précipité à de très faibles concentrations. Elle peut aussi apparaître comme produit final de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux quand on travaille dans un domaine basique<sup>56</sup>. On identifie  $\alpha'$ -FeOOH par son spectre Mössbauer à température ambiante qui présente un doublet paramagnétique et qui s'apparente à celui de  $\delta$ -FeOOH.

<sup>56</sup> S.H. Drissi, Ph. Refait et J.M.R. Génin, Hyp. Int., 90, (1994), pp 395-400.

$\alpha'$ -FeOOH se manifeste aussi au travers des conditions d'équilibres électrochimiques. Ainsi, on n'observe jamais l'équilibre rouille verte II /  $\alpha$ -FeOOH, mais on observe un équilibre rouille verte II /  $\alpha'$ -FeOOH, et la valeur du potentiel chimique  $\mu_0$  de la phase FeOOH engagée dans ces équilibres vaut  $-464 \text{ kJ mol}^{-1}$  et celle-ci diffère de façon très significative de la valeur de  $-480 \text{ kJ mol}^{-1}$  du potentiel chimique de la goëthite.

$\alpha'$ -FeOOH se forme quelque soit la valeur de R.

d) : Autres composés intermédiaires :

L'existence de composés transitoires de formule  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  à  $R = 1/3$  et  $3\text{Fe}(\text{OH})_2, 2\text{Fe}(\text{OH})_3$  à  $R = 5/12$  a été évoquée.

### I-3-4 : Influence de R sur les produits finals :

Le tableau I-1 présente l'évolution de la composition du mélange final avec le rapport R. Les proportions des différentes phases présentes ont été déterminées à partir des spectres Mössbauer.

a) : Cas de la lépidocrocite :

Il est à présent bien connu que la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH est produite à l'issue de l'oxydation des rouilles vertes<sup>57</sup>. Comme nous avons vu plus haut que l'hydroxyde ferreux de départ n'est intégralement transformé en rouille verte II qu'à partir de  $R = 0,5714$ , il n'est pas étonnant d'observer que  $\gamma$ -FeOOH ne s'obtient qu'à des rapports R supérieurs à cette valeur. La réaction d'oxydation s'écrit :



On remarque néanmoins que :

La lépidocrocite n'apparaît pas pour  $R = 0,5714$  ni pour  $R = 0,58$ , c'est à dire dans le domaine où la rouille verte II s'obtient dans une solution contenant un excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  (équations (4a) et (4b)).

La proportion de lépidocrocite dans le produit final est maximale pour  $R = 0,5833$  et décroît régulièrement lorsque R augmente, c'est à dire au fur et à mesure que la quantité de sulfate ferreux en excès dans la solution augmente.

<sup>57</sup> A.A. Olowe and J.M.R. Génin, Corr. Sci., 32, (1991), pp 965-984.

b) : Cas de la magnétite :

La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  n'est obtenue que pour R compris entre 0,48 et 0,5625 c'est-à-dire sur un domaine étroit autour de  $R = 0,5$ , rapport qui correspond à la stœchiométrie de la réaction de précipitation de l'hydroxyde ferreux (équation (1)).  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apparaît donc principalement lorsque l'hydroxyde est formé seul, dans une solution ne contenant ni d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , ni d'ions  $\text{OH}^-$ , ni d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  en excès par rapport à la stœchiométrie.

c) : Cas de la goëthite :

La goëthite, à la différence des autres produits finals, s'obtient pour toute les valeurs de R. On remarque que sa formation est favorisée chaque fois que la solution contient un excès de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{OH}^-$ , conformément à ce qui a été observé par ailleurs<sup>58, 59, 60, 61</sup> :

Pour  $R < 0,48$  et  $0,5625 < R < 0,5833$ , la goëthite s'obtient seule. Le premier cas correspond à l'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  dans une solution fortement basique (équation (2)), le second cas correspond à l'oxydation de la rouille verte II dans une solution contenant un excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{OH}^-$  (équation (4a) et (4b)).

Pour  $R > 0,5833$ , la goëthite se forme au détriment de la lépidocrocite à mesure qu'on augmente l'excès de sulfate ferreux dissout, c'est à dire la concentration d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution.

<sup>58</sup> J. Detournay, L. De Miranda, R. Derie et M. Ghodsi, *Corr. Sci.*, 15, (1975), pp 295-306.

<sup>59</sup> P. Schindler, W. Michaelis et W. Feitnecht, *Helv. Chim. Acta.*, 46, (1963), pp 444-449.

<sup>60</sup> G.W. Van Osterhout, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, (1967), pp 1235-1238.

<sup>61</sup> M. François et J.P. Martiny, Institut de Chim. Ind, ULB, Rapport interne, (1972).

**Tableau I-1 : Composition du produit final de l'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en milieu aqueux sulfaté à différents rapports R. (Référence : A.A. Olowe)<sup>57</sup>**

R	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (%)	$\alpha$ -FeOOH (%)	$\alpha'$ -FeOOH (%)	$\gamma$ -FeOOH (%)
0,2		89,3	10,7	
0,25		80,8	19,2	
0,3		82,5	17,5	
0,333		79,6	20,4	
0,37		81,7	18,3	
0,4		76,1	23,9	
0,44		80,3	19,7	
0,48	73,8	17,9	8,3	
0,5	89,7	7,2	3,1	
0,52	84,0	12,1	3,9	
0,56	61,5	33,5	5,0	
0,5625	34,3	60,2	5,5	
0,565		93,4	6,6	
0,569		93,2	6,8	
0,5714		92,6	7,4	
0,58		93,7	6,3	
0,5833		25,1		74,9
0,6		44,7		55,3
0,7		49,8		50,2
1,0		68,4		31,6
3,0		92,3		7,7

On remarque que la goëthite apparaît conjointement avec à une faible quantité de  $\alpha'$ -FeOOH.

## I-4 : Le milieu chloruré.

L'influence des ions chlorure sur l'oxydation de l'hydroxyde ferreux a fait l'objet de deux thèses récentes<sup>7, 9</sup>. Les résultats de ces travaux ont été complémentaires. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'étude la plus récente faite par Ph. Refait. De la même façon que A.A. Olowe, il a mis en évidence la corrélation entre le rapport  $R' = [\text{Cl}^-]_{\text{init}} / [\text{OH}^-]_{\text{init}} = 2 R$  et les mécanismes d'oxydation.

Pour uniformiser les deux études (milieu sulfaté et milieu chloruré), on parlera plutôt du rapport  $R$  qui remplacera le rapport  $R'$  dans ce qui suit.

### I-4-1 : Importance du rapport $R = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-]$ :

L'hydroxyde ferreux est précipité à partir du chlorure ferreux tétrahydraté,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et de la soude  $\text{NaOH}$ . Le rapport  $R$  qui définit les proportions initiales des réactifs est le suivant :

$$R = [\text{Cl}^-]_{\text{init}} / 2 [\text{OH}^-]_{\text{init}} = [\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_{\text{init}} / [\text{NaOH}]_{\text{init}}$$

où  $[\text{X}]_{\text{init}}$  est la concentration initiale en  $\text{mol l}^{-1}$  du réactif  $\text{X}$ .

La température du bain thermostaté étant fixée ainsi que la concentration en soude initiale, le rapport  $R$  est le seul paramètre qui gouverne alors le processus d'oxydation.

La concentration initiale en soude  $\text{NaOH}$  est de  $0,4 \text{ mol l}^{-1}$ .

En l'absence d'hydroxyde chloruré, la précipitation initiale s'écrit :



### I-4-2 : Le produit intermédiaire :

Le tableau I-2 regroupe les résultats d'identification du composé intermédiaire (Rouille verte I) par diffraction des rayons X. L'analyse a été faite pour deux échantillons correspondant respectivement aux rapports  $R = 0,58$  et  $R = 0,8$ .

**Tableau I-2 : Indexation des pics de diffraction du produit intermédiaire.**

(Référence : Ph. Refait)

hkl <sup>(+)</sup>	R = 0,58		R = 0,8		ASTM 13-88 <sup>13</sup>	
	d <sub>hkl</sub> (nm)	I / I <sub>1</sub>	d <sub>hkl</sub> (nm)	I / I <sub>1</sub>	d <sub>hkl</sub> (nm)	I / I <sub>1</sub>
0003	0,8042	100	0,8004	100	0,8020	100
0006	0,4021	80	0,3994	90	0,4010	80
10 $\bar{1}$ 2	0,2712	15	0,2701	18	0,2701	40
10 $\bar{1}$ 5	0,2402	10	0,2400	12	0,2408	40
10 $\bar{1}$ 8	0,2042	10	0,2030	9	0,2037	20
10 $\bar{1}$ ,10					0,1805	10
10 $\bar{1}$ ,11					0,1716	10
11 $\bar{2}$ 0	0,1602	5	0,1603	9	0,1598	30
11 $\bar{2}$ 3	0,1574	5	0,1570	9	0,1567	30

(+) : Indexation donnée par Bernal et *coll.*<sup>14</sup>. La maille est hexagonale et ses paramètres sont **a = 0,3198 nm** et **c = 2,410 nm**.

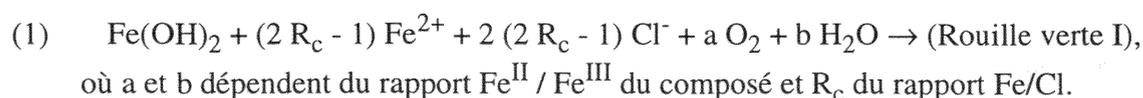
d<sub>hkl</sub> : distance inter-réticulaire du plan (hkl).

Si les distances interréticulaires observées correspondent de façon manifeste à celles de la rouille verte I, il n'en va pas de même pour les intensités diffractées. Les deux premières, correspondant aux plans (00m), apparaissent 3 à 4 fois plus intenses que prévu. Il est vraisemblable que l'orientation des cristallites n'est pas aléatoire et favorise la diffraction d'une famille de plans, ici les plans perpendiculaires à l'axe c du réseau hexagonal. En outre, pendant l'élaboration du diagramme de diffraction des rayons X, l'échantillon s'oxyde, et en allant vers les grands angles, les pics de diffraction s'atténuent.

On en conclut néanmoins que les produits intermédiaires pour R = 0,58 et R = 0,8 sont identiques au composé dénommé rouille verte I. Le produit intermédiaire demeure le même, la rouille verte I, quelque soit la valeur de R.

#### I-4-3 : Formule chimique de la rouille verte I chlorurée :

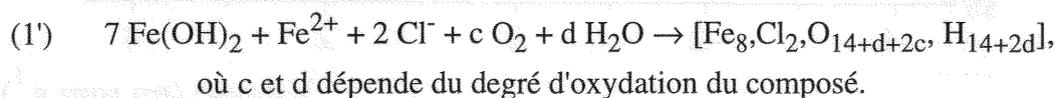
Il existe un rapport R caractéristique de la stœchiométrie de la réaction de formation de la rouille verte I chlorurée. A ce rapport, que nous notons R<sub>c</sub>, la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Le rapport  $R_c$  est en outre le rapport le plus favorable à la formation de la lépidocrocite puisque, conformément à l'équation (1), aucune espèce n'est présente en solution pour perturber la transformation de la rouille verte.  $R_c$  appartient donc à l'intervalle  $]0,555 ; 0,875[$ , où la lépidocrocite est obtenue seule. Sur certaines courbes  $\text{pH}(t)$ , qui ne sont pas présentées ici, il apparaît un accroissement de  $\text{pH}$  qui est lié à un rejet d'ions  $\text{OH}^-$  en excès dans la solution. La valeur de  $R$  pour laquelle ce phénomène disparaît, est  $R = 0,57$ ; ainsi :

$$R_c \approx 0,57.$$

On peut admettre que  $R_c$  vaut exactement  $4/7$  soit  $0,5714$ , cette valeur conduit en effet à une formule chimique particulière, si l'on écrit de nouveau l'équation (1) pour la valeur  $R_c = 4/7$  :

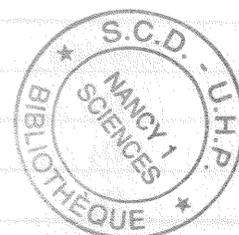


Avec la connaissance de  $R_c$  on a accès au taux de chlore du composé, qui est ici :  $\text{Fe} : \text{Cl} = 4 : 1$ .

L'étude par spectrométrie Mössbauer menée par Ph. Refait<sup>9</sup> concerne un échantillon de rouille verte I chlorurée obtenue à  $R_c = 4/7$  (à  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $[\text{NaOH}] = 0,4 \text{ mol l}^{-1}$ ).

La figure I-1 présente le spectre établi à  $78 \text{ K}$ .

$\delta$ (mmol Fe)	$\delta$ (mmol Fe)	$\delta$ (mmol Fe)	$\delta$ (mmol Fe)
0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00



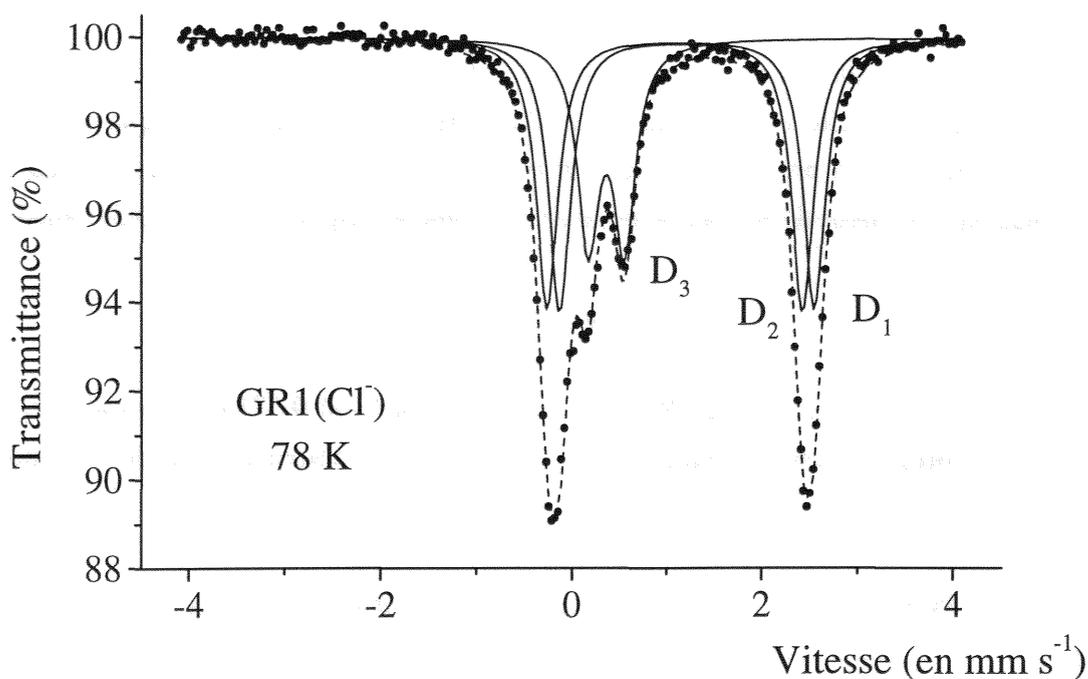


Figure I-1 : Spectre Mössbauer à 78 K de la rouille verte I chlorurée.  
(Référence : Ph. Refait)

Les rouilles vertes étant des composés ferreux-ferriques, le tableau I-3 présente les résultats du dépouillement du spectre qui permettent de différencier fer divalent et fer trivalent. Ainsi, pouvons nous connaître le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$ .

Tableau I-3 : Paramètres hyperfins du spectre Mössbauer à 78 K de la rouille verte I chlorurée. (Référence : Ph. Refait)

Doublets	%	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_{\text{O}}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )
D <sub>1</sub>	50	1,26	2,88
D <sub>2</sub>	25	1,25	2,60
D <sub>3</sub>	25	0,47	0,41

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Attardons-nous, pour l'instant, uniquement sur le rapport ferreux-ferrique.

Les doublets D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> représentent l'espèce ferreuse.

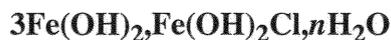
Le doublet D<sub>3</sub> représente l'espèce ferrique.

D'après les pourcentages donnés dans le tableau I-3, on peut dire que la rouille verte I chlorurée comprend un atome de fer (III) pour trois atomes de fer (II). Ainsi:

$$[\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}}] : \text{Fe}^{\text{III}} = 4 : 1 = [\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}}] : \text{Cl}, \text{ et donc :}$$

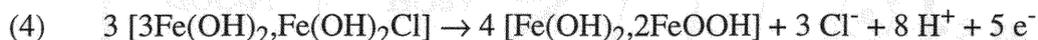
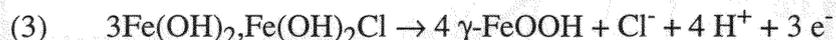
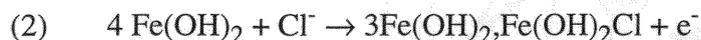
$$\text{Fe}^{\text{III}} : \text{Cl} = 1 : 1.$$

Avec toutes ces données, on a à présent connaissance de sa formule chimique, qui peut s'écrire ainsi :



et qui correspond à un degré d'oxydation moyen des atomes de fer de + 2,25.

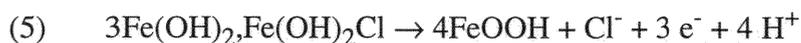
Connaissant la formule chimique de la rouille verte I qui sera dorénavant donnée sous la forme de  $3\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  ( $n$ , nombre de molécules d'eau, n'affecte pas le traitement thermodynamique et sera négligé par la suite), et la nature des phases en équilibre, on a calculé la valeur du potentiel chimique standard de cette rouille verte à partir des équation suivantes :



Les trois calculs de potentiel chimique standard de la rouille verte I chlorurée  $\mu_0 \{ \text{RV1}(\text{Cl}^-) \}$  effectués donnent des résultats cohérents, et l'on obtient :

$$\mu_0 [3\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}] = - 2 130 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Cette valeur a permis de déterminer le potentiel chimique standard du composé  $\alpha'$ -FeOOH. A partir de l'équilibre électrochimique suivant :



On obtient :

$$\mu_0 [\alpha'\text{-FeOOH}] = - 463 \pm 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Le potentiel chimique standard de la rouille verte I chlorurée étant connu, il est possible de construire les diagrammes de Pourbaix du fer, spécifiques au milieu aqueux chloruré. Nous n'avons présenté que le diagramme lié aux processus de transformation suivant : (les équations des équilibres se trouvent en annexe)

Fe → Rouille verte I chlorurée →  $\gamma$ -FeOOH

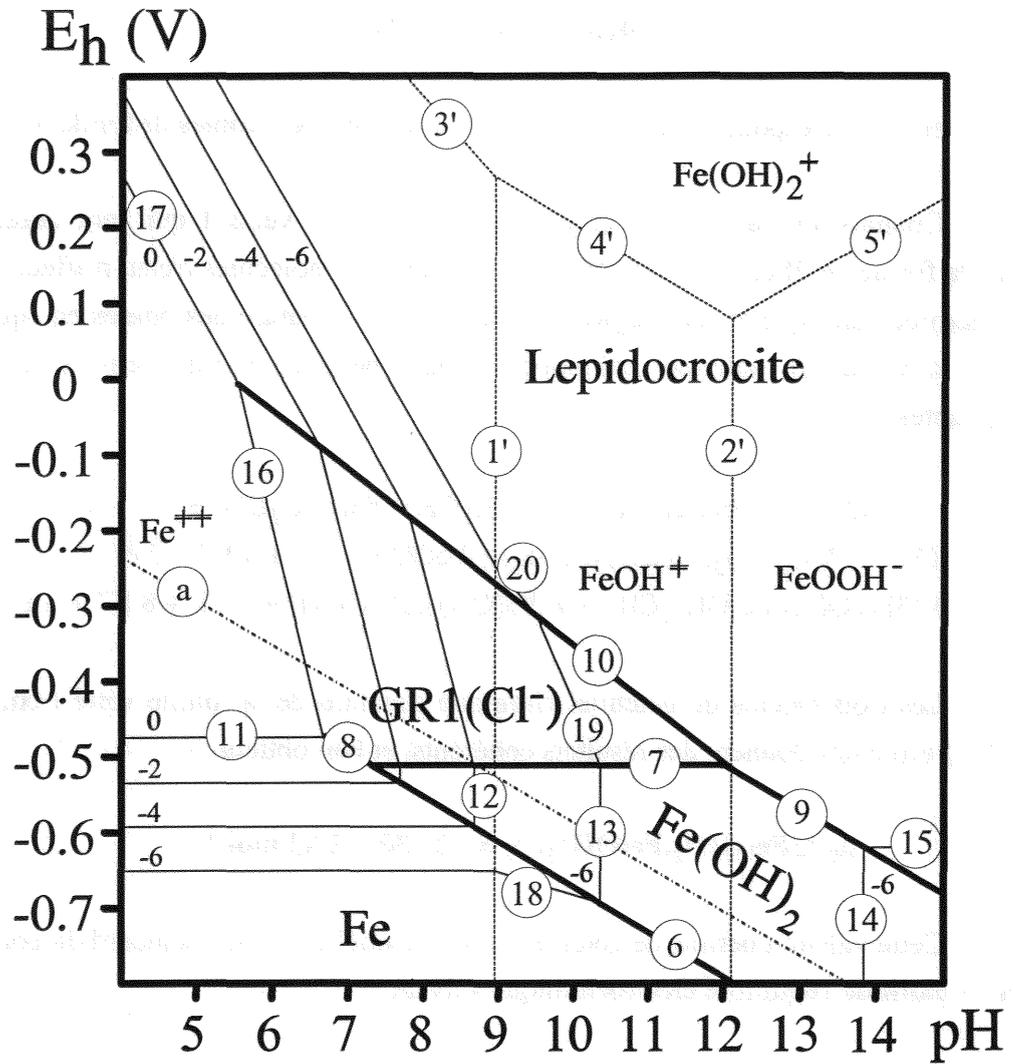


Figure I-2 : Diagramme d'équilibre  $E_h$ (pH) à 25 °C du système Fe-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>-( $\gamma$ -FeOOH)  
Diagramme tracé pour une activité des ions Cl<sup>-</sup> de 0,1<sup>62</sup>.

<sup>62</sup> J.M.R. Génin, Ph Refait, L. Simon and S.H. Drissi, *Hyperfines Interactions*, 111, (1998), pp 313-317.

## I-5 : Le milieu carbonaté.

L'influence des ions carbonate sur l'oxydation de l'hydroxyde ferreux a fait l'objet d'une thèse récente. On va donc s'intéresser aux travaux faits lors de cette étude par S.H. Drissi<sup>10</sup> qui a bien cerné les conditions optimales de travail. De la même façon que A.A. Olowe, il a mis en évidence la corrélation entre le rapport  $R = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} / [\text{OH}^-]_{\text{init}}$  et les mécanismes d'oxydation.

### I-5-1 : Importance du rapport $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ :

L'hydroxyde ferreux est ici précipité à partir de la mélantérite,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et de soude NaOH. Le rapport R qui définit les proportions initiales des réactifs est le suivant :

$$R = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} / [\text{OH}^-]_{\text{init}} = [\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]_{\text{init}} / [\text{NaOH}]_{\text{init}}$$

où  $[\text{X}]_{\text{init}}$  est la concentration en  $\text{mol l}^{-1}$  du réactif X.

La température du bain thermostaté étant fixée ainsi que la concentration en soude initiale, le rapport R est le seul paramètre qui gouverne alors le processus d'oxydation.

La concentration initiale en soude NaOH est de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ .

Les ions carbonate sont fournis par addition d'une solution de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sa concentration étant maintenue fixe à  $0,18 \text{ mol l}^{-1}$ . Cette concentration place la solution dans un domaine basique de pH voisinant 11, favorisant ainsi la formation de l'espèce  $\text{CO}_3^{2-}$  au détriment des deux autres espèces,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . L'introduction de la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est faite immédiatement après la précipitation de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

### I-5-2 : Le produit intermédiaire :

Le tableau I-4 regroupe les résultats d'identification du composé intermédiaire (rouille verte I) par diffraction des rayons X. L'analyse a été faite pour un échantillon correspondant au rapport  $R = 0,60$ .

**Tableau I-4 : Indexation des pics de diffraction du produit intermédiaire.**

(Référence : S.H. Drissi)

R = 0,60			Taylor <sup>63</sup>		
$d_{hkl}$ (nm)	I / I <sub>1</sub>	$d_{calc}^{(+)}$ (nm)	hkl	$d_{hkl}$ (en nm)	I / I <sub>1</sub>
0,7510	100	0,7483	003	0,7554	VSS
0,3736	50	0,3742	006	0,3736	S
0,2730	2	0,272	101		
0,2652	25	0,2659	012	0,2647	VS
				0,2536 <sup>(δ)</sup>	VVW
0,2457	2	0,2460	104	0,2441	VW
0,2333	25	0,2337	015	0,2332	S
				0,2203 <sup>(δ)</sup>	VW
0,2085	2	0,2082	107	0,2085	VW
0,1961	22	0,1959	018	0,1953	S
0,1880	2	0,187	00, <u>12</u>		
0,1736	8	0,1736	10, <u>10</u>	0,1739	W
0,1637	5	0,1636	01, <u>11</u>	0,1631	W
0,1579	10	0,1580	110	0,1575	WM
0,1547	13	0,1546	113	0,1542	WM
0,1459	7	0,1456/0,146	116/10, <u>13</u>	0,1453	W

(+) : Distances interréticulaires calculées pour une maille hexagonale avec les paramètres suivant : **a = 0,316 nm** et **c = 2,245 nm**.

(δ) : Ces pics peuvent être attribués à δ-FeOOH. Ils sont aussi observés sur le spectre à R = 0,6, accompagnés d'autres pics du même composé.

Nous remarquons que les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  observées correspondent de façon manifeste à celle de la rouille verte I carbonatée, cette rouille verte supposée isomorphe à la pyroaurite  $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ , et qui selon Allmann<sup>64</sup>, cristallise dans le système rhomboédrique de groupe spatial  $R\bar{3}m$  avec **a = 0,3109 nm** et **c = 2,3412 nm** dans la représentation en maille hexagonale. Pour notre modèle, on trouve que les distances  $d_{hkl}$  observées et celles calculées sont identiques. Ceci montre bien que le composé intermédiaire ainsi analysé n'est autre que la rouille verte I carbonatée.

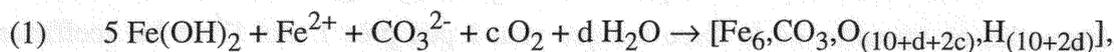
<sup>63</sup> R.M. Garrels et C.L. Christ, "Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses", Gauthier-Villars, paris, (1967).

<sup>64</sup> R. Allmann, Acta Cryst., B24, (1968), pp 972-977.

### I-5-3 : La formule chimique de la rouille verte I carbonatée :

Comme pour les rouilles vertes sulfatée et chlorurée on détermine le rapport caractéristique  $R_c$ , ici voisin de 0,60.

Nous pouvons admettre que  $R_c$  vaut exactement 0,60. Cette valeur conduit en effet à une formule chimique particulière. Si l'on écrit l'équation de formation de la rouille verte pour  $R_c = 0,60$ , on obtient :



où  $c$  et  $d$  dépendent du degré d'oxydation du composé.

L'étude par spectrométrie Mössbauer montre que le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  de la rouille verte I carbonatée vaut 2/1. Autrement dit :

$$\begin{aligned} (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) : \text{Fe}^{3+} &= 3 : 1 \text{ et comme} \\ (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) : \text{CO}_3^{2-} &= 6 : 1 \text{ d'après la formule chimique} \\ \text{on a } \text{Fe}^{3+} : \text{CO}_3^{2-} &= 2 : 1. \end{aligned}$$

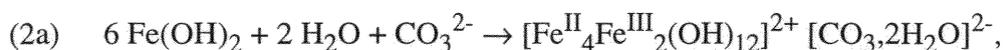
Ceci confirme ce qui a été mis en évidence par Ph. Refait<sup>9</sup> concernant la propriété suivante : dans les rouilles vertes il y a présence d'autant d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  que de charges négatives portées par les anions étrangers ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc...). Ainsi, en milieu carbonaté, la rouille verte I contient deux ions ferriques.

Ainsi quelque soit la structure cristallographique de la rouille verte I carbonatée, nous avons à présent connaissance de sa formule chimique, qui peut s'écrire :



Avec  $n$  voisin de 2 (Référence : S.H. Drissi et *coll.*)

Connaissant la formule chimique de la rouille verte I, on a calculé la valeur du potentiel chimique standard de cette rouille à partir des équations suivantes :



et les conditions d'équilibre sont décrites par :

$$(2b) \quad E_h = E_0 - (0,0591 / 2) \log[a(\text{CO}_3^{2-})],$$

où  $a(\text{CO}_3^{2-})$  est l'activité des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $E_0$  est le potentiel standard de la réaction donné par (si les potentiels chimiques sont exprimés en  $\text{cal mol}^{-1}$ ) :

$$(2c) \quad E_0 = [\mu_0\{\text{RV1}(\text{CO}_3^{2-})\} - \mu_0(\text{CO}_3^{2-}) - 2 \mu_0(\text{H}_2\text{O}) - 6 \mu_0\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}] / (2 \times 23060)$$

L'activité  $a(\text{CO}_3^{2-})$  s'estime à partir de la concentration initiale des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Si on tient compte de l'équilibre  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{pK} = 10,34$ ) et des conditions dans lesquelles on travaille, où la force ionique vaut à peu près  $1 \text{ mol l}^{-1}$  et les coefficients d'activité de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  correspondant sont respectivement :  $\gamma = 0,7$  et  $\gamma = 0,2^{14}$ , alors  $a(\text{CO}_3^{2-})$  est donnée par :

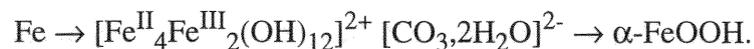
$$a(\text{CO}_3^{2-}) = 0,2 \{0,18 / [10^{(10,34 - \log(0,7/0,2) - \text{pH})} + 1]\}.$$

On obtient donc la valeur moyenne suivante :

$$\mu_0\{\text{RV1}(\text{CO}_3^{2-})\} = - 4 040 \pm 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

et pour le composé anhydre  $\mu_0 = - 3 565 \pm 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Le potentiel chimique standard de la rouille verte I carbonatée étant connu, il est possible de construire les diagrammes de Pourbaix du fer spécifiques au milieu aqueux carbonaté. On n'a présenté que le diagramme lié au processus de transformation suivant :



Nous allons nous contenter de présenter le diagramme de la figure I-3 de la page suivante (le détail des équilibres est donné en annexe).

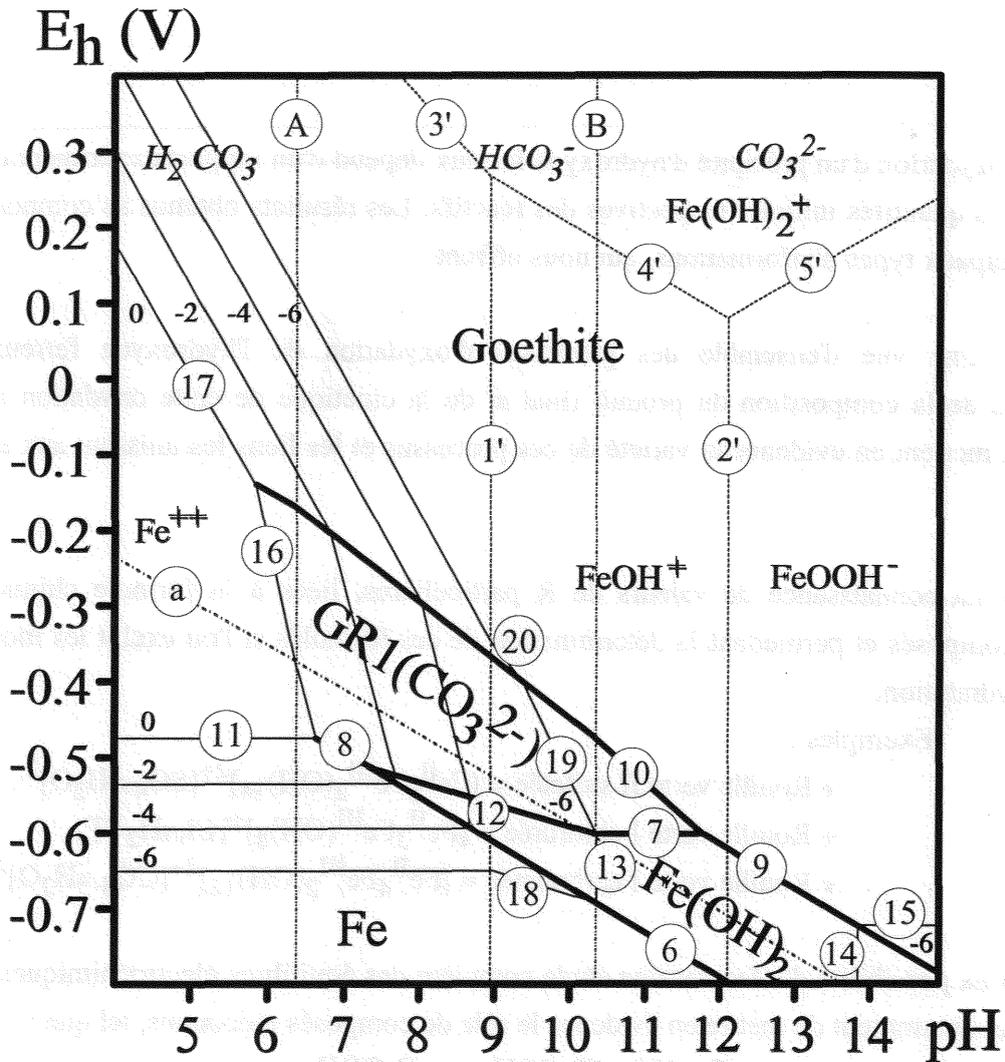


Figure I-3 : Diagramme d'équilibre  $E_h$ (pH) à 25 °C du système  $Fe-H_2O-(CO_3^{2-}, HCO_3^- \text{ et } H_2CO_3)-(\alpha-FeOOH)$ .

Diagramme tracé pour une activité en espèces carbonate de 0,1<sup>65</sup>.

<sup>65</sup> J.M.R. Génin, Ph. Refait, A.A. Olowe, M. Abdelmoula, I. Fall and S.H. Drissi, Hyp. Int., 112, (1998), pp 47-50.

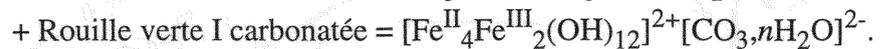
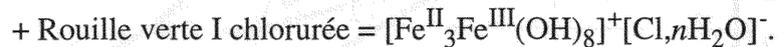
## I-6 : Conclusion.

L'oxydation d'un précipité d'hydroxyde ferreux dépend d'un rapport expérimental R qui exprime les quantités initiales respectives des réactifs. Les résultats obtenus se composent de trois principaux types d'informations, qui nous offrent :

1) Une vue d'ensemble des processus d'oxydation de l'hydroxyde ferreux. Les évolutions de la composition du produit final et de la cinétique de cette oxydation avec le rapport R mettent en évidence la variété de ces processus et les liens les unissant aux espèces présentes.

2) La connaissance de valeurs de R particulières, liées à la formule chimique de certains composés et permettant la détermination de ces formules si l'on exclut les molécules d'eau d'hydratation.

Exemples :



3) La possibilité d'effectuer une étude complète des équilibres électrochimiques, étude qui permet notamment de mettre en évidence le rôle de composés méconnus, tel que :



Cette étude permet aussi de connaître certaines valeurs, comme par exemple celle du potentiel chimique standard d'une rouille verte, indispensable pour tracer le diagramme de Pourbaix.

4) La connaissance parfaite des conditions d'existence des différentes rouilles permet d'élargir le domaine de recherche, comme par exemple, l'influence des éléments couramment alliés au fer (Chrome, Nickel, Molybdène, etc...) sur l'oxydation d'un acier, ou encore l'étude de l'influence combinée des ions chlorure et sulfate sur les processus d'oxydation de l'hydroxyde ferreux, qui représente un pas de plus vers l'étude des phénomènes d'oxydation réels.

La qualité des résultats est cependant tributaire de l'influence de facteurs autres que le rapport R. Les effets de la température T de la solution et de la concentration initiale en soude,

n'ont pas été présentés ici car il ne sont pas abordés dans ces thèses. Mais ils peuvent parfois masquer les effets du rapport R. Par exemple, à température trop élevée, l'eau s'appauvrit en oxygène dissout, ce qui favorise la formation de la magnétite qui devient le principal produit de l'oxydation. A faible température, c'est au contraire la formation de la lépidocrocite qui se trouve favorisée.

Il convient donc de se placer dans des conditions adéquates de température et de concentration. Dans le cas des sulfates comme dans celui des chlorures et des carbonates, la température choisie est de 25 °C. En ce qui concerne les concentrations en soude, il s'est avéré que les concentrations 0,2 M pour les sulfates, 0,4 M pour les chlorures et 0,3 M pour les carbonates laissent paraître l'ensemble des effets du rapport R sur les mécanismes de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux. C'est pourquoi nous avons présenté les résultats correspondant à ces conditions.



# CHAPITRE II



## II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### II-1 : Etude électrochimique des réactions d'oxydation.

L'objectif de l'expérience est de former de l'hydroxyde ferreux (ou éventuellement un autre hydroxyde) et de simuler ses transformations dans divers milieux aqueux. L'hydroxyde est précipité à partir d'une solution de sel ferreux FeX. Il peut néanmoins apparaître quelques problèmes :

- La solubilité du sel ferreux (exemple de  $\text{FeCO}_3$ ).
- L'existence du sel ferreux (exemple de  $\text{FeSO}_3$ ).

S.H. Drissi<sup>1</sup> est parvenu à les résoudre pour préparer la rouille verte I carbonatée. Il procédait de façon indirecte, c'est-à-dire qu'il précipitait l'hydroxyde ferreux à partir d'un sel ferreux existant et facilement soluble. Puis des ions carbonate étaient introduits en solution, immédiatement après la précipitation de l'hydroxyde ferreux, grâce à du carbonate de sodium.

Nous utiliserons donc cette méthode de précipitation de l'hydroxyde ferreux, dans un milieu très concentré de l'anion à étudier.

Pour éviter toute confusion entre les différentes rouilles vertes pouvant se former, il convient de choisir judicieusement le sel ferreux.

- Si nous désirons étudier un anion de forme "plane", étant susceptible de former une rouille verte I, il convient d'utiliser la mélantérite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) utilisée par A.A. Olowe<sup>2</sup>, lors de son étude de la rouille verte II sulfatée. Ce choix est justifié par le fait qu'une rouille verte I et une rouille verte II ont des diagrammes de diffraction des rayons X complètement différents, donc facilement discernables.

<sup>1</sup> S.H. Drissi, Thèse, Nancy, (1995).

<sup>2</sup> A.A. Olowe, Thèse, Nancy, (1988).

- Si nous désirons étudier un anion de forme "tridimensionnelle", susceptible de former une rouille verte II, il convient alors d'utiliser le chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) utilisé par Ph. Refait<sup>3</sup> lors de son étude de la rouille verte I chlorurée.

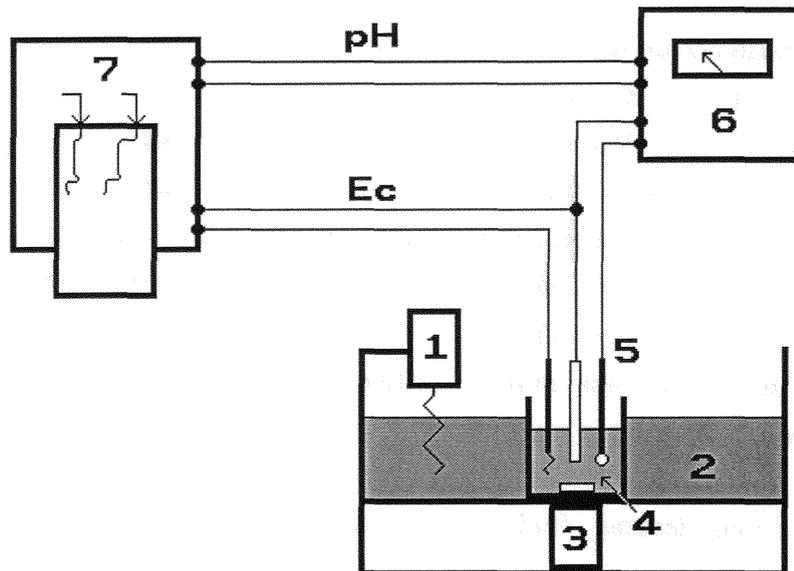
Une fois le choix des différents constituants effectué, le mélange est agité énergiquement pour faciliter la précipitation et assurer une oxydation homogène du précipité.

Le pH et le potentiel d'électrode  $E_c$  sont mesurés directement dans la suspension au moyen de trois électrodes :

- Electrode à filament de platine, pour mesurer le potentiel.
  - Electrode de verre pour mesurer le pH.
  - Electrode saturée au calomel, servant à la fois de référence pour  $E_c$  et pour le pH.
- pH.

Les électrodes sont reliées à un enregistreur, et à une table traçante permettant de suivre l'évolution du potentiel d'électrode  $E_c$  et du pH de la solution au cours du temps. Enfin, le béccher contenant les réactifs est plongé dans un bain thermostaté garantissant à la solution une température constante choisie par l'expérimentateur (en général  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure II-1 suivante :



- |                      |                |                          |
|----------------------|----------------|--------------------------|
| 1- Thermostat.       | 2- Bain.       | 3- Agitateur magnétique. |
| 4- Solution étudiée. | 5- Electrodes. | 6- pH-mètre.             |
|                      |                | 7- Enregistreur.         |

**Figure II-1 : Dispositif expérimental.**

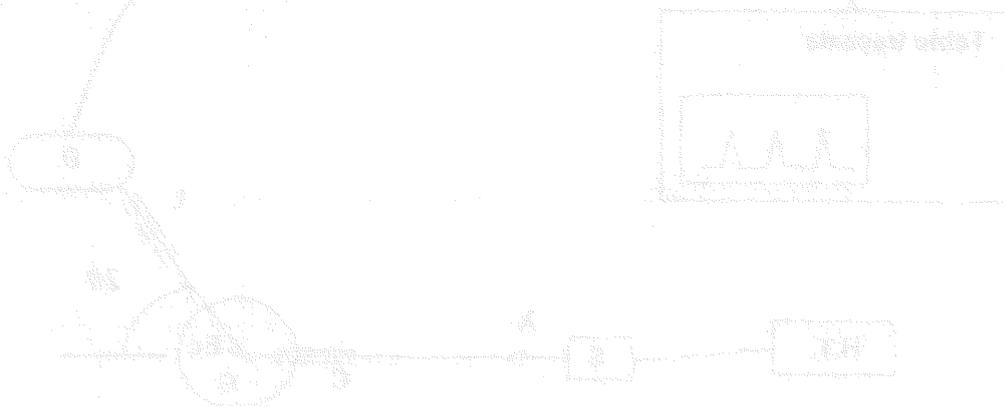
<sup>3</sup> Ph. Refait, Thèse, Nancy, (1991).

Après avoir fixé la température, si l'on fixe la concentration initiale en soude NaOH à une valeur  $c$  définie par les conditions de travail et la concentration initiale de l'anion à étudier, il ne demeure plus qu'un seul paramètre, la concentration  $c'$  en sel ferreux. On peut alors l'exprimer par l'intermédiaire du rapport  $R = c'/c$  des quantités initiales des réactifs. C'est l'influence de ce paramètre sur la transformation de l'hydroxyde formé qui est étudiée : pour chaque valeur de  $R$  choisie, sont obtenues une courbe  $E_c(t)$  et une courbe  $\text{pH}(t)$ , caractéristiques de la réaction d'oxydation et de ses différentes étapes. On a ainsi la connaissance :

- Des potentiels électrochimiques et des pH à l'équilibre entre deux phases.
- De la cinétique des réactions.
- De l'intervalle de temps souvent étroit où un composé se trouve être la seule phase solide présente en solution.

En conclusion, nous remarquons que lors de l'oxydation ménagée des réactifs, un paramètre, le flux d'oxygène parvenant à la solution, échappe à notre contrôle. Néanmoins, pour limiter les variations d'une expérience à l'autre, les précautions suivantes ont été prises :

- La vitesse de rotation de l'agitateur magnétique a été choisie une fois pour toutes avant la première expérience et gardée constante par la suite.
- Les expériences d'une même série ont été effectuées dans le laps de temps le plus court possible, c'est-à-dire dans les mêmes conditions atmosphériques (même saison, même temps, même température extérieure).



## II-2 : Analyse par diffraction des rayons X.

Dans la méthode des poudres (méthode de Debye-Scherrer), qui présente le moyen le plus couramment utilisé pour déterminer la nature du ou des composés obtenus, le faisceau est monochromatique et l'échantillon polycristallin (poudre). Cette méthode est pratique car elle ne nécessite ni la réalisation de monocristaux ni une orientation préalable de l'échantillon.

Les rayons diffractés sont distribués sur des cônes, dont le sommet commun est le centre de l'échantillon, et dont l'axe commun coïncide avec le faisceau incident.

Un cône d'angle au sommet  $2\theta$  reçoit les rayons diffractés par les plans de distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , avec  $d_{hkl}$ ,  $\theta$ ,  $\lambda$ , vérifiant la loi de Bragg :  $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$ .

On utilise pour cette méthode un diffractomètre dont le schéma du montage expérimental est le suivant :

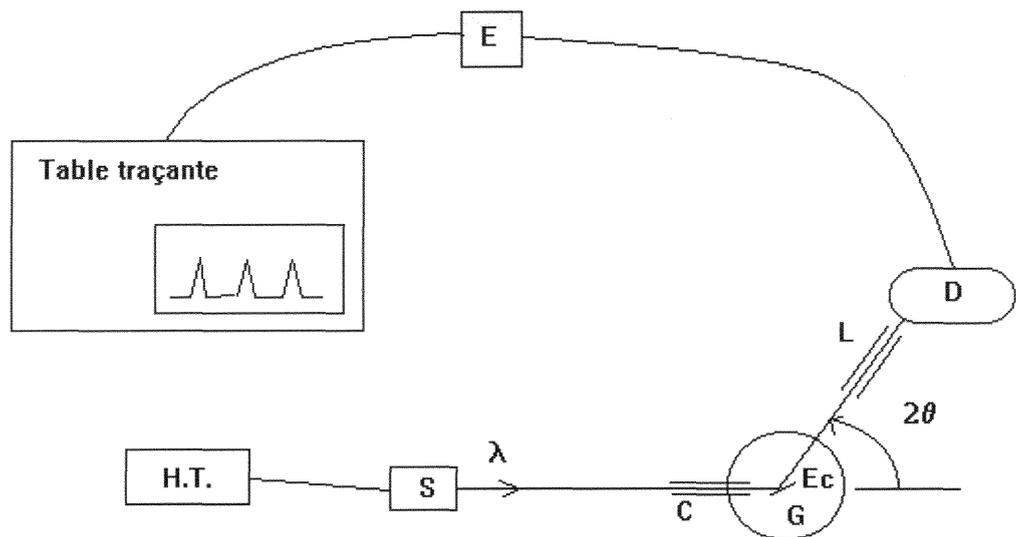


Figure II-2 : Dispositif expérimental.

Un générateur maintient la haute tension au tube et permet le chauffage du filament en tungstène (cathode). Ce dernier par effet thermoélectronique, émet des électrons qui sont ensuite accélérés par la haute tension appliquée entre la cathode et l'anode pour venir bombarder une cible S en cobalt (anode) qui émet les rayons X à la radiation  $K_{\alpha}$  du cobalt ( $\lambda = 0,17902 \text{ nm}$ ). Ceux-ci traversent le collimateur C et viennent frapper l'échantillon Ec monté sur un goniomètre G. Les rayons diffractés traversent une lunette L et un détecteur D transmet l'information par l'intermédiaire d'une installation électronique E à une table traçante T.

Le goniomètre est muni d'un moteur mettant en rotation l'échantillon et le détecteur, la vitesse de rotation du détecteur étant le double de celle de l'échantillon, c'est-à-dire en  $2\theta$ , de  $1^{\circ} \text{ mn}^{-1}$ . Notre installation permet des mesures de  $2\theta = 5^{\circ}$  à  $2\theta = 150^{\circ}$ .

## II-3 : La spectrométrie Mössbauer.

### II-3-1 : Introduction :

Conjointement à l'analyse par diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a été utilisée pour étudier les produits d'oxydation. Cette technique est née de la découverte par R. Mössbauer<sup>4</sup> en 1958 de l'absorption résonnante d'un rayonnement gamma, sans recul des noyaux dans un cristal. Elle a connu de larges applications, notamment en physique, chimie, biologie et métallurgie. Les principaux avantages de cette méthode sont les suivants :

- Elle permet de ne détecter que les atomes de fer, et donc ignore tout ce qui peu encombrer le produit analysé.
- Elle permet de déterminer l'état de valence dans lequel se trouvent les atomes de fer du produit, renseignement de première importance dans le cas de l'étude de processus d'oxydation.
- Elle fournit divers renseignements sur la structure cristalline et la structure magnétique du composé.

Un bref exposé des principes de base de la spectrométrie Mössbauer est présenté ci-après.

### II-3-2 : Principe de l'effet Mössbauer :

Calculons en utilisant les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'énergie de recul d'un noyau initialement au repos qui émet un photon :

Soit  $E_\gamma^\circ$  l'énergie d'un photon avant son émission hors du noyau et  $E_\gamma$  l'énergie du photon émis,  $E_\gamma^\circ$  est l'énergie d'une transition nucléaire d'un état excité  $E_e$  à l'état fondamental  $E_f$  :

$$E_\gamma^\circ = E_e - E_f$$

---

<sup>4</sup> R.M. Taylor, Clay Miner., 15, (1980), pp 369-382.

Par conservation de l'énergie :

$$(1) \quad E_{\gamma}^{\circ} = E_{\gamma} + 1/2 M v^2$$

M est la masse du noyau au repos et v sa vitesse de recul.

Par conservation de la quantité de mouvement :

$$(2) \quad 0 = (E_{\gamma} / c) - M v$$

D'après la relation (1) et (2), nous avons :

$$(3) \quad E_{\gamma} = E_{\gamma}^{\circ} - E_{\gamma}^2 / (2 M c^2)$$

Si nous désignons par  $E_R$  l'énergie de recul, nous aurons :

$$(4) \quad E_R = E_{\gamma}^{\circ} - E_{\gamma} = E_{\gamma}^2 / (2 M c^2) \approx (E_{\gamma}^{\circ})^2 / (2 M c^2)$$

Il est clair que les valeurs relativement élevées de l'énergie de recul pour les transitions nucléaires empêchent la résonance de se produire lorsqu'un noyau libre absorbe le rayonnement émis par un autre noyau identique, même si l'on tient compte de l'élargissement thermique. Il faut d'ailleurs noter que dans ce cas le même phénomène de recul se produit pour le noyau absorbeur.

Dans un solide, il existe par contre une fraction  $f$  de noyaux pour laquelle le phénomène de résonance se produit; c'est l'effet découvert par Rudolph Mössbauer. La résonance s'explique dans ce cas par le fait que lors de l'absorption d'un rayonnement par un noyau lié, c'est tout le cristal qui recule. Or cette énergie de recul, en moyenne faible, est de plus distribuée sur les différents atomes du cristal selon le spectre de phonons. Ainsi, certains noyaux ne reculeront-ils pas, alors que les autres reculeront en fonction des états quantiques de vibration. Ce sont les noyaux à zéro phonon qui ne reculeront pas, et qui participent à la résonance Mössbauer; leur proportion correspond au facteur de Lamb-Mössbauer :  $f = \exp(-k^2 \langle X^2 \rangle)$ , où  $\langle X^2 \rangle$  est le déplacement quadratique moyen des atomes en vibration thermique et  $k$  le vecteur d'onde du photon absorbé.  $f$  diminue lorsque la température augmente, et vaut 0,77 pour le  $^{57}\text{Fe}$  à 300 K. C'est ce qui rend aisées les expériences de spectrométrie Mössbauer à la température ambiante dans le cas du fer.

### II-3-3 : Les paramètres Mössbauer :

Les phénomènes de résonance observés sur un noyau lié à un réseau cristallin peuvent être modifiés sous l'action de son environnement ; ainsi le noyau sera-t-il sensible à toute perturbation de son environnement électronique et à la présence de champs magnétiques. Les perturbations d'origine électrostatique sont le déplacement isomérique et l'effet quadrupolaire.

#### a) : Déplacement isomérique (Isomer shift) :

Le déplacement isomérique  $\delta$  est fonction de la densité électronique au noyau. Seuls les électrons s participent à cette densité électronique car ils ont une probabilité de présence non nulle au noyau ; l'action des autres types d'orbitales (en général l'orbitale d) est indirecte et se manifeste par l'écrantage des électrons s. Le déplacement isomérique s'écrit :

$$(5) \quad \delta = (2\pi/3)Ze^2 \left[ |\Psi_{\text{abs}}(0)|^2 - |\Psi_{\text{srce}}(0)|^2 \right] \left[ \langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f \right]$$

où :

Z est le numéro atomique.

e la charge du proton.

$|\Psi_{\text{abs}}(0)|^2$ , la densité électronique au noyau absorbant.

$|\Psi_{\text{srce}}(0)|^2$ , la densité électronique au noyau source.

$\langle R^2 \rangle$ , le rayon quadratique moyen du noyau dans l'état excité (e) et fondamental (f).

L'effet isomérique ou effet de taille engendre ainsi un déplacement des raies de résonance sans aucune levée de dégénérescence (figure II-3-a). Si les densités électroniques  $|\Psi(0)|^2$  au noyau source et au noyau absorbeur sont différentes,  $\delta$  engendre un déplacement de l'ensemble du spectre Mössbauer par rapport à l'origine.

Par exemple,  $\delta$  pour le fer à l'état divalent varie de 0,75 à 1,55 mm s<sup>-1</sup> et pour le fer trivalent de 0,15 à 0,65 mm s<sup>-1</sup> si la référence  $\delta = 0$  est prise à partir du fer  $\alpha$  métallique.

#### b) : Effet quadrupolaire :

L'effet quadrupolaire résulte de l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau, qui mesure l'écart à la sphéricité du noyau, et le gradient de champ électrique (GCE) au noyau.

<sup>5</sup> J. Danon dans "Chemical application of Mössbauer spectroscopy", de V.I. Goldanskii et R.H. Herber, Academic Press., (1968), p 161 et p 166.

Le niveau du noyau de  $^{57}\text{Fe}$  de spin = 1/2 n'est pas affecté, alors qu'une levée de dégénérescence partielle scinde le niveau excité ( $I = 3/2$ ) en deux niveaux d'énergie, qui diffèrent de la valeur  $\Delta E_Q$ , donnée par :

$$(6) \quad \Delta E_Q = (1/2)e^2qQ[1 + (1/3)\eta^2]^{1/2}$$

où :

$Q$  est le moment quadrupolaire du noyau excité.  
 $e$  la charge du proton.

Le tenseur  $V_{ij} = [\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j]_{r=0}$  du GCE s'écrit dans le repère formé par ses axes propres,  $Ox, Oy, Oz$  où l'on pose :

$$eq = V_{zz} \text{ et } \eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}, \text{ le paramètre d'asymétrie du tenseur.}$$

Ainsi, comme l'illustre la figure II-3-a, le spectre d'un matériau non-magnétique sera formé de deux raies d'égale intensité, que l'on appelle doublet paramagnétique. Notons que s'il existe une symétrie sphérique ou cubique, l'effet quadrupolaire est nul.

La valeur  $\Delta E_Q$  de l'écart entre les positions des raies caractérise, à l'instar du déplacement isomérique, la valence du fer. Ainsi pour les composés ferreux l'éclatement quadrupolaire  $\Delta E_Q$  est généralement compris entre 1,5 et 3,7  $\text{mm s}^{-1}$  et pour les composés ferriques entre 0 et 1  $\text{mm s}^{-1}$ .

c) : Interaction magnétique (effet Zeeman) :

L'hamiltonien  $\mathcal{H}$  exprimant l'énergie d'interaction du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique environnant s'écrit :

$$(7) \quad \mathcal{H} = -g\mu_n IH$$

où :

$I$  est le spin nucléaire.

$H$  le champ magnétique hyperfin.

$g$  le rapport gyromagnétique.

$\mu_n$  le magnéton nucléaire, valant  $0,5 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2 = e\hbar / 2m_p$ , avec  $m_p$  la masse du proton.

Dans un repère orthogonal dont l'axe  $Oz$  est dirigé suivant  $H$ , les niveaux d'énergie  $E_k$  correspondants sont :

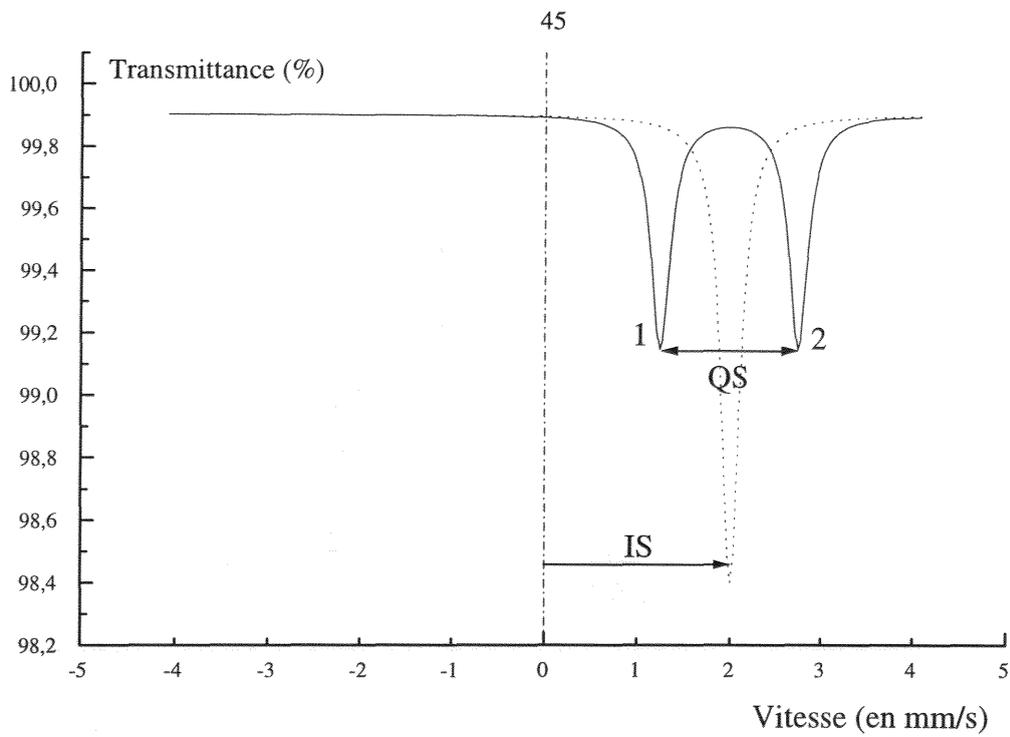
$$(8) \quad E_k = -g\mu_n H m_I$$

où :

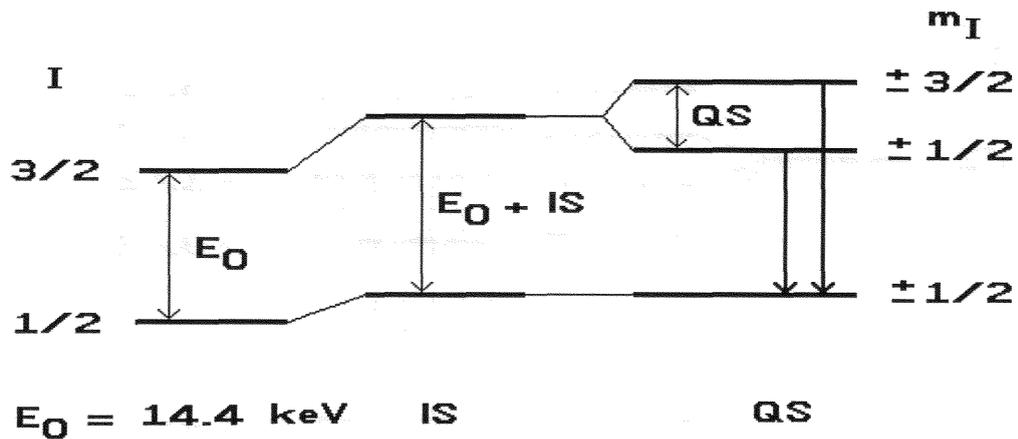
$m_I$  est la projection selon Oz du spin nucléaire ( $m_I = I, I-1, \dots, -I$ ).

Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , les transitions entre l'état excité ( $I = 3/2$ ) et l'état fondamental ( $I = 1/2$ ) donnent lieu à six raies d'absorption (un sextuplet) en accord avec les règles de sélection ( $\Delta m_I$  vaut 0, -1, 1) (figure II-3-b). Dans le cas d'un cristal polycristallin formé de cristaux orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres, les intensités des raies se trouvent dans le rapport 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

Les expressions du hamiltonien (7) et des niveaux d'énergie (8) sont plus complexes lorsque effet quadropolaire et interaction magnétique sont du même ordre de grandeur.

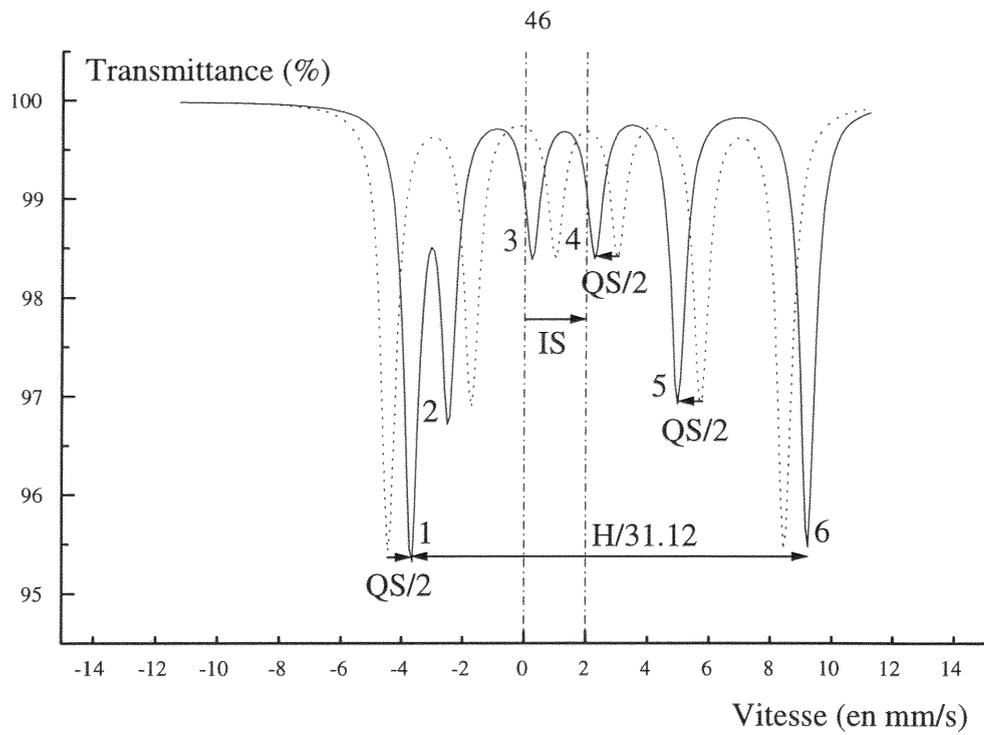


Effets combinés du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire.

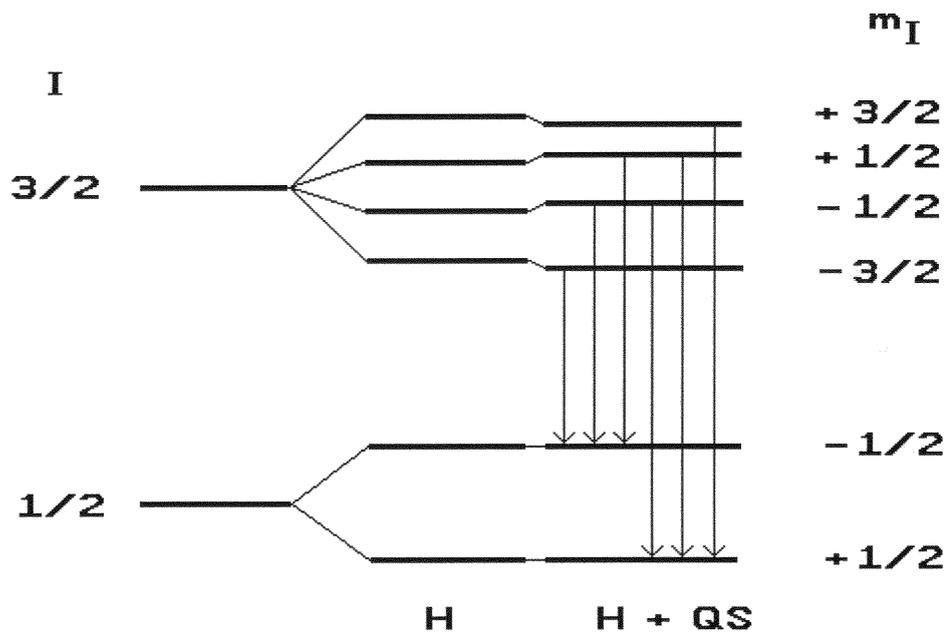


Levée de dégénérescence due à l'éclatement quadrupolaire.

Figure II-3-a : Niveaux d'énergie et spectre Mössbauer correspondant.



Effets combinés de l'interaction magnétique, de l'effet quadrupolaire et du déplacement isomérique (effet Zeeman).



Levée supplémentaire de dégénérescence due à l'interaction magnétique.

Figure II-3-b : Niveaux d'énergie et spectre Mössbauer correspondant.

Dans le cas où l'effet quadrupolaire peut être considéré comme une perturbation de l'effet Zeeman nucléaire (interactions magnétiques), les positions des pics du sextuplet sont données par<sup>6</sup> (en  $\text{mm s}^{-1}$ ) :

$$(9-a) \quad v_1 = \delta - \alpha (g_0 / 2 + 3 g_1 / 2) \mu_n H + \Delta E_Q / 2$$

$$(9-b) \quad v_6 = \delta + \alpha (g_0 / 2 + 3 g_1 / 2) \mu_n H + \Delta E_Q / 2$$

$$(9-c) \quad v_2 = \delta - \alpha (g_0 / 2 + g_1 / 2) \mu_n H - \Delta E_Q / 2$$

$$(9-d) \quad v_5 = \delta + \alpha (g_0 / 2 + g_1 / 2) \mu_n H - \Delta E_Q / 2$$

$$(9-e) \quad v_3 = \delta - \alpha (g_0 / 2 - g_1 / 2) \mu_n H - \Delta E_Q / 2$$

$$(9-f) \quad v_4 = \delta + \alpha (g_0 / 2 - g_1 / 2) \mu_n H - \Delta E_Q / 2$$

où :

$g_0$  est le facteur gyromagnétique du noyau à l'état fondamental et  $g_1$  celui du noyau à l'état excité.

$\alpha = c/E_\gamma$ , le rapport entre la vitesse de la lumière et l'énergie de la transition. (Energie des photons  $E_\gamma = 14,4 \text{ keV}$ )

$H$  le champ hyperfin.

$\Delta E_Q$  l'éclatement quadrupolaire.

$\delta$  le déplacement isomérique.

Pour la transition  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  du  $^{57}\text{Fe}$  nous avons :

- *Singulet* :

$$\delta = v_1 \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta E_Q = 0, H = 0$$

- *Doublet* :

$$\delta = 1/2 (v_1 + v_2) \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta E_Q = (v_1 - v_2) \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$$

$$H = 0$$

Intensité des pics dans le rapport = 1 : 1.

- *Sextuplet* :

$$\delta = 1/4 (v_1 + v_2 + v_5 + v_6) \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta E_Q = 1/2 [(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)] \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$$

$$H = 31,12 (v_6 - v_1)$$

Intensité des pics dans les rapports :

3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 dans le cas d'une distribution aléatoire des cristaux.

$K_1 : K_2 : 1 : 1 : K_2 : K_1$  en présence de texture.

<sup>6</sup> G.K. Wertheim, "Mössbauer Effect, principles and applications", Academic Press., N.Y., (1964).

d) : Spectres particuliers :

- *Le mélange d'états quantiques* : Lorsque l'interaction quadrupolaire est du même ordre de grandeur que l'interaction magnétique, les équations (9) précédentes ne sont plus applicables. Huit transitions sont alors possibles et le spectre se présente sous la forme d'un octuplet.

#### Exemple de Fe(OH)<sub>2</sub> à 4,4 K

- *Le superparamagnétisme* : Si le spin électronique d'un atome change de valeur, de direction ou de position avec un temps de relaxation  $\tau_r$  plus court que la durée de vie  $\tau_n$  de l'état excité du noyau pendant la transition Mössbauer, seul le spin moyen est observé, et si ce spin moyen est nul, les interactions hyperfines magnétiques n'existent pas. Par conséquent, pour qu'une structure magnétique soit décelable, il est nécessaire que sa durée de vie dépasse "le temps de pose" de la spectrométrie Mössbauer,  $\tau_n = 10^{-7}$  seconde ( $\tau_n$  se calcule à partir de la largeur de raie Mössbauer,  $\Gamma = 0,19 \text{ mm s}^{-1}$ , à laquelle correspond, en vertu du principe d'Heisenberg, une durée de vie  $\tau = h/\Gamma$ ). On parle de superparamagnétisme lorsqu'un matériau doté d'une structure magnétique ordonnée à la température de l'expérience engendre le spectre d'un matériau non magnétique.

Le phénomène de superparamagnétisme peut se présenter lorsque le composé étudié est formé de microcristallites de faibles dimensions :

Considérons des microparticules d'un corps magnétiquement ordonné, ferromagnétique par exemple. Supposons que le volume  $V$  de cette particule soit doté d'un moment suffisamment faible pour qu'il ne constitue qu'un seul domaine magnétique global  $\mu$  qui soit la somme des moments de chaque atome. Ces moments sont tous alignés selon une même direction, appelée direction d'aimantation facile. Cette direction est telle que l'énergie d'anisotropie de la particule est minimale. (Rappelons que l'énergie d'anisotropie résulte des relations existant entre l'aimantation du cristal et le réseau). La barrière de potentiel  $E_a$  à franchir pour passer d'une direction d'aimantation facile à une autre est proportionnelle au volume  $V$  de la particule :

$$E_a = \alpha V$$

A la température  $T$ , la probabilité pour que le moment magnétique  $\mu$  de la particule passe spontanément d'une orientation préférentielle à une autre est donc proportionnelle à  $\exp(-\alpha V / k_B T)$ , et donc augmente quand  $V$  diminue.

Par conséquent, il existe un volume critique  $V_{sp}$  en dessous duquel le temps moyen entre deux fluctuations de  $\mu$  est inférieur au "temps de pose"  $\tau_n$  de la spectrométrie Mössbauer. Les particules de volume inférieur à  $V_{sp}$  engendreront un spectre non-magnétique, les autres un spectre magnétique.

**Exemple :  $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha'$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH à température ambiante.**

- Nous n'avons considéré que le cas le plus courant où l'effet quadrupolaire est considéré comme perturbation de l'effet Zeeman magnétique. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, le mélange des états quantiques entraîne l'existence de huit pics comme indiqué précédemment. Ce cas n'intervient pas dans nos études ultérieures, sauf pour l'hydroxyde ferreux à 15 K.

e) : Applications :

La première question qui vient à l'esprit est de savoir comment compenser expérimentalement les déplacements de la résonance dus aux perturbations d'origines électrostatique ou magnétique évoquées précédemment. Mais avant d'y répondre, nous allons estimer l'ordre de grandeur des déplacements induits par ces perturbations hyperfines.

La largeur naturelle de la transition nucléaire étant d'environ  $10^{-9}$  eV ( $0,19 \text{ mm s}^{-1}$ ), pour une transition de  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  du  $^{57}\text{Fe}$  qui est de 14,4 keV (figure II-5), nous avons une sélectivité de  $10^{-13}$ . Cela signifie que la résonance est sensible à une perturbation de cet ordre. Nous voyons par là, la grande finesse des mesures effectuées par spectrométrie Mössbauer.

Pour compenser des perturbations aussi faibles, R. Mössbauer fit appel à l'effet Doppler en imprimant à la source un mouvement de translation.

Si  $V_s$  désigne la vitesse de la source par rapport à l'absorbant, l'énergie du photon émis est alors :

$$(10) \quad E = E_\gamma (1 + v_s / c)$$

Où  $c$  représente la vitesse de la lumière.

Les vitesses  $v_s$  nécessaires pour compenser les perturbations sont de l'ordre de quelques millimètres par seconde.

### II-3-4 : Aspect expérimental de la spectrométrie Mössbauer en transmission :

a) : Appareillage :

Nous allons décrire très brièvement l'appareillage Mössbauer par transmission. Le schéma classique de l'appareillage est reporté sur la figure II-4.

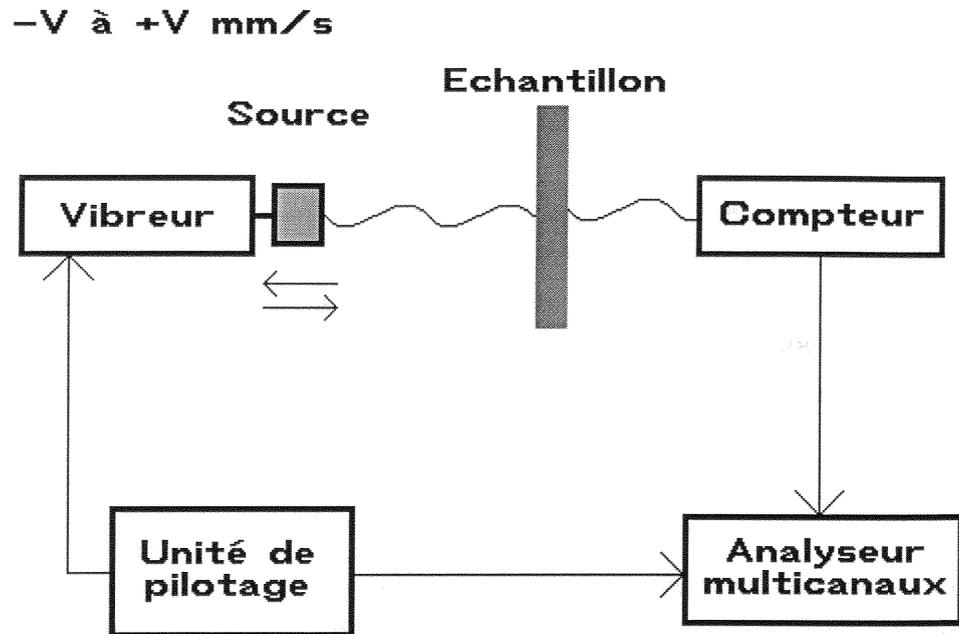


Figure II-4 : Schéma classique de l'appareillage Mössbauer.

Pour effectuer une analyse par spectrométrie Mössbauer, on utilise une source montée sur un vibreur animé d'un mouvement alternatif à accélération constante. On interpose l'échantillon considéré entre le vibreur et un détecteur de rayonnement  $\gamma$  relié à une chaîne électronique de comptage.

- *La source* : La source utilisée lorsque l'absorbeur contient du fer est son parent radioactif le  $^{57}\text{Co}$  qui par capture électronique K passe au niveau 5/2 du fer. Dans 9 % des cas, le noyau revient à l'état fondamental en émettant un photon de 137 keV. Dans 91 % des cas, le noyau se désexcite en passant par le niveau de première excitation 3/2 qui lui même revient à l'état fondamental en émettant un photon de 14,4 keV (figure II-5). C'est ce rayonnement à 14,4 keV qui est utilisé en spectrométrie Mössbauer. Les noyaux de  $^{57}\text{Co}$  sont en substitution dans une matrice de rhodium, l'environnement cubique permettant d'annuler tout effet quadrupolaire pour la source.

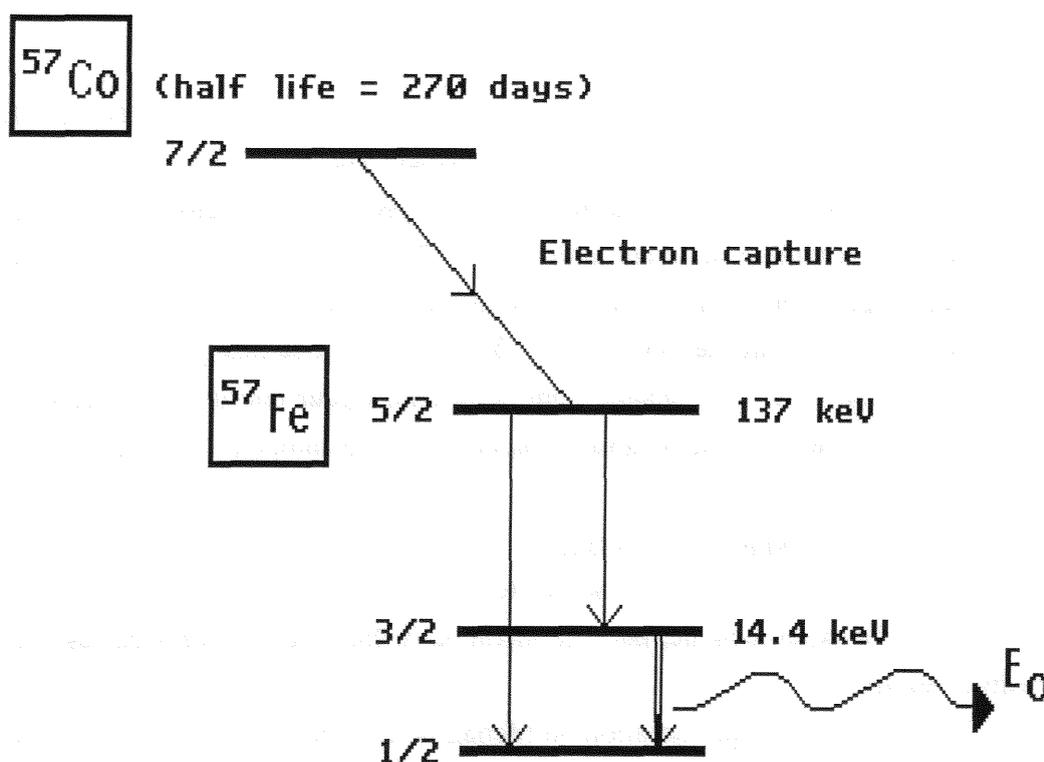


Figure II-5 : Source Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  obtenu à partir de  $^{57}\text{Co}$ .

- *Le vibreur* : La source est montée sur un transducteur animé d'un mouvement de translation (mouvement de va et vient) et balaie une gamme de vitesse  $+v_s$  à  $-v_s$ . La vitesse suit une loi linéaire en fonction du temps (entre ses changements de signe, bien entendu), contrôlée par une électronique d'asservissement, comprenant un générateur de fonction et une unité de pilotage, synchronisée avec MCA.

Une vitesse de  $1 \text{ mm s}^{-1}$  correspond à un décalage de  $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$  autour de la transition  $E_\gamma$  de 14,4 keV.

- *L'absorbant* : L'absorbant est l'échantillon contenant les noyaux de  $^{57}\text{Fe}$  (isotope représentant 2,19 % du fer naturel) dont on étudie les interactions hyperfines. Son épaisseur doit être optimisée pour que la fraction d'absorption résonnante soit maximale et que la forme du spectre ne soit pas trop altérée.

Pour les études à basses températures, nous disposons d'un cryostat pouvant aller jusqu'à 10 K, mais nous avons aussi effectué des expériences à 77,3 K, c'est-à-dire à la température d'ébullition de l'azote liquide dans les conditions CNTP.

- *Le détecteur* : Il est fait d'un scintillateur constitué d'un monocristal de NaI activé au Tellurium accolé à un photo-multiplicateur.

- *L'électronique de comptage* : Elle classe automatiquement les photons  $\gamma$  détectés en fonction de la vitesse de la source, en synchronisant le mouvement de la source avec l'avance adresse d'un analyseur multicanaux. Le spectre est enregistré sur 512 canaux, qui correspondent à la totalité du cycle aller-retour. Chaque canal de l'analyseur stocke les informations correspondant à un étroit domaine de vitesse, balayé pendant une durée d'ouverture du canal de l'ordre de 300  $\mu$ s. Les deux spectres obtenus ( $-v_s \rightarrow 0 \rightarrow +v_s$  et  $+v_s \rightarrow 0 \rightarrow -v_s$ ) étalés sur 256 canaux, sont additionnés pour éliminer les effets dus à la variation de l'angle solide sous lequel l'absorbant, et au-delà le compteur, voit la source.

b) : Dépouillement des spectres :

Le programme utilisé ajuste une courbe calculée à partir de paramètres physiques à la courbe expérimentale, par une méthode linéaire de moindres carrés couplée à une procédure itérative.

Dans l'approximation de l'échantillon mince, les pics ont la forme d'une Lorentzienne d'équation :

$$(11) \quad Y(x) = 1 / \left[ 1 + (2(x - v) / \Gamma)^2 \right]$$

Pour un pic centré en  $v$  de largeur  $\Gamma$  à mi-hauteur.

Le spectre calculé correspond donc à une somme de Lorentziennes :

$$(12-a) \quad Y(x) = \sum_{j=1}^{j=n} a_j \left[ 1 + (2(x - v_j) / \Gamma_j)^2 \right]^{-1}$$

Où :

$n$  est le nombre de lorentziennes,

$v_j$  l'énergie, exprimée en mm/s, sur laquelle est centrée la courbe  $j$ ,

$\Gamma_j$  la largeur à mi-hauteur,

$a_j$  le poids de la  $j^{\text{ème}}$  Lorentzienne. Les  $a_j$  sont tels que l'on ait :

$$(12-b) \quad \sum_{j=1}^{j=n} \left[ (1/2) \pi a_j \Gamma_j \right] = A$$

Où  $A$  est l'aire totale du spectre.

Les vitesses  $v_j$  sont liées aux paramètres Mössbauer  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$  et  $H$  par les relations (9). L'ajustement du spectre théorique au spectre expérimental permet de déterminer

les trois paramètres de chaque sextuplet ou doublet dont on postule l'existence. Outre les paramètres hyperfins, le programme ajuste les largeurs de raies  $I_j$  et leurs abondances  $a_j$ , en imposant bien entendu les proportions respectives des raies d'un même doublet ou sextuplet, qui dépendent de lois physiques. Ces proportions sont 1 : 1 pour un doublet et 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 pour un sextuplet, dans le cas d'échantillons polycristallins composés de cristaux orientés aléatoirement.

Enfin, la fonction  $\chi^2$  permet d'apprécier la qualité statistique du calcul.

Elle est donnée par :

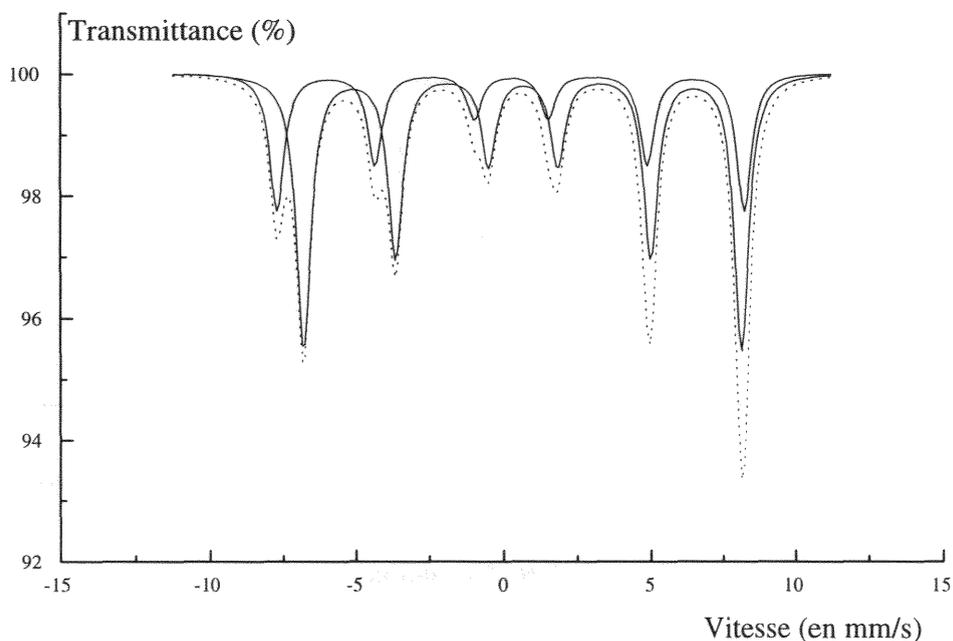
$$(13) \quad \chi^2 = \left( \frac{1}{p} \right) \sum_{j=i}^{j=n} \left[ \frac{(Y_j^{\text{calc}} - Y_j^{\text{obs}})^2}{(Y_j^{\text{obs}})^2} \right]$$

Où  $p$  est le nombre de degrés de liberté,  $Y_j^{\text{calc}}$  et  $Y_j^{\text{obs}}$  les valeurs théorique et expérimentale au canal  $j$ .

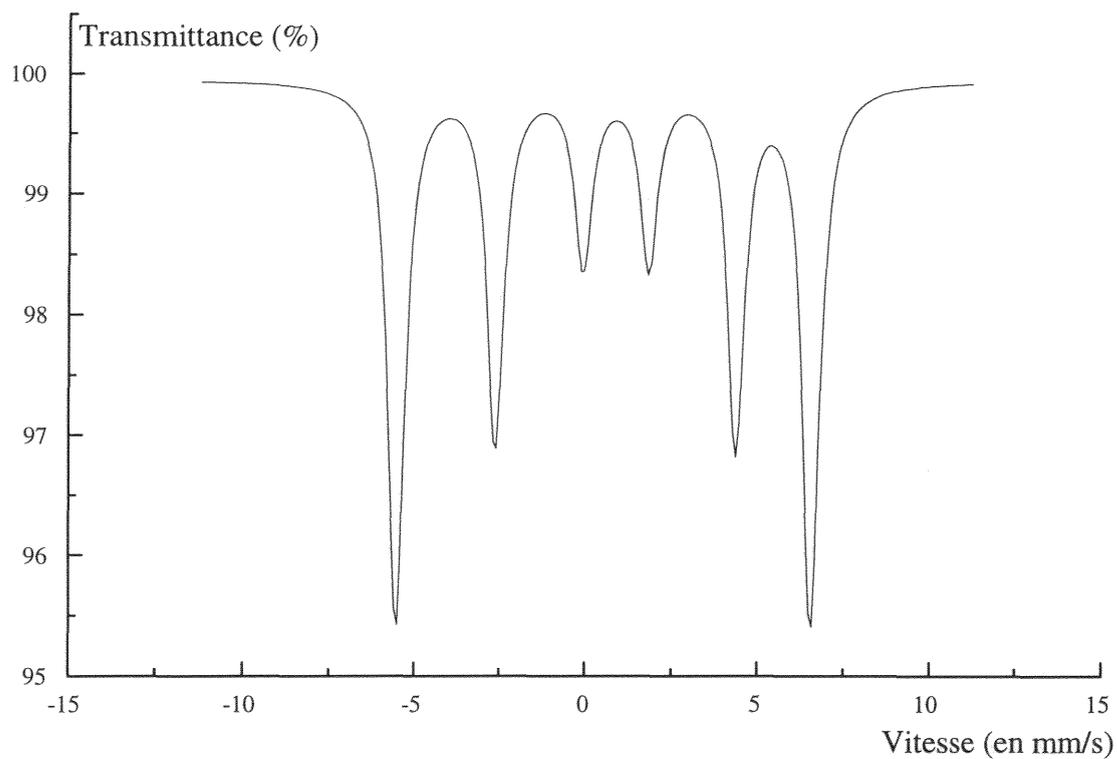
### II-3-5 : Paramètres Mössbauer de quelques oxydes du fer :

Le tableau II-1 regroupe les valeurs des paramètres Mössbauer des principaux produits de corrosion su fer. Pour les déplacements isomériques la référence est le fer  $\alpha$  ( $\delta_{\alpha\text{Fe}} = 0 \text{ mm s}^{-1}$ ).

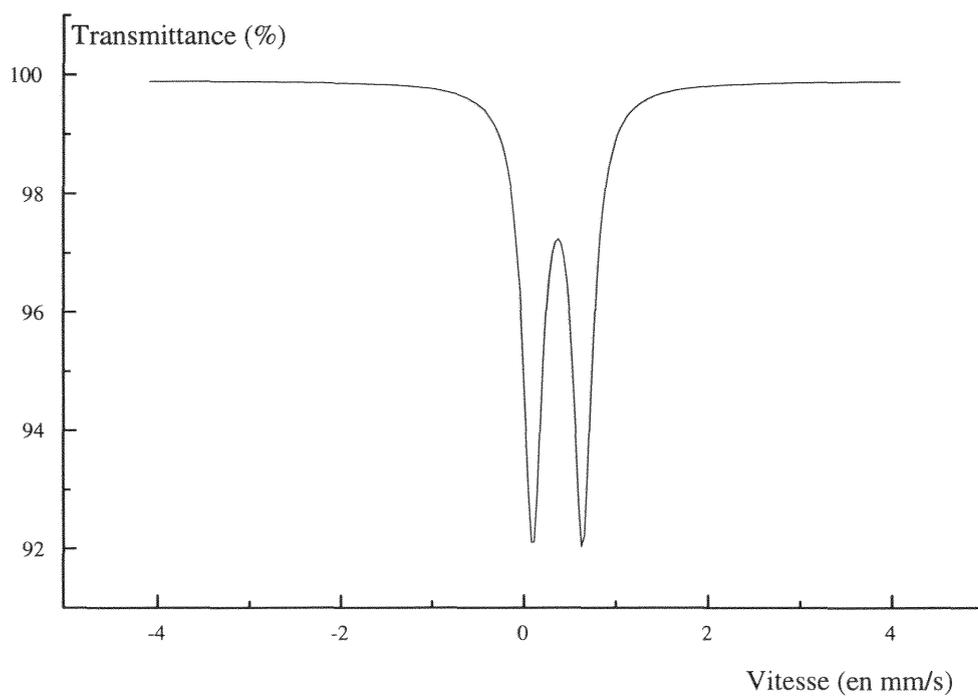
**Figure II-6 : Spectres Mössbauer standards à température ambiante des principaux produits finals de la corrosion humide du fer.**



**(a) : Magnétite.**



**(b) : Goethite.**



**(c) : Lépidocrocite.**

Tableau II-1 : Paramètres Mössbauer de quelques produits de corrosion du fer.

Composés	T (en K)	$\delta$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_O$ (en mm s <sup>-1</sup> )	H (en kOe)	Références
Fe(OH) <sub>2</sub>	78	1,21	2,95	0	7
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ambiante	0,27	0	495	7
		0,68	0	464	
	85	0,32	0	510	8
		0,69	0	450	
$\alpha$ -FeOOH	Ambiante	0,68	- 0,36	375	9
	78	0,68	- 0,36	503	9
$\beta$ -FeOOH	Ambiante	0,38	1,07	0	7
		0,38	0,76	0	
		0,38	0,50	0	
	78	0,51	- 0,49	440	7
		0,46	- 0,33	465	
		0,50	- 0,01	473	
$\gamma$ -FeOOH	Ambiante	0,37	0,53	0	10
	78	0,52	0,62	0	10
$\delta$ -FeOOH	Ambiante	0,38	0,54	0	11
RVI(Cl <sup>-</sup> )	78	1,26	2,88	0	7
		1,25	2,60	0	
		0,47	0,41	0	
RVI(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	78	1,27	2,92	0	12
		1,28	2,64	0	
		0,47	0,42	0	
RVII(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	78	1,27	2,88	0	13
		0,47	0,46	0	

Enfin, pour de plus amples renseignements concernant la spectrométrie Mössbauer, on pourra consulter d'autres ouvrages<sup>14, 15, 16</sup>.

<sup>7</sup> J.M.R. Génin, D. Rézel, Ph. Bauer, A.A. Olowe et A. Beral Electrochem. Methds in Corr.Res, Materials Science Forum., 8, (1986), pp 477-490.

<sup>8</sup> R. Bauminger, S.G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer et E. Segal, Phys. Rev., 122 (1961), pp 1447-1450.

<sup>9</sup> H. Kodana, J.A. Mc Keague, R.J. Trembley, J.R. Gosselin et M.G. Townsend, Can. Journ. Earth Sci., 14, (1977), 1-15.

<sup>10</sup> E. Murad, Hyp. Int., 111, (1998), pp 251-259.

<sup>11</sup> S.C.F. Au-Yeung, G. Dénès, J.E. Greedan, D.R. Eaton et T. Birchall, Inorg. Chem., 23, (1984), p 1513.

<sup>12</sup> E. Murad et R.M. Taylor, Ind. Appl. of Mössb. Effect, Hyp. Int., (1986), pp 585-593.

<sup>13</sup> J.M.R. Génin, A.A. Olowe, Ph. Refait and L. Simon, Corr. Sci., 38, (1996), pp 1751-1762.

<sup>14</sup> N.N. Greenwood et T.C. Gibb, "Mössbauer spectroscopy", Chapman and Hall Ltd, (1971).

<sup>15</sup> C. Janot, "L'effet Mössbauer et ses applications", Masson, (1972).

<sup>16</sup> V.I. Goldanskii et R.H. Herber, "Chemical applications of Mössbauer spectroscopy", Academic Press, (1968).

## II-4 : La chromatographie ionique.

### II-4-1 : Introduction :

La genèse de la chromatographie en phase liquide moderne se situe vers le début des années soixante avec l'introduction par Spackman, Stein et Moore de l'analyse des acides aminés. Les travaux théoriques de Giddings<sup>17</sup> et la publication, en 1965, de son ouvrage "Dynamics of chromatography", montrèrent dans quelle voie progresser tandis que C. D. Scott et son groupe du Oak Ridge National Laboratory démontraient que l'on pouvait obtenir des résolutions spectaculaires en séparant plusieurs centaines de composés différents dans des liquides physiologiques tels que l'urine et le sérum, par chromatographie d'échange d'ions sous haute pression avec des durées d'analyse comprises, toutefois, entre 10 et 70 h.

Ainsi, jusqu'à ces dernières années, la chromatographie en phase liquide sur colonne (CPL), bien qu'étant la plus ancienne des méthodes chromatographiques avait été relativement peu utilisée en raison, principalement de la lenteur des séparations et de l'absence des détecteurs.

La lenteur des séparations de la chromatographie en phase liquide classique était liée aux faibles vitesses d'élution nécessaires en raison de l'efficacité médiocre des colonnes utilisées (0,001 à 0,01 cm s<sup>-1</sup>). Actuellement, on opère avec des vitesses linéaires de la phase mobile d'environ 0,1 à 1 cm s<sup>-1</sup>, vitesses comparables à celles de la chromatographie en phase gazeuse dont elle est complémentaire.

On parle ainsi de chromatographie "à grande vitesse", "sous haute pression", "de haute performance"<sup>18</sup> ou, de préférence, "à haute résolution", ce dernier qualificatif étant aujourd'hui universellement admis dans la littérature anglo-saxonne.

### II-4-2 : Classification des méthodes chromatographiques et place de la chromatographie en phase liquide :

Rappelons que la chromatographie est une méthode d'analyse immédiate qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibres de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont

---

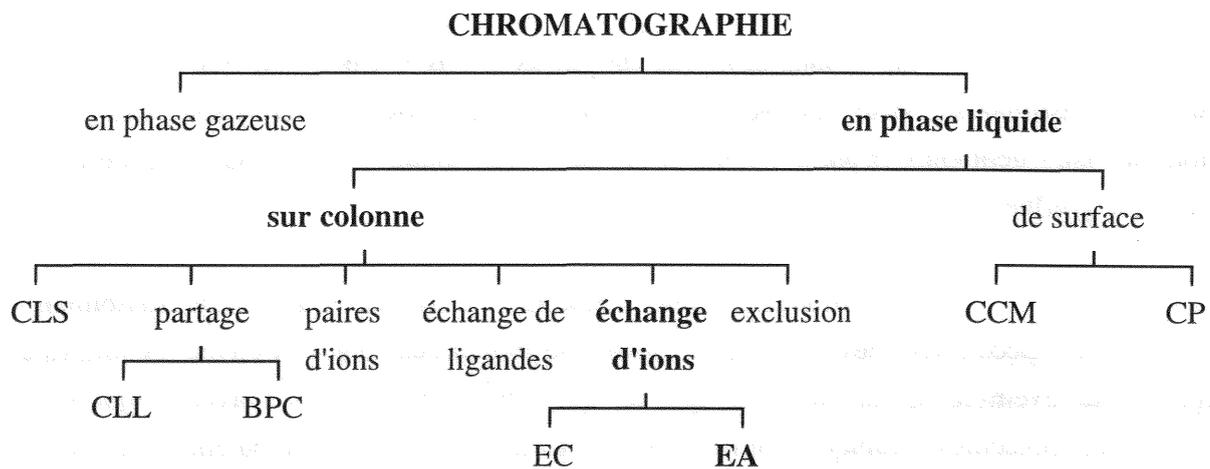
<sup>17</sup> J.C. Giddings, G.H. Stewart and A.L. Ruoff, *J. Chromatog.*, 3, (1960), p 239.

<sup>18</sup> T.H. Jupille, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 6, (1977), p 325.

solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur. Grâce à une mise en œuvre adéquate (percolation de la phase mobile à travers un lit de particules de phase stationnaire). L'opération élémentaire de partage est répétée un grand nombre de fois d'une manière logique et automatique.

Sous l'influence des deux effets antagonistes : effet d'entraînement exercé par la phase mobile, effet de rétention exercé par la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont séparés.

On peut classer les méthodes chromatographiques selon la figure II-7.



**Figure II-7 : Classification des méthodes chromatographiques.**

a) : Selon la nature des phases :

La phase fixe (ou phase stationnaire) peut être soit un solide ayant des propriétés adsorbantes, soit un liquide qui imprègne un solide, soit un liquide qui solvate un solide et en fait partie intégrante (on parle alors de gel), soit, enfin, un solide à la surface duquel on a greffé des molécules appropriées. La phase mobile est un liquide. On distingue ainsi :

- La chromatographie liquide-solide (CLS)<sup>19</sup>.
- La chromatographie liquide-liquide (CLL)<sup>20</sup>.
- La chromatographie liquide-gel (CLG).
- La chromatographie sur phases greffées (BPC).

<sup>19</sup> G. Glad, T. Popoff and O. Theander, J. Chromatog. Sci., 16, (1976), p 118.

<sup>20</sup> M.C. Bowman and M. Beroza, J. ass. Off. Chem., 48, (1965), p 943.

b) : Selon la nature des phénomènes mis en jeu dans la séparation :

- *La chromatographie d'adsorption* lorsque la phase stationnaire est un solide adsorbant (CLS) et que la séparation est fondée sur les différences d'adsorption des molécules du mélange par la phase fixe.

- *La chromatographie de partage* lorsque la séparation est fondée sur des différences de solubilité des molécules à séparer dans la phase liquide qui imprègne un solide (CLL) ou, plus généralement, des différences d'interaction avec les molécules greffées sur le solide (BPC).

- *La chromatographie de paires d'ions*<sup>21</sup>. On forme des paires d'ions entre les constituants (ionisés) du mélange à séparer et un contre-ion convenable. Ces paires d'ions se distribuent entre la phase mobile et la phase stationnaire. Le plus souvent celle-ci est une phase greffée.

- *La chromatographie d'échange de ligands*<sup>22</sup>. La phase stationnaire contient une espèce fixée irréversiblement capable de former des complexes avec les solutés à séparer, par exemple un cation métallique tel que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  avec lesquels de nombreuses molécules organiques forment des complexes de coordination ou encore un anion tel que  $\text{BO}^{2-}$  qui forme des complexes avec certains polyols.

- *La chromatographie d'exclusion* (on dit aussi de perméation ou de filtration sur gel GPC, GFC). La phase fixe est un solide poreux dont la dimension des pores est voisine des dimensions de certaines des molécules à séparer. Celles qui sont trop grosses pour pénétrer dans les pores sont exclues de la phase stationnaire et sont éluées d'abord, celles qui peuvent pénétrer dans les pores sont éluées ensuite.

- *La chromatographie d'échange d'ions*<sup>23</sup>. La phase stationnaire est un solide, ayant des propriétés particulières que l'on appelle un "échangeur d'ions". Ce solide est généralement poreux et comporte des groupements fonctionnels fixes ionisés ou ionisables. Les ions qui assurent l'électroneutralité de la structure sont mobiles et échangeables avec ceux de la phase mobile en contact avec l'échangeur. Les échangeurs d'ions les plus importants sont des hauts polymères ayant une structure de gel (CLG) et des silices échangeuses d'ions. Il existe l'échange de cations (EC) et l'échange d'anions (EA).

<sup>21</sup> G. Schill, in J.A. Mirnsky and Y. Marcus (Eds.), "Ion-Exchange and solvent Extraction", Dekker, N.Y., 6, (1974), p 1.

<sup>22</sup> K. Sugden, C. Hunter and J.G. Lloyd-Jones, J. Chromatog., 192, (1980), p 228.

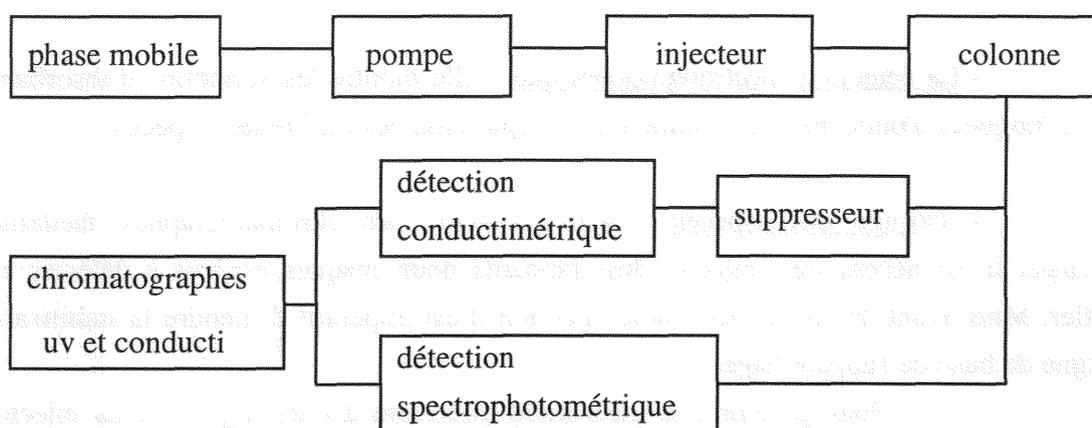
<sup>23</sup> Watman Inc., Ion-Exchange Application Brochure, (1979).

c) : Selon la technologie de la mise en œuvre de la méthode :

- La chromatographie sur colonne.
- La chromatographie de surface, sur couche mince (CCM), sur papier (CP).

### II-4-3 : Configuration de la chaîne chromatographique utilisée :

Sur la figure II-7 notre méthode a été surlignée en gras, c'est-à-dire que nous avons utilisé la chromatographie en phase liquide avec colonne échangeuse d'anions.



**Figure II-8 : Schéma de principe d'un appareil de chromatographie ionique.**

- La pompe : C'est une pompe programmable permettant de faire varier la vitesse de l'éluant à l'intérieur de la colonne, ainsi que de maîtriser le dégazage. Pour nos différentes études, nous avons utilisé un débit de  $2 \text{ ml mn}^{-1}$  pour l'éluant, qui est un tampon borate gluconate.

- Les injections : Nous injectons nos échantillons par volume de  $100 \mu\text{l}$ , la détermination exacte du volume se fait à l'aide d'une vanne à boucle de volume précis (le volume de cette boucle peut être modifié).

- La colonne : Dans notre cas c'est une colonne échangeuse d'anions comportant un support synthétique inerte de métacrylate, sur lequel sont greffés des groupements ammoniums quaternaires. Le contre-ion mis en jeu dans les échanges est  $\text{HPO}_4^-$ . Le temps de rétention de chaque espèce varie selon les caractéristiques de la colonne. (Nous avons utilisé une colonne IC Pak Anion HC de diamètre 4,6 mm, de longueur 50 mm et de granulométrie

de 10  $\mu\text{m}$ ). Le temps de rétention est le temps nécessaire à une espèce pour sortir de la colonne après son injection. Ce temps est aussi fonction de plusieurs autres paramètres comme : la nature de l'anion, l'éluant utilisé, l'âge de la colonne...

Une colonne "usée" a tendance à diminuer les temps de rétention, ce qui peut être un inconvénient comme un avantage. Le principal inconvénient est la détection de pics se chevauchant, car plus le temps de rétention diminue plus le chevauchement est important. Le principal avantage est le gain de temps lors d'analyses d'éléments instables comme les anions sulfite.

- La détection conductimétrique : Elle met en évidence les variations de conductivité résultant de la séparation des différentes espèces. C'est la détection la plus classique en chromatographie échangeuse d'anions.

- La détection spectrophotométrique : Elle montre les variations d'absorbance, pour une longueur d'onde donnée, résultant de la séparation des différentes espèces.

- Dosage des espèces : Afin d'obtenir des chromatographes facilement exploitables il est nécessaire d'injecter des standards pour chaque espèce à détecter et à quantifier. Mais avant de commencer toute injection il est impératif d'attendre la stabilisation de la ligne de base de l'appareillage.

Pour garantir une incertitude inférieure à  $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ , nous injectons trois standards de concentrations comprises entre 0 et  $30 \text{ mg l}^{-1}$  pour chaque espèce. Ces standards vont permettre de faire un étalonnage de la précision des concentrations. (Régression linéaire sur les trois points d'étalonnages obtenus ).

Une fois ceci effectué nous pouvons lancer les injections et donc tracer les chromatographes, puis nous pourrions passer à la quantification des espèces, par intégration des courbes. Les intégrations se font à l'aide de Gaussiennes dont il convient de déterminer la ligne de base et la séparation si celles-ci se recouvrent. Nous sommes donc dans l'obligation de déterminer une méthode d'intégration, qui permettra de quantifier tous les échantillons d'une même manipulation. Cette méthode est mise en place grâce aux standards que l'on a injectés au commencement de nos analyses. Il est évident que la quantification de nos espèces sera d'autant plus précise, si la concentration de nos échantillons se situe dans la fourchette de nos standards.

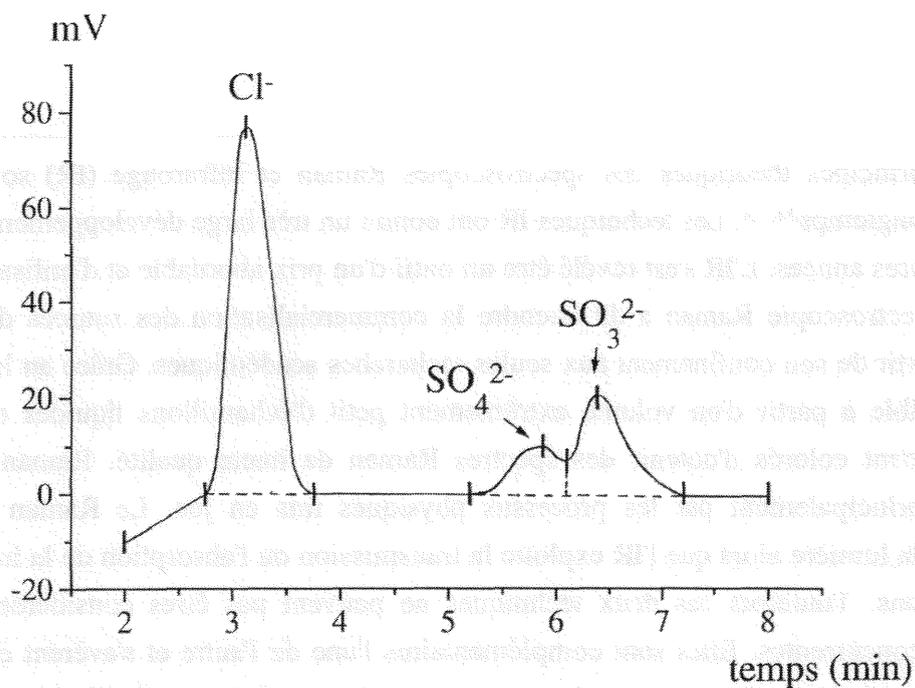


Figure II-9 : Exemple de chromatographe de l'un de nos échantillons.

Tableau II-2 : Quantification des espèces.

Espèce chimique	Temps de rétention (en mn)	Quantité (en $\text{mg l}^{-1}$ )
$\text{Cl}^-$	3,167	9,537
$\text{SO}_4^{2-}$	5,900	4,674
$\text{SO}_3^{2-}$	6,367	11,838

Nous observons que la séparation des ions sulfite et des ions sulfate est pratiquée à l'aide d'un segment vertical. D'autres méthodes ont été utilisées, comme le calcul des chevauchements des deux gaussiennes, afin de déterminer l'aire comprise sous chacune d'elle, et donc déterminer la quantité de chaque espèce. Mais la différence entre les deux méthodes reste de l'ordre de 1%.

## II-5 : Les spectroscopies Raman et infrarouge.

Les principes théoriques des spectroscopies Raman et Infrarouge (IR) sont connus depuis fort longtemps<sup>24, 25</sup>. Les techniques IR ont connu un très large développement au cours des 25 dernières années. L'IR s'est révélé être un outil d'un prix abordable et d'utilisation assez facile. La spectroscopie Raman a dû attendre la commercialisation des sources de lumière laser pour sortir de son confinement aux seules recherches académiques. Grâce au laser, il est devenu possible à partir d'un volume extrêmement petit d'échantillons liquides ou solides même fortement colorés d'obtenir des spectres Raman de haute qualité. Raman et IR se distinguent principalement par les processus physiques mis en jeu. Le Raman utilise la diffusion de la lumière alors que l'IR exploite la transmission ou l'absorption de la lumière par les échantillons. Toutefois ces deux techniques ne peuvent pas être considérées comme simplement concurrentes. Elles sont complémentaires l'une de l'autre et s'avèrent de plus en plus indispensables à la détermination des structures et des symétries moléculaires.

Elles représentent une classe particulière de la spectrométrie moléculaire. La méthode de spectroscopie Raman est désignée par le nom du savant hindou qui l'a mise en évidence. Les premiers spectres Raman ont été observés en 1928. Ils ont été obtenus dans le visible et l'ultraviolet.

### II-5-1 : Principe :

Soit une molécule dans un état défini par le niveau d'énergie  $W_0$ . Soumise à une radiation lumineuse de fréquence  $\nu_0$ , elle reçoit un quantum  $h\nu_0$ . La molécule passe à un niveau d'énergie supérieur virtuel  $W$  tel que :

$$W = W_0 + h\nu_0$$

La molécule se trouve alors dans un état instable et tend à retomber à un niveau d'énergie  $W_1$ , en émettant des radiations de fréquence  $\nu_1$ , telles que :

$$W = W_1 + h\nu_1 = W_0 + h\nu_0$$

<sup>24</sup> Born, M. and Oppenheimer, J.R. Ann. Physik, 84, (1927), p 457.

<sup>25</sup> Pauling, L. and Wilson, E.B. Jr. "Introduction to Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, N.Y., (1935).

Soit :

$$W_1 - W_0 = h(\nu_0 - \nu_1)$$

Trois cas peuvent alors se présenter :

1-  $W_1 = W_0$  : la molécule retrouve son niveau d'énergie primitif et réémet la radiation excitatrice. Cette émission s'effectue dans toutes les directions. C'est le phénomène de diffusion élastique, ou diffusion sans changement de longueur d'onde : la diffusion Rayleigh.

2-  $W_1 > W_0$ , soit  $\nu_1 < \nu_0$  : la lumière émise est de fréquence inférieure à celle de la radiation excitatrice. C'est une diffusion inélastique. Une raie Raman de la série négative ou diffusion Raman Stokes est alors obtenue.

3-  $W_1 < W_0$ , soit  $\nu_1 > \nu_0$  : la molécule atteint un niveau d'énergie inférieur à celui de son état primitif. La radiation émise est de fréquence supérieure à la fréquence excitatrice. C'est une raie Raman de la série positive ou diffusion Raman anti-Stokes.

Les fréquences Raman peuvent se mettre sous la forme :

$$\nu_1 = \nu_0 \pm \nu_{\text{vib}} \pm \nu_{\text{rot}}$$

avec  $\nu_{\text{vib}}$  et  $\nu_{\text{rot}}$  les fréquences propres de vibration et de rotation de la molécule.

Ainsi la différence  $\nu_1 - \nu_0$  entre la fréquence d'une raie Raman et celle de la lumière excitatrice dépend uniquement de la nature de la substance.

Le spectre Raman est constitué de deux séries de raies disposées symétriquement de part et d'autre de la raie excitatrice. Les raies négatives peuvent être nombreuses. Les raies positives ne sont pas toutes observées. Leurs intensités décroissent rapidement. Elles sont toujours beaucoup plus faibles que celles des raies Stokes : la population thermique de Boltzmann du niveau  $\nu_1$  est beaucoup plus faible que celle du niveau  $\nu_0$ .

Les spectres Raman renseignent sur les fréquences propres de vibration d'une molécule. Bien que les vibrations moléculaires résultent des vibrations d'ensemble des atomes de la molécule, les raies Raman peuvent être le plus souvent attribuées aux différentes fonctions de la molécule. Cette méthode permet donc de distinguer les différents produits d'un échantillon.

### II-5-2 : Quelques règles simples :

En considérant le mécanisme d'interaction entre le rayonnement et la molécule, les deux techniques présentent des différences fondamentales :

- L'absorption IR ne peut se produire que si le mouvement de vibration entraîne une variation du moment électrique dipolaire de la molécule.

- La diffusion Raman ne peut être observée que si le mouvement de vibration du mode considéré provoque une variation de la polarisabilité moléculaire (faculté de déformation du nuage de charges négatives et positives constituant la molécule).

On comprend alors pourquoi les deux techniques se complètent. Sans entrer dans les calculs, les quelques règles suivantes méritent d'être retenues :

- Lorsque la molécule possède un centre de symétrie  $i$ , les vibrations symétriques par rapport à ce centre sont actives en Raman et inactives en IR. elles sont symbolisées par  $g$  (gerade en allemand). Par contre les vibrations antisymétriques par rapport à ce centre, symbolisées par  $u$  (ungerade) sont actives en IR et inactives en Raman.

- Lorsque certains modes de vibration sont actifs à la fois en IR et en Raman, on peut conclure avec certitude que la molécule étudiée n'a pas de centre de symétrie.

- Les vibrations d'espèces dégénérées, désignées par E ou F selon que deux ou trois modes sont confondus en une même raie n'apparaissent que si la molécule possède au moins un axe d'ordre supérieur à 2.

- Les modes de vibration totalement symétriques, c'est-à-dire ceux pour lesquels la molécule malgré sa déformation au cours du mouvement de vibration conserve tous les éléments de symétrie qu'elle posséderait au repos, sont toujours actifs en Raman. On les distingue par  $A$ ,  $A_1$ ,  $A'_1$ ,  $A_g$ .

Les vibrations totalement symétriques sont facilement mises en évidence car elles donnent naissance à des raies Raman polarisées tandis que les autres vibrations antisymétriques ou dégénérées correspondent à des raies dépolarisées. Les mesures en lumière polarisées sur les monocristaux, très aisées en spectroscopie Raman permettent une attribution très sûre des raies de vibrations.

### II-5-3 : Matériel :

C'est le modèle T 64 000 de la marque Jobin-Yvon. Il se compose de la partie échantillon, du système dispersif et du détecteur CCD (Charge Coupled Device).

a) : La partie échantillon :

Les échantillons solides sont placés sous l'objectif du microscope confocal au faisceau laser. Le microscope confocal est relié à une caméra qui peut être placée devant le système dispersif. L'observation de l'échantillon s'effectue avec le grossissement choisi. Le réglage optique sur l'échantillon permet de visualiser ce qui est analysé par Raman. Il est intéressant de constater l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la couleur et des grains de la partie analysée.

Nous employons l'objectif de grossissement  $\times 50$  à longue frontale permettant si nécessaire une résolution spectrale de  $2 \mu\text{m}$ . Le signal est alors recueilli à  $180^\circ$  vers le système dispersif.

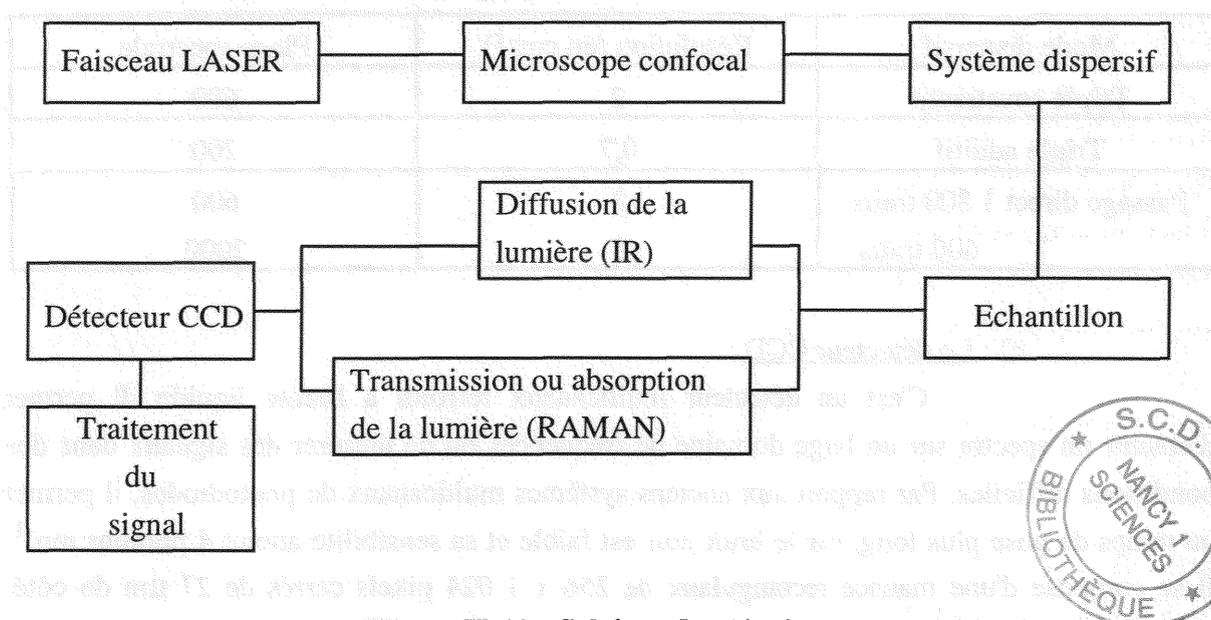


Figure II-10 : Schéma de principe.

b) : Le système dispersif :

Il se compose de deux blocs. Le double étage du pré-monochromateur comporte deux réseaux en série séparés par des miroirs. Après dispersion du signal par le premier réseau, la diffusion Raman arrive sur le deuxième réseau où elle peut être soit refocalisée si l'on travaille en soustractif (triple soustractif), soit dispersée si l'on travaille en additif (triple additif). Le faisceau ainsi obtenu, sans diffusion Rayleigh, arrive dans le spectrographe où il est dispersé par le troisième réseau de  $1800 \text{ traits mm}^{-1}$ , puis envoyé sur le détecteur.

Le spectrographe Raman utilisé présente également la possibilité de travailler en passage direct vers l'étage du spectrographe. Dans ces conditions, le signal traverse un filtre Notch pour éliminer la diffusion Rayleigh et arrive alors directement dans le spectrographe. Dans ce cas, le filtre supprime la diffusion Raman inférieure à  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Les

vibrations à basse fréquence ne sont donc pas étudiées dans cette configuration. Le gain de l'intensité est alors augmenté d'un facteur 10, d'où une meilleure détection des faibles signaux.

Le choix du mode dépend de ce qui est privilégié : la résolution ou la plage des nombres d'ondes étudiée.

Le réseau à 600 traits  $\text{mm}^{-1}$  disperse moins et par conséquent exploite une plus grande gamme de longueurs d'onde avec une meilleure sensibilité. Celui de 1 800 traits  $\text{mm}^{-1}$  permet une meilleure résolution de la longueur d'onde.

**Tableau II-3 : Les différents modes de fonctionnement du spectrographe T 64 000 pour une longueur excitatrice  $\lambda = 500 \text{ nm}$ .**

Mode dispersif	Résolution (en $\text{cm}^{-1}$ )	Plage spectrale
Triple soustractif	2	600
Triple additif	0,7	200
Passage direct 1 800 traits	2	600
600 traits	8	2000

c) : Le détecteur CCD :

C'est un détecteur multicanaux refroidi à l'azote liquide. Il permet d'obtenir un spectre sur un large domaine de fréquences ou de mesurer des signaux dans des conditions difficiles. Par rapport aux anciens systèmes multicanaux de photodiodes, il permet un temps de pose plus long, car le bruit noir est faible et sa sensibilité atteint 4 photons. $\text{mn}^{-1}$ . Il se compose d'une matrice rectangulaire de 256 x 1 024 pixels carrés de 27  $\mu\text{m}$  de côté. Chaque pixel va générer une charge électrique proportionnelle à l'intensité lumineuse perçue, qui est alors numérisée. La résolution spectrale est de 3 pixels. Ce détecteur permet donc d'obtenir rapidement des spectres sans balayage et de vérifier si le faisceau est bien focalisé.

d) : Conditions d'obtention des spectres :

La rouille verte comme la plupart des produits de corrosion présente une grande sensibilité à la chaleur. Une faible puissance laser est donc nécessaire pour éviter une dégradation thermique de l'échantillon. Néanmoins le laser argon ne peut pas descendre au-dessous d'un certain seuil de puissance sans devenir instable. Pour éviter ce phénomène on ajoute un diaphragme sur le trajet optique pour éliminer 50 % environ du faisceau sortant de la source. Ainsi le laser reste stable bien qu'une faible puissance (inférieure au milliwatt) parvienne sur l'échantillon.

Les échantillons étudiés sont des produits finals, donc dans un stade ultime d'oxydation.

## II-6 : La spectroscopie de photoélectrons (XPS).

### II-6-1 : Principe :

#### a) : Energie d'un photoélectron :

Le principe de production d'un photoélectron représenté sur la figure II-11 est très simple. L'énergie du photon incident est suffisante pour ioniser les niveaux d'énergie de liaison  $E_L < h\nu$  et provoque l'éjection directe d'un photoélectron.

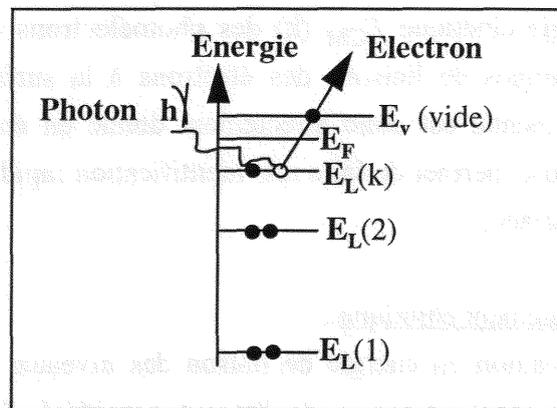


Figure II-11 : Processus d'émission d'un photoélectron.

En appliquant le principe de conservation de l'énergie, on obtient alors :

$$(1) \quad E_{LV}(k) = h\nu - E_C(k)$$

où

-  $E_{LV}(k)$  est l'énergie de liaison de l'électron de l'orbitale  $k$  (dans l'état ionisé) par rapport au niveau du vide  $E_V$ .

-  $E_C(k)$  est l'énergie cinétique du photoélectron émis.

L'énergie de liaison peut également être définie par rapport au niveau de Fermi  $E_F$ . On a la relation :

$$E_V = E_F + \Phi_e \text{ où } \Phi_e \text{ est le potentiel de sortie de l'échantillon.}$$

Donc l'énergie de liaison du photoélectron par rapport au niveau de Fermi peut s'écrire:

$$E_{LF}(k) = h\nu - E_C(k) - \Phi_e$$

Si l'analyseur est en contact électrique avec l'échantillon, leurs niveaux de Fermi sont identiques. Cependant les potentiels de sortie de l'échantillon  $\Phi_e$  et de l'analyseur  $\Phi_a$  ne sont pas identiques et l'énergie cinétique mesurée expérimentalement  $E_{CM}(k)$  obéit à la relation (2) :

$$E_{CM}(k) + \Phi_a = E_C(k) + \Phi_e$$

On en déduit donc que l'énergie de liaison d'un photoélectron d'un niveau  $k$  par rapport au niveau de Fermi est déterminé expérimentalement par la relation :

$$(2) \quad E_{LF}(k) = h\nu - E_{CM}(k) - \Phi_a$$

$\Phi_a$  est déterminé expérimentalement par une procédure d'étalonnage. Ainsi la mesure de l'énergie cinétique  $E_{CM}(k)$  des photoélectrons effectué par l'analyseur permet de calculer les énergies de liaisons des électrons à la surface du solide. Dans la pratique, le spectre expérimental est donc directement donné en énergie de liaison par le système informatique. Celui-ci permet de faire une identification rapide de la nature chimique des éléments présents en surface.

b) : Le déplacement chimique :

La position en énergie de liaison des niveaux de coeur examinés par XPS dépend de l'environnement chimique de l'atome considéré. Tout changement d'état chimique entraîne une perturbation importante sur les électrons de valence qui se répercute sur les électrons des niveaux de coeur. K. Siegbahn et *coll.*<sup>26</sup> ont proposé le modèle du potentiel de charge pour rendre compte des valeurs des déplacements chimiques observées expérimentalement. Dans ce modèle on montre que le déplacement chimique d'un niveau de coeur d'un atome  $i$  passant d'un état chimique (1) à un état (2) peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta E(i) = k [q_i(2) - q_i(1)] + [V_i(2) - V_i(1)]$$

Le premier terme correspond à la variation de la charge de valence de l'atome  $i$ . Ainsi ce terme montre que lorsque la charge de valence d'un atome augmente (ex :  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), l'énergie de liaison des électrons du niveau considéré devient plus grande. C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement pour les spectres Fe2p du fer, mais cette règle n'est pas générale (ex: Co2p<sup>3/2</sup>).

<sup>26</sup> K. Siegbahn, C. Nordling, G. Hohanson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, "ESCA : Applied to free molecules" North Holland Amsterdam (1969).

Le second terme ( $V_i = \sum_j q_j / R_{ij}$ ) correspond à la contribution des atomes voisins  $j$  de charge  $q_j$  au potentiel de l'atome  $i$ . En pratique on constate que lorsque l'électronégativité (ou affinité électronique  $\chi$ ) d'un atome voisin augmente, l'énergie de liaison du niveau de coeur considéré a tendance à augmenter.

c) : Couplage spin-orbite :

La position et la vitesse de l'électron autour du noyau sont caractérisées par le vecteur moment cinétique orbital  $\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ . L'électron possède également un moment cinétique intrinsèque qui est le spin  $\vec{s}$ . Les valeurs de  $\|\vec{l}\|$  et de  $\|\vec{s}\|$  sont quantifiées et sont caractérisées par les nombres quantiques  $l = 0, 1, 2, \dots$  et  $s = 1/2$  pour les électrons. Pour connaître tous les niveaux d'énergie possibles, il faut tenir compte du couplage entre le moment cinétique orbital et le spin. Dans le cadre de la théorie du couplage  $j$ - $j$ <sup>27</sup>, le moment cinétique total d'un électron est  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ . Ce dernier est caractérisé par un nombre quantique  $j$  tel que :

$$|l - s| \leq j \leq |l + s|$$

où  $j$  prend des valeurs discrètes dans l'intervalle  $[|l - s|, |l + s|]$  par saut de une unité.

Connaissant les valeurs de  $n$  (nombre quantique principal) et de  $l$  pour un électron, on en déduit alors facilement tous les niveaux d'énergie possibles :  $1s^{1/2}$ ,  $2s^{1/2}$ ,  $2p^{1/2}$ ,  $2p^{3/2}$ ,  $3s^{1/2}$ ,  $3p^{1/2}$ ,  $3p^{3/2}$ ,  $3d^{3/2}$ ,  $3d^{5/2}$ ...où le nombre quantique  $j$  du moment cinétique total apparaît en exposant.

La séparation entre deux niveaux d'énergie de nombre quantique  $j$  différent varie selon l'élément chimique considéré. Par exemple dans le cas du fer, les niveaux  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$  se distinguent très bien, car ils sont séparés d'environ 13 eV. Le rapport d'intensité théorique du doublet  $2p^{1/2}$ - $2p^{3/2}$  est donné par le quotient de la dégénérescence  $(2j+1)$ <sup>27</sup> des deux niveaux, soit un rapport d'intensité respectif de 1 : 2.

d) : Effets de l'état final :

Quand on observe un spectre XPS, on s'attend à ne voir qu'une seule composante centrée autour de l'énergie  $E_L(k)$ . Cependant dans certains cas, on observe la présence de composantes secondaires autour de la composante principale qui correspondent à plusieurs états finals possibles pour l'atome ionisé. On distingue :

<sup>27</sup> D. Briggs and M.P. Seah, Practical surface analysis edited by D. Briggs and M.P. Seah, (1983), p 83, Appendix 6, p 186, p 184, p 88, p 113.

- *les éclatements multiplets* : ces phénomènes apparaissent lorsque l'atome possède des électrons non liés dans la bande de valence. Après ionisation d'un niveau de coeur, il peut exister plusieurs configurations de spin d'énergies différentes.

- *les pics de "shake up"* : le départ du photo-électron du niveau de coeur provoque le passage d'un électron de valence vers un niveau d'énergie vide supérieur. Ce processus nécessite une énergie quantifiée qui n'est plus disponible pour le photoélectron, c'est à dire que son énergie cinétique diminue. On observe alors un pic satellite situé à une énergie de liaison plus élevée par rapport au pic principal.

- *les pics de "shake off"* : l'éjection du photo-électron s'accompagne d'une ionisation supplémentaire due au départ d'un électron de valence. L'état final de l'atome est doublement ionisé. Un pic satellite apparaît à une énergie de liaison plus élevée que celle du pic principal (séparation en énergie plus importante que pour le "shake up"). Néanmoins ces transitions sont peu visibles pour les matériaux solides car la perte d'énergie n'est plus quantifiée.

Les processus du type éclatements multiplets et "shake up" sont visibles sur les spectres Fe2p des oxydes de fer<sup>28</sup>. Expérimentalement, cela se traduit par l'apparition de pics satellites et un élargissement considérable du spectre Fe2p des oxydes de fer par rapport au fer métallique.

## II-6-2 : Matériel :

Dans la chambre utilisée plusieurs techniques d'analyse sont disponibles (XPS, UPS, LEED). Dans ce travail seul la spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée et nous nous limiterons donc à la description de cette technique.

Pour réaliser une expérience XPS, il est nécessaire de posséder cinq éléments principaux schématisés sur la figure II-12.

---

<sup>28</sup> K. Wandelt, Surf. Sci. Reports 2, (1982), pp 1-121.

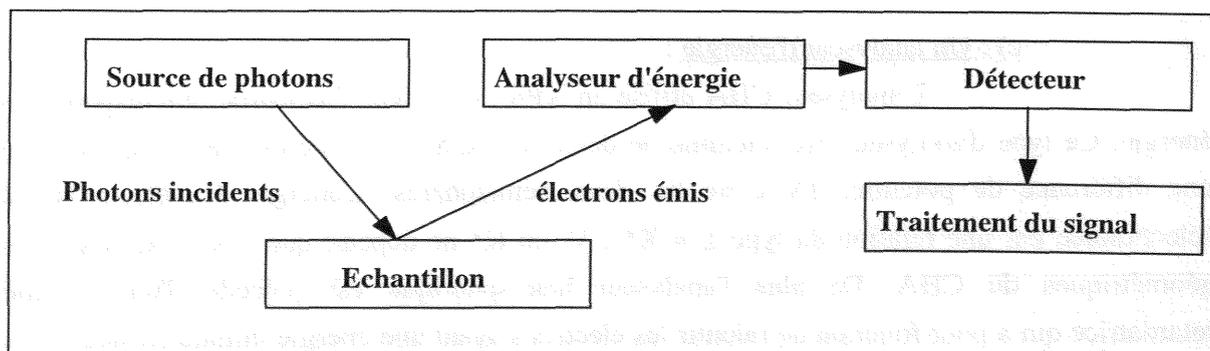


Figure II-12 : Schéma synoptique d'une expérience XPS (d'après J.J. Ehrhardt<sup>29</sup>)

On distingue donc :

a) : Une source de photons X :

Le principe de fonctionnement de la source XPS est identique à celui utilisé dans les tubes classiques à rayons X. Il s'agit d'effectuer le bombardement électronique d'une anode. Ce bombardement effectué avec une tension d'accélération de 15 kV est suffisamment puissant pour provoquer l'ionisation de certains niveaux de coeur (couches K, L...) de l'anode. Les électrons d'énergie de liaison supérieure viennent alors occuper les niveaux de coeur vide et l'énergie ainsi récupérée provoque l'émission de photons X. Pour une source classique à deux anodes Mg et Al utilisée dans notre laboratoire, la raie d'émission majoritaire est la raie  $K\alpha_1\alpha_2$  (transitions  $2p^{1/2} \rightarrow 1s$  et  $2p^{3/2} \rightarrow 1s$ ) située respectivement à la valeur 1 253,6 eV et 1 486,6 eV. Cependant le spectre d'émission d'une telle source ne correspond pas à un rayonnement purement monochromatique. Celui-ci est en effet constitué d'un ensemble de raies parasites ( $K\alpha_3, K\alpha_4, \dots$ ) et d'un bruit de fond de freinage continu (Bremsstrahlung).

Etant donné la puissance reçue par l'anode ( $\approx 500$  Watt), celle-ci est continuellement refroidie par un système de circulation d'eau.

b) : L'échantillon :

Celui-ci est relié à la masse pour faciliter l'écoulement des charges électrostatiques en surface. Néanmoins, lorsque l'échantillon est isolant, une charge électrostatique permanente reste présente en surface. Cette charge provoque un déplacement en énergie (quelques eV) de l'ensemble du spectre. La valeur de ce déplacement est estimée en utilisant la position d'une transition de référence (par exemple la transition C1s du carbone de contamination à 284,6 eV).

<sup>29</sup> J.J. Ehrhardt, Introduction à la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X-ESCA, (1979) Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques ENSIC Nancy.

c) : Un analyseur d'énergie :

L'analyseur CHA utilisé en XPS est de type électrostatique dispersif en énergie. Ce type d'analyseur est constitué de deux hémisphères concentriques. On applique une différence de potentiel  $\Delta V$  entre les deux hémisphères. L'énergie des électrons est sélectionnée par une relation du type  $E = K^* \cdot V$ , où  $K^*$  ne dépend que des caractéristiques géométriques du CHA. De plus l'analyseur hémisphérique est précédé d'une lentille retardatrice qui a pour fonction de ralentir les électrons ayant une énergie initiale  $E_1$  jusqu'à ce que leur énergie finale soit égale à  $E_2$ . Le facteur de retard de la lentille est défini par  $F = E_1 / E_2$ <sup>29</sup>. L'analyseur peut fonctionner selon deux modes:

- *A résolution relative constante  $\Delta E / E = K$* 

Le facteur de retard F est maintenu constant et la sélection en énergie est réalisée par l'analyseur hémisphérique.

- *A résolution absolue constante  $\Delta E = K$* 

Le facteur de retard F est variable. La sélection en énergie est effectuée par la lentille retardatrice de manière à ce que l'énergie  $E_2 (= E_1 / F)$  des électrons dans l'analyseur hémisphérique soit constante.

Dans ce travail, nous avons uniquement utilisé le second mode dénommé encore FAT ou CAT pour "Fixed Analyser Transmission" ou "Constant Absolute Transmission" respectivement.

d) : Un détecteur d'électrons :

Ce dispositif permet de détecter et d'amplifier le signal reçu grâce à un système de multiplicateur d'électrons (Chanelplates). Chaque électron frappant le détecteur génère une impulsion d'électrons amplifiée par un gain de l'ordre de  $10^6$  à  $10^8$ .

e) : Le traitement du signal :

Les séries d'impulsion obtenues à la sortie du détecteur sont transformées en un signal numérique. Le spectre ainsi obtenu correspond à un nombre de coups par secondes (cps s-1) représenté en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Un logiciel informatique permet d'effectuer plusieurs opérations telles que:

+ Le lissage des courbes pendant l'acquisition du spectre. Cette opération est réalisée en effectuant plusieurs balayages en énergie et en moyennant le signal obtenu entre deux passages. Le lissage permet d'augmenter le rapport signal sur bruit.

+ Le traitement informatique des spectres obtenus. Diverses opérations sont possibles telles que la détermination de la position d'une ligne de base (méthode de Shirley), le calcul de l'aire d'un pic, l'ajustement des spectres à l'aide d'une ou plusieurs composantes de forme standard (Gaussienne, Lorentzienne...).

La détermination de la position d'une ligne de base est une opération essentielle pour l'analyse quantitative. Elle consiste à identifier la partie du spectre qui correspond à la base des pics et à la soustraire du signal total. Cette opération est réalisée à l'aide de logiciels spécialisés qui utilisent des algorithmes mathématiques pour trouver la meilleure approximation de la ligne de base. Une fois la ligne de base déterminée, il est possible de calculer l'aire sous chaque pic, ce qui permet de quantifier la concentration des différents éléments analysés.

Le calcul de l'aire d'un pic est une autre opération importante. Elle permet de mesurer la quantité de matière présente dans un échantillon. Pour cela, il faut intégrer le signal du pic sur toute sa largeur. Cette opération est également automatisée par les logiciels d'analyse. L'ajustement des spectres à l'aide de composantes de forme standard est une technique avancée qui permet de modéliser un spectre complexe en fonction de plusieurs pics élémentaires. Cette méthode est particulièrement utile pour l'analyse de mélanges complexes où les pics se chevauchent.

Paramètre	Unité	Valeur
Position du pic	nm	100
Largeur du pic	nm	10
Hauteur du pic	au	1000
Intensité de la base	au	100

La doublet de raies K $\alpha$  est caractérisé par une raie principale et une raie secondaire. La raie principale est plus intense que la raie secondaire. Cette configuration est typique des éléments lourds et est utilisée pour leur identification.

## II-7 : La microscopie électronique en transmission.

### II-7-1 : Introduction :

La réalisation du premier microscope électronique en transmission (M.E.T.) date d'un demi-siècle. D'une manière générale, le microscope électronique en transmission est utilisé pour visualiser la matière dans son volume, simultanément dans l'espace réel et dans l'espace réciproque (espace de Fourier).

Des progrès spectaculaires ont porté sur la nature des sources d'électrons et la correction des défauts instrumentaux. Ils permettent d'atteindre des résolutions spatiales de 0,1 à 0,2 nm. La structure des matériaux cristallins peut ainsi être visualisée à l'échelle atomique.

Une avancée technique importante est aussi celle du couplage désormais possible de la microscopie électronique haute résolution et des microanalyses chimiques. L'utilisateur peut ainsi disposer dorénavant à la fois d'une information diffractiologique, structurale directe et microchimique.

### II-7-2 : Types de rayonnement et résolution :

#### a) : Rayonnements électromagnétiques et corpusculaires :

On peut distinguer deux types de rayonnements suivant leur nature : Les rayonnements électromagnétiques et les rayonnements corpusculaires.

**Tableau II-4 : Distribution des rayonnements en fonction de l'énergie :**

		Rayonnements électromagnétiques				
		$\gamma$	RX	UV	visible	IR
$E(\text{eV})$	$10^8$	$10^6$	$10^4$	$10^2$	1	$10^{-2}$
	ion	proton	$e^-$	neutron		
	Rayonnements corpusculaires					

La dualité onde-corpuscule se traduit par une relation entre longueur d'onde associée et énergie  $E$ .

- *Rayonnements électromagnétiques :*

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \text{ d'où } \lambda = \frac{hc}{E}$$

Avec : h : Constante de Planck.

v : La fréquence de la lumière dans le vide.

c : La vitesse de la lumière dans le vide.

$$\text{Numériquement : } \lambda (\text{\AA}) = 12\,400 / E (\text{eV})$$

- *Rayonnements corpusculaires :*

Selon la théorie de De Broglie, à une particule en mouvement est associée une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

Avec : m : Masse de la particule.

Dans le cas des électrons très énergétiques, il faut tenir compte de la masse relativiste :

$$m = \frac{m_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}}$$

Avec :  $m_0$  : Masse de l'électron au repos.

v : Vitesse de l'électron.

$$\text{Numériquement : } \lambda (\text{\AA}) = \frac{12,26}{\sqrt{E(1 + 0,98 \cdot 10^{-6} E)}}$$

b) : Limite de résolution optique :

La caractéristique principale de tout microscope électronique est sa résolution ou pouvoir séparateur d. C'est la plus petite distance entre deux points de l'objet que le microscope permet de résoudre dans l'image. Elle est liée à la longueur d'onde  $\lambda$ , à l'indice de réfraction n du milieu entre l'objet et l'objectif et à l'ouverture  $\alpha$  de l'objectif par la relation:

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$$

Lorsque l'on diminue la distance de résolution  $d$ , on dit qu'on améliore la résolution du microscope. Pour y arriver, il y a trois solutions :

- Diminuer la longueur d'onde  $\lambda$ .
- Augmenter l'ouverture  $\alpha$ .
- Augmenter l'indice de réfraction.

Pour le microscope électronique on ne sait pas construire des objectifs à grande ouverture. L'indice de réfraction du vide est égal à 1. Donc le gain en résolution n'est lié qu'au gain considérable sur  $\lambda$ . Pour les électrons, l'expression se simplifie car  $\sin\alpha \approx \alpha$  et  $n = 1$  :

$$d = \frac{0,61\lambda}{\alpha}$$

**Tableau II-5 : Ordre de grandeur du pouvoir séparateur.**

E (en keV)	$\lambda$ (en nm)	$\alpha$ (en rad)	d (en nm)
100	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,451
200	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,305
1000	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,106

Cette excellente résolution de l'optique électronique de même ordre de grandeur que celle des distances interatomiques dans la matière se paie par :

- La nécessité d'un bon vide dans le microscope.
- Une faible pénétration des électrons dans l'objet nécessitant des techniques spéciales de préparation d'objets très minces.
- Forte interaction électron-matière produisant des dégâts d'irradiation.

### II-7-3 : Organes du microscope électronique à transmission :

#### a) : Introduction :

Un microscope électronique à transmission comprend un canon à électron et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.

Il se compose d'un système d'illumination constitué en général de deux condensateurs, d'un objectif qui forme une première image de l'objet appelée image intermédiaire et d'un système d'agrandissement d'image composé de plusieurs lentilles, de

projection. Des diaphragmes limitent le faisceau d'électrons au niveau du système d'illumination (diaphragme de condensateur), au niveau de l'objectif (diaphragme d'ouverture ou de contraste) et au niveau de l'image intermédiaire (diaphragme de sélection).

L'objet est placé près de la face d'entrée de l'objectif. L'image finale est recueillie sur un convertisseur d'image : Ecran fluorescent, film photographique ou caméra. L'ensemble est placé sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes de gaz ambiant.

b) : La source d'électrons :

Les électrons sont produits par un canon à électrons et accélérés par une tension positive stabilisée. Les sources d'émissions thermo-ioniques sont les plus fréquentes.

Les électrons sont émis par chauffage à 3 000 K d'un filament de tungstène (W) ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>) soudé à un fil de tungstène. Les électrons sont ensuite attirés par l'anode (potentiel positif) après avoir été focalisés par le Wehnelt (potentiel négatif).

Le point de focalisation maximale constitue la véritable source d'électrons pour l'optique électronique ( $\varphi = 100 \mu\text{m}$ ).

c) : Les lentilles électromagnétiques :

Dans la majorité des microscopes, on utilise des lentilles électromagnétiques alimentées par un courant stabilisé.

La convergence d'une lentille électromagnétique est de la forme :

$$C = \frac{1}{f} = \frac{k}{E_0} \int H_z^2 dz$$

Avec : f : Distance focale.

k : Constante.

H<sub>z</sub> : Composante du champ magnétique selon l'axe optique Oz.

- *Les condensateurs* :

Le système comprenant 2 à 4 lentilles conditionne le mode d'éclairage de l'objet : éclairage parallèle ou convergent.

- *L'objectif* :

Il assure la mise au point sur l'objet et ses qualités conditionnent celles du microscope dans son ensemble, et en particulier la résolution. La distance focale usuelle f est de 2 à 3 mm et son grandissement de 100.

- *Le système projecteur :*

Il comporte 2 à 4 lentilles (de diffraction, intermédiaire et de projection finale). Selon son mode d'excitation, il projette sur l'écran soit le cliché de diffraction de l'objet, soit l'image de l'objet.

Le grandissement total de l'image  $G$ , variable à volonté entre  $10^3$  et  $10^6$ , est tel que :

$$G = G_0 \cdot G_p$$

Avec :  $G_0$  : Grandissement de l'objectif.

$G_p$  : Grandissement des lentilles projectives.

- *Les diaphragmes :*

Diaphragme de condensateur : Il est situé sous le condensateur 2 et centré selon l'axe optique et permet de ne garder que la partie centrale du faisceau incident.

Diaphragme objectif : Il est situé dans le plan focal arrière de l'objectif. Il permet de sélectionner une partie des faisceaux diffractés par l'objet pour former l'image.

Diaphragme de sélection : Il est situé dans le plan image. Il permet de sélectionner une partie de l'objet pour former son cliché de diffraction.

#### II-7-4 : Les aberrations :

Dans l'expression du pouvoir séparateur, nous n'avons considéré que l'influence de l'aberration de diffraction sur les bords du diaphragme objectif, l'objectif étant supposé parfait.

En réalité, trois autres types d'aberrations affectent le système optique en MET. Elles sont causées par les imperfections de l'objectif mais aussi par la source d'électrons et l'objet lui-même.

a) : L'aberration sphérique :

Elle constitue le principal défaut de l'objectif. Les électrons qui suivent une trajectoire proche de l'axe optique convergent vers un point A tandis que ceux dont la trajectoire fait un angle  $\alpha$  avec l'axe convergent vers un point B.

Il en résulte un disque d'aberration dans le plan objet.

b) : L'aberration de stigmatisme :

Elle se traduit par l'image elliptique d'un point. L'objectif n'a pas une symétrie de révolution parfaite. La distance focale diffère selon deux plans axiaux perpendiculaires des trajectoires des électrons.

La correction d'astigmatisme s'effectue à l'aide de stigmatiseurs qui superposent des champs magnétiques elliptiques correcteurs à ceux de la lentille.

c) : L'aberration chromatique :

Cette aberration est due à ce que, dans un faisceau polychromatique, les électrons les plus lents sont les plus déviés et convergent vers un point C plus proche de l'objectif.

Il en résulte un disque d'aberration dans le plan image.

d) : Limite de résolution :

L'astigmatisme pouvant être correctement corrigé et l'aberration chromatique étant mineure dans les MET à moyenne tension travaillant sur un objet mince, la résolution effective est liée à la combinaison de l'aberration de diffraction et de l'aberration sphérique. Le diamètre du disque de confusion résultant est la somme quadratique de ceux liés à ces deux aberrations.

## II-8 : La torche à plasma.

### II-8-1 : Introduction :

C'est une spectrométrie d'analyse élémentaire qui se différencie des autres spectrométries atomiques d'émission par ses propriétés d'excitation à haute température. Ces sources d'excitation thermique vaporisent, atomisent, excitent et ionisent efficacement. Elles permettent d'atteindre un grand nombre de désexcitations radiatives dans le même temps pour plusieurs éléments en solution. La torche à plasma permet donc l'analyse de plusieurs éléments dans le même temps. Elle concerne une large gamme d'éléments dans différents types d'échantillons, mais ne s'adresse pas aux gaz rares. C'est une méthode d'analyse qualitative, quantitative et sensible : La détection des éléments à l'état de traces est de l'ordre du ppm. Cette technique est connue sous le nom de plasma induit, plus connue sous l'appellation ICP : Inductively Coupled Plasma.

### II-8-2 : Principe :

L'échantillon est soumis à des températures suffisamment élevées pour provoquer non seulement la dissociation des constituants de l'échantillon en atomes, mais aussi pour induire une quantité suffisante d'excitation et d'ionisation par collisions entre les atomes, les ions  $\text{Ar}^+$  et les électrons du plasma. Lors de l'excitation, les électrons des atomes passent à un niveau d'énergie supérieur. L'ionisation conduit à l'expulsion d'électrons de l'orbitale périphérique de l'atome.

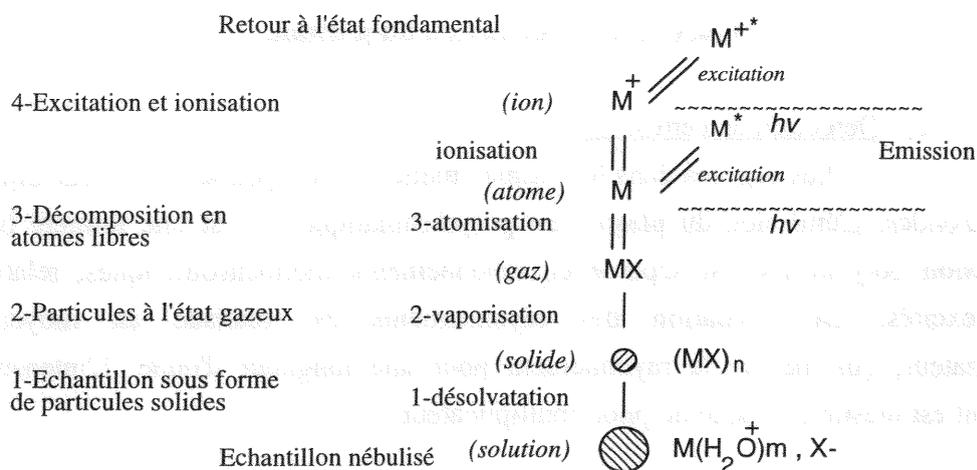
Une fois que les atomes ou les ions ont atteint leurs états d'excitation, ils peuvent descendre vers un niveau plus bas en énergie, par transition d'énergie thermique (énergie transférée au cours de collisions avec d'autres particules) ou radiative (absorption ou émission). Cette désexcitation conduit à l'émission de photon  $h\nu$ . Ainsi, tous les atomes et les ions des différents éléments excités peuvent émettre leurs rayonnements caractéristiques au même moment. L'intensité de l'émission est mesurée pour une longueur d'onde spécifique afin de déterminer la concentration de l'élément analysé. La torche à plasma apporte donc une certaine flexibilité dans le choix des longueurs d'onde d'émission pour les différents éléments d'une même solution. Toutefois, les raies d'émission choisies pour les différents éléments ne doivent pas interférer entre elles.

### II-8-3 : Caractéristiques de la méthode :

La solution à analyser, qui constitue l'échantillon, est soumise à différents processus lors de son introduction dans le plasma, source d'excitation formée à partir de flux d'argon. Les rayonnements émis sont détectés.

#### a) : Préparation de l'échantillon :

L'échantillon se présente sous forme de brouillard lors de son introduction dans le plasma. Il est alors conduit vers le centre du plasma par un courant d'argon. Le schéma suivant décrit les différentes étapes lorsqu'une goutte de solution est introduite dans le plasma. Du fait du temps de séjour relativement long des particules dans le plasma, il y a peu d'effet de matrice.



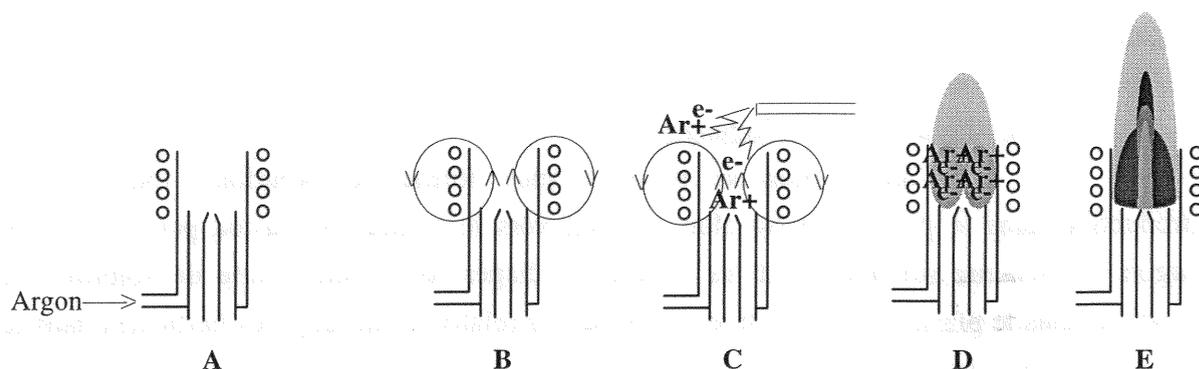
**Figure II-13 : Procédé de décomposition et de transformation de l'échantillon dans le plasma.**

#### b) : Formation du plasma, source d'excitation :

Le plasma se compose d'un gaz inerte de haute énergie, ionisé par un champ électrique alternatif. Il atteint des températures plus élevées que les flammes et les fours, de l'ordre de 6 000 à 10 000 K.

L'argon tourbillonnant arrive à travers la torche (A). Quand la puissance du générateur de fréquence est appliquée à la buse, un courant alternatif limité à la bobine d'induction oscille à la vitesse correspondant à la fréquence du générateur. Les oscillations du courant dans le tube donnent naissance à un champ électrique et magnétique au sommet de la torche (B). Une décharge par étincelle est provoquée dans le gaz (C). Une fraction appréciable supérieure à 1% d'électrons et d'ions positifs, en nombres pratiquement égaux, apparaît en plus des molécules neutres et des atomes d'argon. Ces électrons sont alors confinés dans le champ magnétique et sont accélérés (D). Dotés de hautes énergies, ils tourbillonnent et se heurtent

aux atomes d'argon, récupérant ainsi davantage d'électrons. Cette ionisation de l'argon se poursuit en chaîne, décomposant le gaz en électrons et en ions d'argon : Le plasma est formé.



**Figure II-14 : Formation du plasma.**

c) : Détection de l'émission :

Les espèces dans le plasma émettent des rayonnements pour différentes longueurs d'ondes. L'émission du plasma est polychromatique : C'est une lumière blanche. Cette émission polychrome est séparée en rayonnements monochromatiques, relatifs aux éléments excités. La séparation des rayonnements est réalisée au moyen d'un monochromateur, qui mesure le rayonnement pour une longueur d'onde. L'intensité d'un rayonnement est mesurée à l'aide du photomultiplicateur.

**II-8-4 : Conditions d'opérations :**

L'appareil employé est un spectromètre d'émission atomique Perkin Elmer Plasma 2 000 couplé à un plasma d'argon généré par induction. La caractérisation élémentaire est effectuée par deux monochromateurs dans la bande UV-Visible, soit de 160 à 800 nm. Les conditions d'opération sont déterminées par un certain nombre de paramètres. Les plus courants sont la tension PMT, la puissance du générateur de fréquence, la hauteur de vue, le débit d'argon, le débit de la solution dans le plasma et le temps d'intégration. Les quatre premiers paramètres cités permettent d'optimiser le rapport signal sur bruit. Le temps d'intégration et le débit de la solution dans le plasma permettent de choisir une durée d'analyse compatible avec un signal exploitable.

Nous analysons les éléments fer, soufre, nickel et magnésium en solution. Nos mesures sont réalisées à 238,204 nm pour l'analyse des espèces du fer, à 180,731 nm pour celles du soufre, à 221,647 pour celles du nickel et à 280,70 pour celles du magnésium. Elles n'interfèrent pas avec les émissions des autres éléments présents en solution. Ce sont les plus

sensibles, pour toutes sauf pour celle du magnésium. Pour chaque élément dosé, une optimisation est réalisée : Les paramètres conservés pour chaque élément sont ceux correspondant au meilleur rapport signal sur bruit.

### II-8-5 : Echantillonnage, calibration et précisions :

L'analyse est élémentaire, ce n'est pas une spéciation. La solution peut être polluée par des espèces soufrées autres que les sulfates et les sulfites. Le distillateur employé au laboratoire possède des parties métalliques, qui pourraient donc apporter du fer. Afin de limiter ces apports résiduels, les solutions ont été diluées dans l'eau distillée passée sur résine (système MilliQ de Millipore). Nous avons stabilisé les échantillons par ajout d'acide chlorhydrique. Nous vérifions qu'il ne se produit aucune précipitation. Les signaux des constituants de cet acide n'interfèrent pas avec ceux des éléments analysés.

#### a) : Préparation des standards :

Les ions ferreux et ferrique ne sont donc pas distingués. Pour la réalisation des standards, il est donc possible d'employer une solution d'ions ferreux ou ferriques. Nous avons préparé une solution mère à partir de sel ferreux pure à 99,9 %, du chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2$ ). Dans le cas du dosage du soufre, la solution mère est réalisée avec une solution de sulfate de magnésium pure à 99,9 % ( $\text{MgSO}_4$ ), ce qui permet de faire le standard magnésium en même temps. Dans le cas du nickel nous utilisons du chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2$ ) pur à 99,9 %.

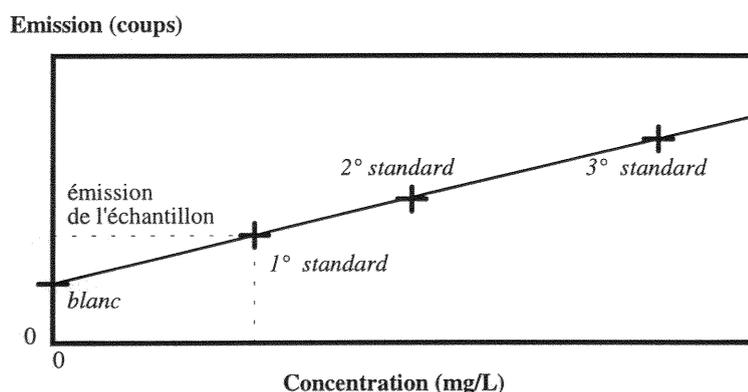
Les standards contiennent plusieurs éléments. Les éléments à analyser doivent être compatibles avec les autres espèces de la solution afin qu'aucune précipitation n'apparaisse. Les standards sont stabilisés par ajout de 5 % d'acide chlorhydrique. Il en est de même pour le blanc, constitué du solvant utilisé et de 5 % d'acide chlorhydrique, afin de conserver les conditions d'opération. Les standards sont externes et sont renouvelés à chaque analyse.

#### b) : Précisions :

Les interférences entre les différentes émissions sont minimisées.

Pour une précision de  $\pm 10$  %, la concentration de l'élément dans l'échantillon doit être au moins cinq fois plus élevée que la limite de détection. Pour une précision de  $\pm 2$  %, elle doit alors être cent fois plus élevée que la limite de détection. La limite supérieure de l'étalonnage linéaire est habituellement  $10^4$  à  $10^6$  fois la limite de détection pour une émission particulière. Les mesures réalisées près ou à la valeur de la limite de détection ne peuvent pas être considérées comme quantitatives.

Les limites de détection sont en général de l'ordre du  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Dans le cas du fer cette limite de détection est de  $3 \mu\text{g l}^{-1}$ , pour le soufre elle est de  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , pour le nickel elle est de  $0,34 \mu\text{g l}^{-1}$  et pour le magnésium elle est de  $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dans ce cas pour une précision à  $\pm 2 \%$ , les concentrations doivent donc être respectivement pour le fer de l'ordre de  $100 \times 3 \mu\text{g l}^{-1}$ , pour le soufre de  $100 \times 50 \mu\text{g l}^{-1}$ , pour le nickel de  $100 \times 0,34 \mu\text{g l}^{-1}$  et pour le magnésium de  $100 \times 0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ , soit de  $0,3 \text{ mg l}^{-1}$ , de  $5 \text{ mg l}^{-1}$ , de  $0,034 \text{ mg l}^{-1}$  et de  $0,001 \text{ mg l}^{-1}$ . Pour une précision à  $\pm 10 \%$ , les concentrations doivent donc être respectivement multipliées par 5. Nous utiliserons cette unité de concentration pour établir les courbes d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage de l'intensité d'émission en fonction de la concentration sont établies à partir des données obtenues pour les standards.



**Figure II-15 : Courbe d'étalonnage.**

Les facteurs de corrélation de ces étalonnages sont ensuite calculés pour vérifier la linéarité des courbes d'étalonnage. Les erreurs de manipulations engendrées par les dilutions réalisées doivent être aussi prises en compte. La tolérance du matériel utilisé est donnée par le constructeur.

**Pour la thèse de Lilian SIMON,**

**Il n'y a pas de page 85-86.**

# CHAPITRE III



### III

## SYNTHESE, CARACTERISATION ET DIAGRAMME DE POURBAIX DE LA ROUILLE VERTE II SULFATEE

### III-1 : Introduction.

Sans reprendre l'étude complète effectuée par A.A. Olowe<sup>1</sup> au cours de sa thèse, le but de ce chapitre est de déterminer avec précision la composition de la rouille verte II sulfatée.

Nous avons été amenés à reprendre des expériences sur la rouille verte II sulfatée, puisque celle-ci est le produit de l'oxydation de la rouille verte I sulfitée, produit principal de notre étude. (Courbes de potentiel et de pH en fonction du temps sont exposées dans le chapitre suivant). Pour confirmer la nature des différents composés intervenant lors des étapes de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux, nous avons utilisé la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer.

Les spectres Mössbauer mesurés, à la température de 78 K, de la seconde étape d'oxydation nous ont surpris. En effet, le rapport des deux espèces du fer présentes dans la rouille verte II sulfatée était  $Fe^{II} / Fe^{III} = 2/1$ , alors que A.A. Olowe dans sa thèse proposait une formule chimique correspondant plutôt à un rapport de 5/2.

#### III-1-1 : Spectres Mössbauer :

##### a) : Travaux antérieurs :

Lors de son travail de thèse, A.A. Olowe calculait les spectres Mössbauer à l'aide de cinq doublets quadrupolaires, trois ferreux et deux ferriques. En déterminant, sur ces spectres l'abondance de chaque espèce du fer sans s'occuper de leurs différents environnements on obtient, un rapport  $Fe^{II} / Fe^{III} = 65,3 / 34,7 = 1,88 \approx 2 / 1$ , à une température identique à celle que nous avons utilisée, 78 K. Ainsi, les spectres d'Olowe

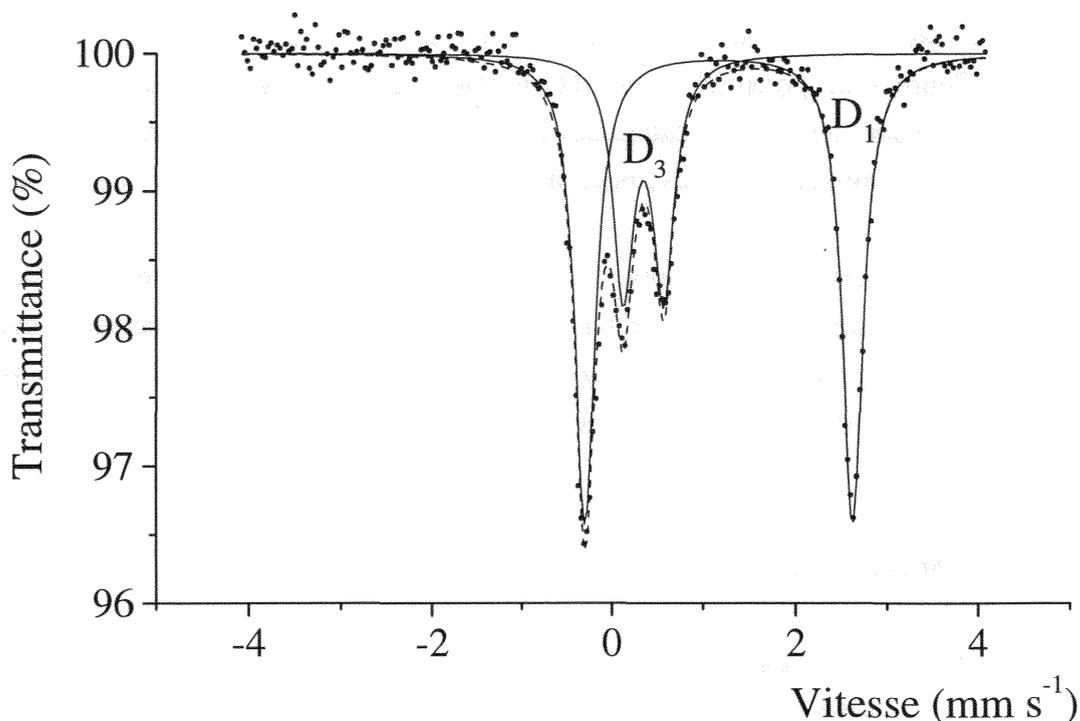
<sup>1</sup> A.A. Olowe, Thèse, Nancy, (1988).

présentaient également un pourcentage d'ions ferriques plus important que ne le montrait la formule chimique proposée. Ceci fut attribué à une oxydation in situ des ions ferreux en ions ferriques à l'intérieur de la rouille verte, au cours de la préparation à l'air libre de l'échantillon à analyser.

b) : Derniers travaux :

Afin de résoudre ce problème, nous avons synthétisé de la rouille verte II sulfatée de plusieurs façons différentes :

1) Oxydation de la rouille verte I sulfitée : nous nous sommes placés à  $R = 0,6$ , pour être dans le domaine où l'hydroxyde ferreux s'oxyde en rouille verte I sulfitée puis en rouille verte II sulfatée. Nous avons utilisé de la soude et de la mélantérite pour la précipitation de l'hydroxyde ferreux. Les ions sulfite sont introduits dans la solution sous forme du sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  après précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Nous présentons ci-dessous le spectre Mössbauer et les paramètres hyperfins obtenus pour la rouille verte II ainsi formée.



**Figure III-1 : Spectre Mössbauer à 78 K, de la rouille verte II sulfatée obtenue à l'issue de l'oxydation de la rouille verte I sulfitée.**

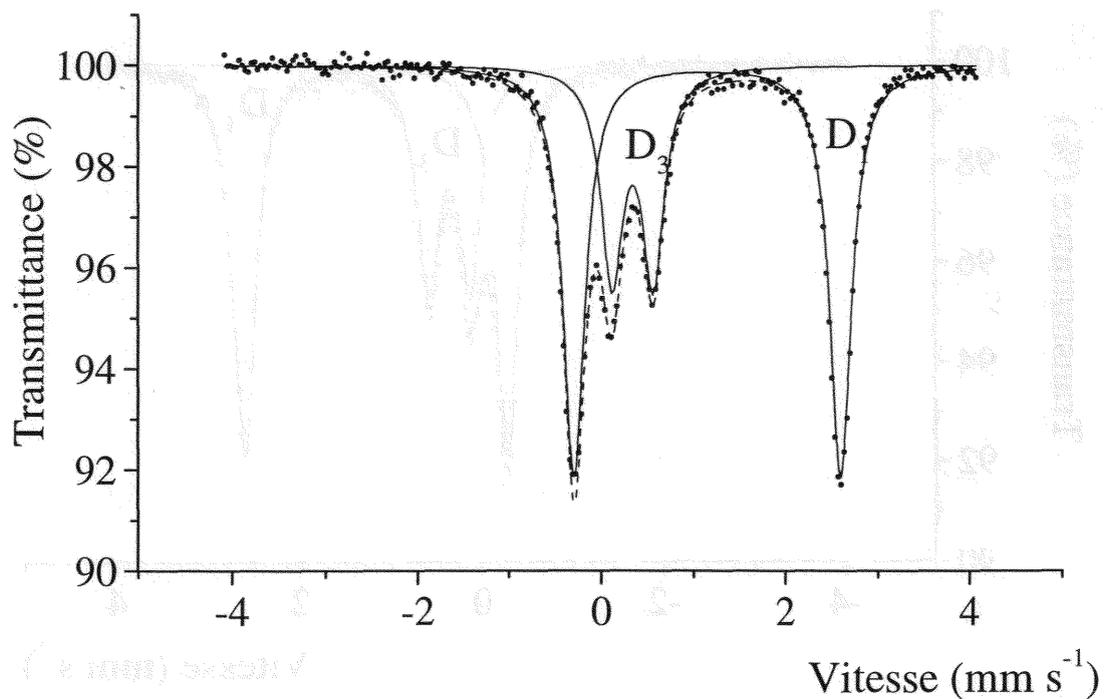
**Tableau III-1 : Paramètres hyperfins à 78 K, de la rouille verte II sulfatée obtenue à l'issue de l'oxydation de la rouille verte I sulfitée.**

Doublets	$\delta$ (en $\text{mm s}^{-1}$ ) <sup>(+)</sup>	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,28	2,91	0,28	66,66
D <sub>3</sub>	0,47	0,44	0,28	33,33

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Nous obtenons pour cette expérience le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}} = 66,66 / 33,33 = 2 / 1$ .

2) La seconde façon de synthétiser la rouille verte II sulfatée consiste à oxyder l'hydroxyde ferreux en présence d'ions sulfate. On procède comme précédemment sans apport d'anions étrangers. Nous nous sommes encore placés à  $R = 0,6$ , pour être dans les meilleures conditions d'obtention de la rouille verte II sulfatée. Le spectre Mössbauer et les paramètres hyperfins obtenus pour la rouille verte II sulfatée ainsi formée, sont présentés ci-dessous :



**Figure III-2 : Spectre Mössbauer à 78 K, de la rouille verte II sulfatée obtenue à partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .**

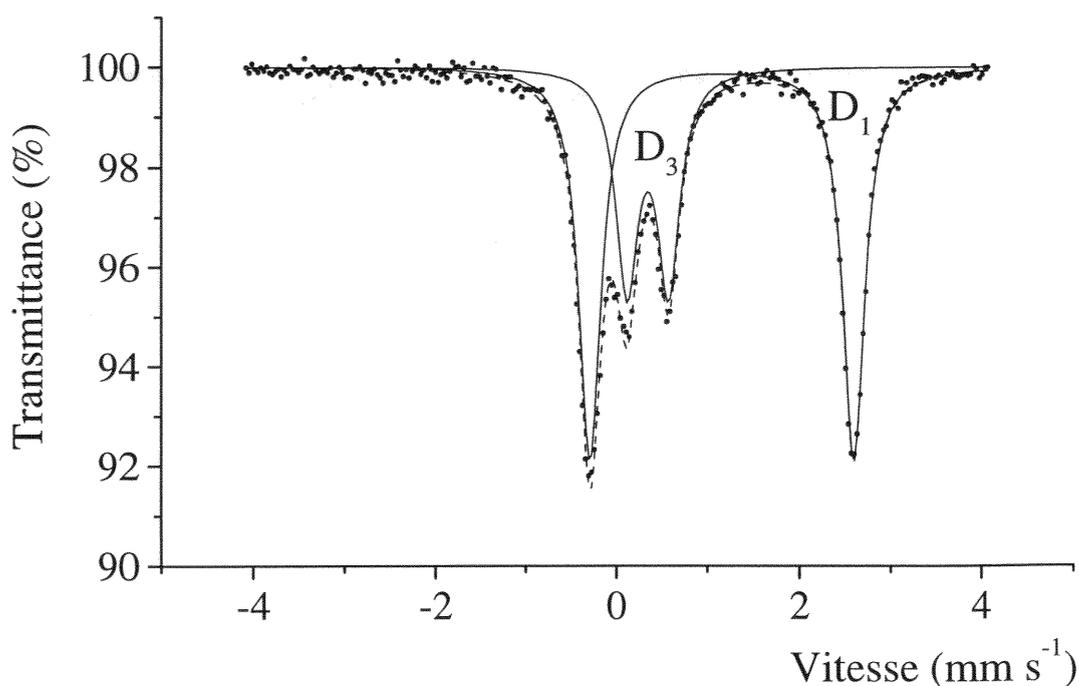
**Tableau III-2 : Paramètres hyperfins à 78 K, de la rouille verte II sulfatée obtenue à partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .**

Doublets	$\delta$ (en $\text{mm s}^{-1}$ ) <sup>(+)</sup>	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,27	2,88	0,28	66,22
D <sub>3</sub>	0,47	0,44	0,28	33,78

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Nous obtenons pour cette expérience le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}} = 66,2 / 33,7 = 1,96 \approx 2 / 1$ .

3) La troisième façon est analogue à celle utilisée pour l'obtention de la rouille verte I carbonatée ou de la rouille verte I sulfitée, c'est-à-dire en utilisant un sel ferreux ne contenant pas de sulfate, comme par exemple  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , puis en ajoutant du sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , après précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , toujours en se plaçant à  $R = 0,6$ . Nous présentons ci-dessous le spectre Mössbauer ainsi que les paramètres hyperfins obtenus pour la rouille verte II sulfatée ainsi formée.



**Figure III-3 : Spectre Mössbauer à 78 K, de la rouille verte II sulfatée obtenue à partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , précipité avec  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

**Tableau III-3 : Paramètres hyperfins à 78 K, de la rouille verte II sulfatée obtenue à partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , précipité avec  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

Doublets	$\delta$ (en $\text{mm s}^{-1}$ ) <sup>(+)</sup>	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,27	2,86	0,29	64,6
D <sub>3</sub>	0,47	0,45	0,29	35,4

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

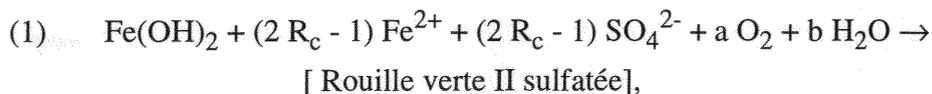
Nous obtenons pour cette expérience le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}} = 64,6 / 35,4 = 1,82 \approx 2 / 1$ .

D'après ces trois analyses par spectrométrie Mössbauer de la rouille verte II sulfatée, il est clair que son rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  vaut **2 / 1** au sein de cette rouille. D'autres arguments permettent d'ailleurs d'abonder dans ce sens.

### III-1-2 : Le rapport R stœchiométrique :

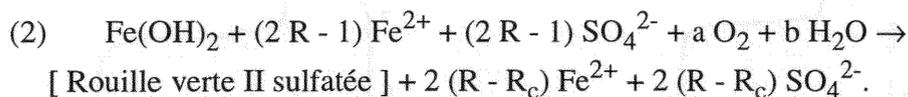
#### a) : Travaux antérieurs :

Dans sa thèse A.A. Olowe donnait différentes équations pour l'obtention de la rouille verte II sulfatée, suivant la valeur de R. Appelant  $R_c$  la valeur de R à la stœchiométrie de la réaction de formation de la rouille verte II sulfatée :

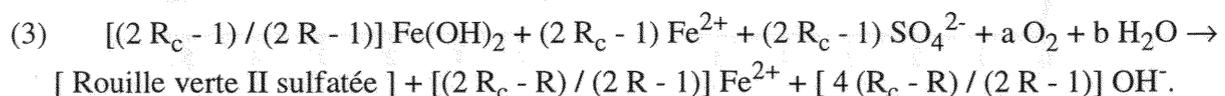


où a et b dépendent du rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  du composé et  $R_c$  dépend du rapport  $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) / \text{SO}_4^{2-}$ .

- Lorsque  $R > R_c$ , on a :



- Lorsque  $R < R_c$ , on a :



L'équation (3) révèle que pour  $R < R_c$ , la formation de la rouille verte II sulfatée s'accompagne d'un rejet d'ions  $\text{OH}^-$  en solution. Sur les courbes  $\text{pH}(t)$  ce phénomène apparaît sous la forme d'un accroissement de  $\text{pH}$  à l'issue de la première étape. Après avoir fait cette remarque A.A. Olowe, procéda à des essais de pic de  $\text{pH}$ , afin de repérer  $R_c$ . Il utilisait pour ce faire, de la mélanterite vieillie (nous verrons par la suite l'importance du produit utilisé).

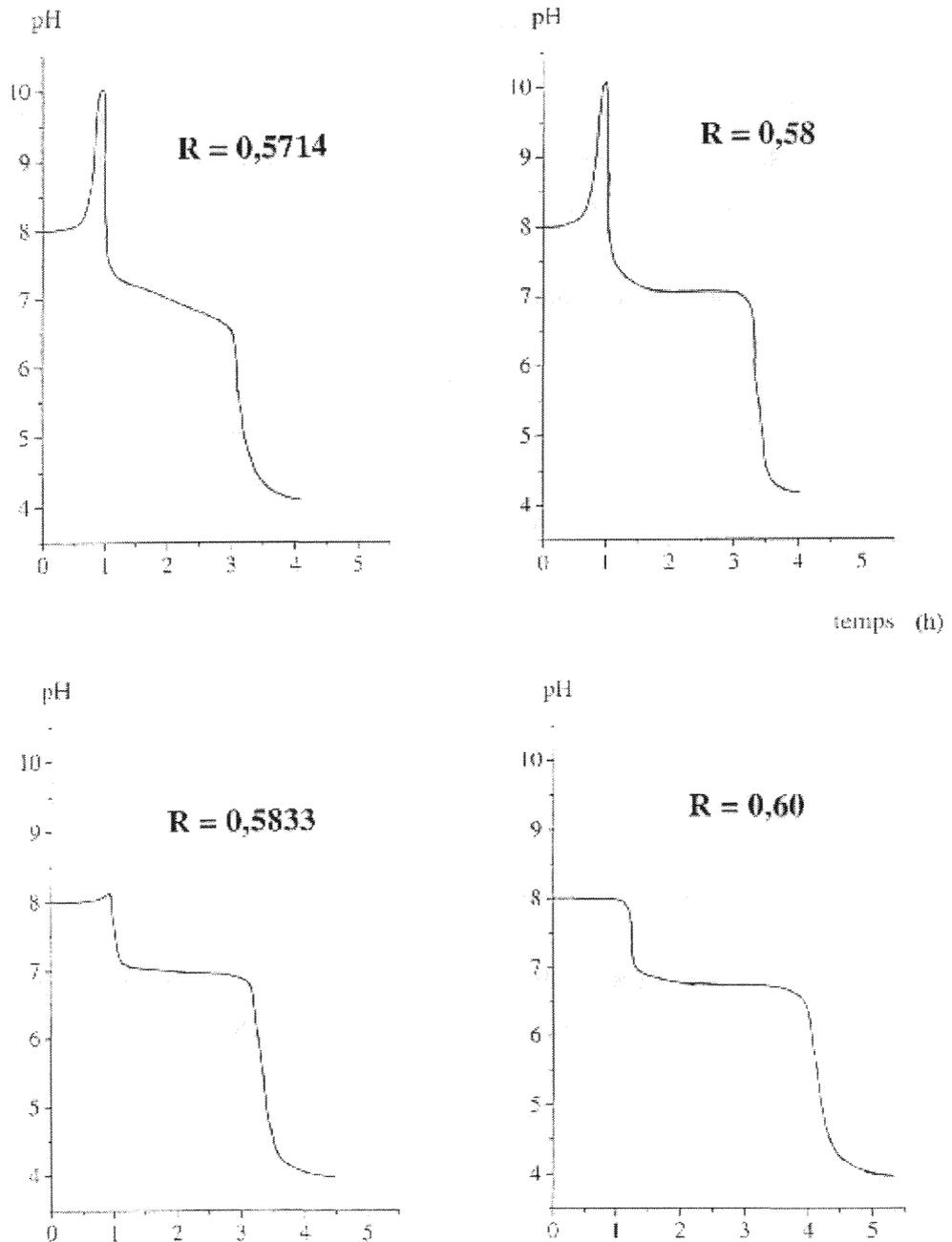
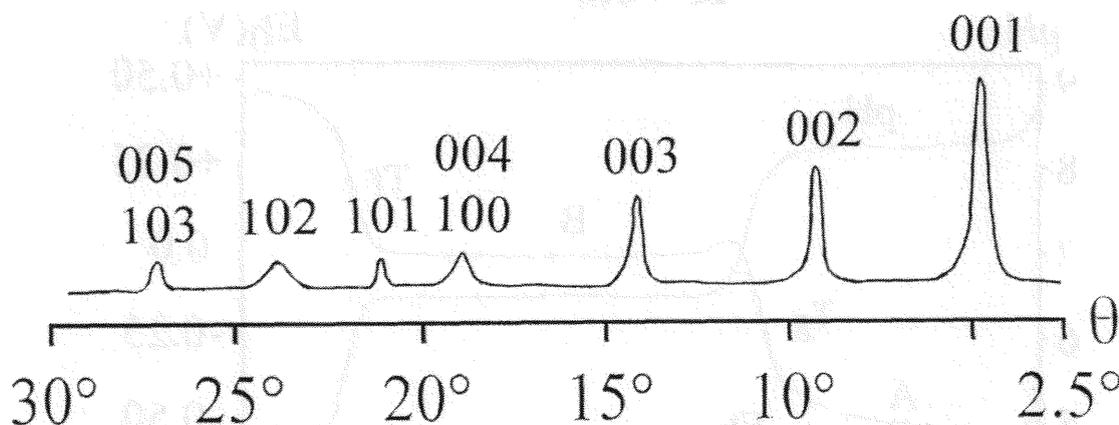


Figure III-4 : Repérage de  $R_c$  grâce au saut de  $\text{pH}$ . (Référence : A.A. Olowe)

D'après ces courbes, les sauts de pH sont très importants lorsque  $R < 0,5833$  et semblent disparaître pour  $R = 0,5833$ . Selon l'interprétation faite, on peut considérer qu'il existe encore un petit pic de pH à  $R = 0,5833$ . Mais A.A. Olowe l'a négligé en concluant alors que  $R_c = 0,5833 = 7/12$ . Il s'est servi de ce rapport pour établir la formule chimique.

b) : Derniers travaux :

Nous avons repris des essais de pic de pH en utilisant aussi de la mélantérite vieillie (au moins six mois de stockage), et nous trouvons  $R_c \approx 0,585$  ou  $0,59$ . N'étant pas convaincu par ce résultat, nous avons envisagé l'utilisation d'une autre méthode, c'est-à-dire celle utilisant le chlorure ferreux et le sulfate de sodium. Nous avons d'abord vérifié la validité de notre démarche expérimentale, c'est-à-dire l'obtention de la rouille verte II sulfatée au point  $T_g$ , à l'aide de la diffraction des rayons X (Figure III-5) puis nous avons procédé à des essais de pic de pH pour  $R = 0,58$ ,  $0,59$  et  $0,60$  (Figure III-6).



**Figure III-5 : Diagramme de diffraction des rayons X de la rouille verte II sulfatée obtenue par oxydation de  $Fe(OH)_2$  précipité à partir de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  et addition de  $Na_2SO_4$ .**

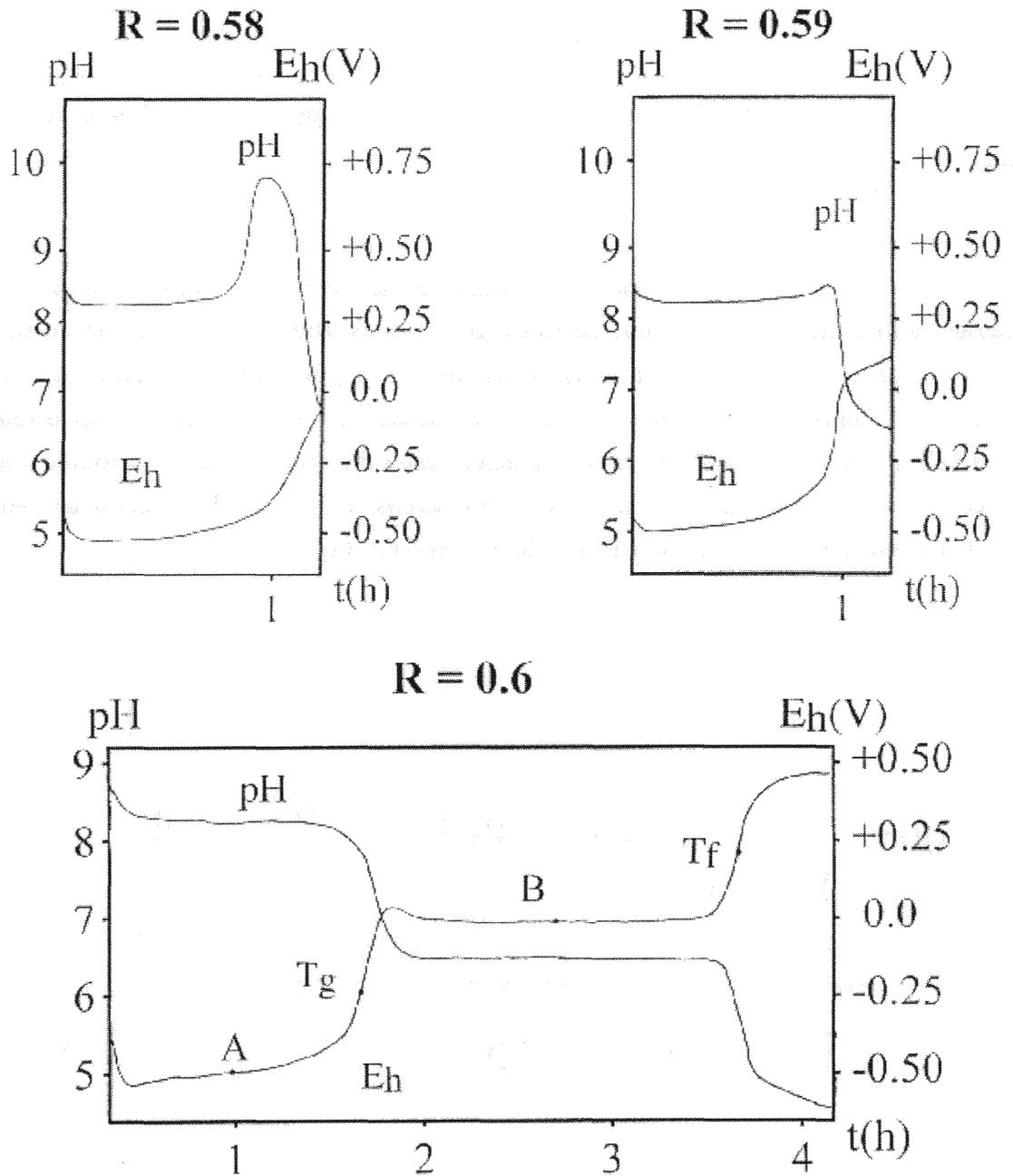


Figure III-6 : Détermination de  $R_c$  grâce au pic de pH.

Nous observons bien que le pic de pH est très important pour  $R = 0,58$ , qu'il est peu marqué mais existe tout de même pour  $R = 0,59$  et qu'il a complètement disparu pour  $R = 0,60$ . Nous pouvons en conclure que  $R_c = 0,6$  et non  $0,5833$  comme le préconisait A.A. Olowe.

Pour essayer de comprendre d'où provient la différence sur la valeur du rapport  $R_c$ , entre l'utilisation de la mélanterite et l'utilisation du chlorure ferreux et du sulfate

de sodium, nous avons effectué une analyse du produit de départ que nous avons utilisé. Le diagramme de diffraction des rayons X de la mélantérite vieillie, présenté figure III-7 montre bien la présence de mélantérite, mais aussi celle d'un autre produit, identifié comme étant de la rozénite  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Au cours du temps il s'opère donc une déshydratation de la mélantérite, qui se transforme en rozénite. Le rapport R réel est donc supérieur au rapport R théorique : en pesant la mélantérite vieillie on introduit plus de fer que prévu (masse molaire de la mélantérite =  $278,81 \text{ g mol}^{-1}$ , masse molaire de la rozénite =  $224,78 \text{ g mol}^{-1}$ ). Il est clair à présent que A.A. Olowe a subi le même désagrément. Nous avons repris un essai de pic de pH avec de la mélantérite fraîchement préparée et nous retrouvons bien  $R_c = 0,6$ .

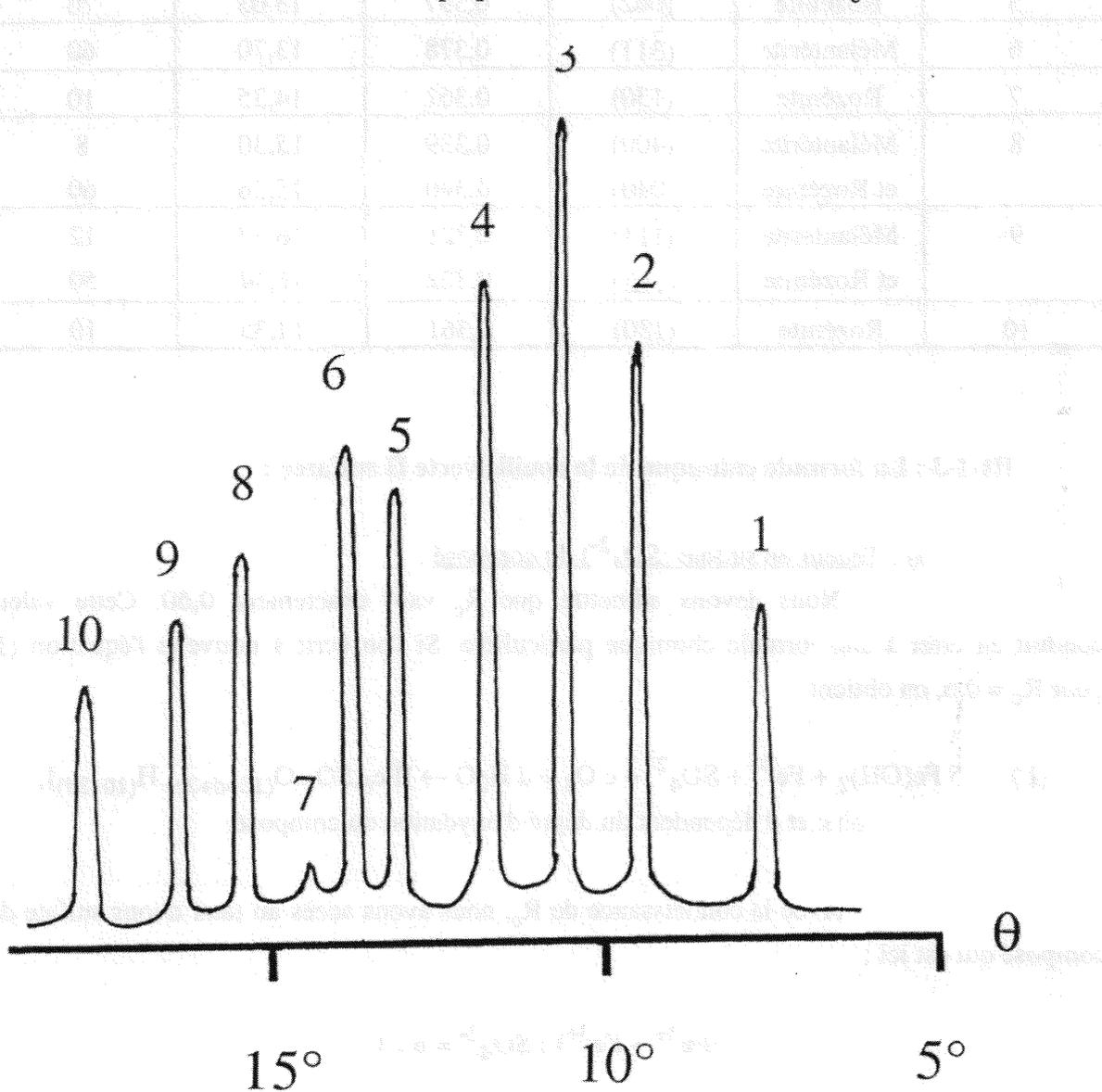


Figure III-7 : Diagramme de diffraction des rayons X de la mélantérite vieillie.

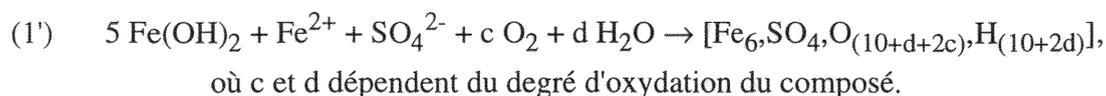
**Tableau III-4 : Indexation des pics de diffraction.**

n°	Espèce	Pic	$d_{hkl}$ (en nm)	$\theta$ (en °)	Intensité
1	Mélantérite et Rozénite	(200)	0,679	7,57	8
		(011), (020)	0,685	7,51	50
2	Rozénite	(110)	0,546	9,43	90
3	Mélantérite	(111), ( $\bar{2}$ 02)	0,490	10,52	100
4	Rozénite	(111), (120)	0,447	11,55	100
5	Rozénite	(002)	0,397	13,03	70
6	Mélantérite	( $\bar{3}$ 11)	0,378	13,70	60
7	Rozénite	(130)	0,361	14,35	10
8	Mélantérite et Rozénite	(400)	0,339	15,30	8
		(040)	0,340	15,26	60
9	Mélantérite et Rozénite	( $\bar{1}$ 13)	0,321	16,17	12
		( $\bar{1}$ 12)	0,322	16,14	50
10	Rozénite	(130)	0,361	14,35	10

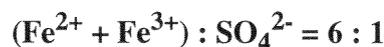
**III-1-3 : La formule chimique de la rouille verte II sulfatée :**

a) : Teneur en sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) du composé :

Nous devons admettre que  $R_c$  vaut exactement 0,60. Cette valeur conduit en effet à une formule chimique particulière. Si l'on écrit à nouveau l'équation (1) pour  $R_c = 0,6$ , on obtient :

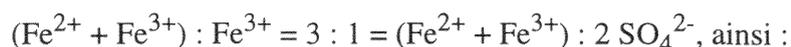


Avec la connaissance de  $R_c$ , nous avons accès au taux d'ions sulfate du composé qui est ici :



b) : Degré d'oxydation du composé :

L'étude par spectrométrie Mössbauer menée précédemment a déjà montré que le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$  de la rouille verte II sulfatée vaut 2 : 1. Autrement dit :





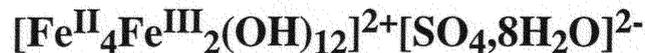
Cette égalité  $\text{Fe}^{3+} = 2 \text{SO}_4^{2-}$  n'est évidemment pas due au hasard. Elle confirme ce qui a été mis en évidence par Ph. Refait<sup>2</sup> : dans les rouilles vertes, il y a présence d'autant d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  que de charges négatives portées par les anions étrangers ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc...).

Aussi, quelque soit la structure cristallographique de la rouille verte II sulfatée, nous avons à présent connaissance de sa formule chimique, qui peut s'écrire :



et qui correspond à un degré d'oxydation moyen des atomes de fer de +2,33.

Nous confirmerons cette formule par d'autres méthodes dans le chapitre VII, mais doré et déjà nous utiliserons pour les calculs  $n = 8$  et non  $n = 2$  comme l'avait préconisé A.A. Olowe dans sa thèse, ceci sera aussi confirmé ultérieurement, d'où :



<sup>2</sup> Ph. Refait, Thèse, Nancy, (1991).

## III-2 : Généralités.

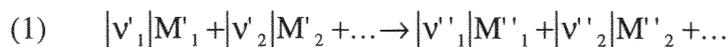
Les lois de la thermodynamique gouvernant les équilibres électrochimiques sont connues depuis les travaux de Nernst. Leurs représentations sous forme de diagramme, permettant une meilleure compréhension des processus de corrosion, d'immunité et de passivation est un outil plus récent, élaboré par M. Pourbaix dans son travail de thèse<sup>3</sup>.

L'atlas publié ultérieurement<sup>4</sup>, compilation de diagrammes d'équilibres, décrit le comportement de nombreux systèmes, précise les domaines d'existence de nombreux composés pour la majorité des différents éléments de la classification périodique. Néanmoins certains systèmes requièrent une étude plus précise.

Avant de nous intéresser au système  $\text{Fe} / \text{H}_2\text{O} / \text{SO}_4^{2-}$  nous allons effectuer quelques rappels théoriques. Pour ce faire, nous distinguerons deux types de réactions, les réactions chimiques et les réactions électrochimiques.

### III-2-1 : Réactions chimiques :

Une réaction chimique met en jeu uniquement des transferts de molécules et d'ions chargés positivement ou négativement. On l'écrit sous la forme :



où  $v_i$  est le coefficient stœchiométrique du composé  $M_i$ , espèce dissoute. On simplifie en écrivant :

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i M_i = 0$$

où, par convention nous prendrons  $v_i$  positifs pour les constituants du second membre de l'équation (1) et négatifs pour ceux du premier membre et où  $n$  est le nombre de constituants de la réaction.

<sup>3</sup> M. Pourbaix, Thèse, Delft, Meinema (Delft) et Cebelcor (Bruxelles), (1945).

<sup>4</sup> M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris, (1963).

Le potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $i$  est la grandeur partielle molaire liée à l'enthalpie libre  $G$ . Il est, par définition, lié à l'activité  $a_i$  du constituant  $i$  selon l'expression :

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \mu_{0i} + RT \ln(a_i) \quad \text{avec } j \neq i$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $\mu_{0i}$  le potentiel chimique standard du constituant  $i$  à la température  $T$ .

Par convention, l'état standard correspond :

Pour un corps condensé, à un constituant pur.

Pour un corps dissout, à une activité de une mol  $l^{-1}$ .

Pour un corps gazeux, à une pression partielle de une atmosphère.

L'enthalpie libre d'une réaction où  $n_i$  moles de réactifs  $i$  sont présentes est égale à :

$$G = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i n_i$$

et la variation de l'énergie interne  $U$  est :

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{i=n} (v_i \mu_i) (dn_i / v_i)$$

où l'on définit le degré d'avancement de la réaction  $\xi$  par  $dn_i / v_i = d\xi$ .

L'affinité  $A$  se définit de sorte que  $(-A)$  et  $\xi$  soient respectivement les grandeurs thermodynamiques intensives et extensives associées :

$$A = - \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i$$

Le signe de  $A$  détermine le sens de la réaction. Lorsque  $A > 0$ , la réaction (1) évolue vers la droite, lorsque  $A < 0$ , elle évolue vers la gauche. Enfin, à l'équilibre  $A = 0$ , soit :

$$A = - \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i = - \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_{0i} - RT \sum_{i=1}^{i=n} v_i \ln(a_i) = 0$$

donc :

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_{0i} = -RT \sum_{i=1}^{i=n} v_i \ln(a_i) = -2,303RT \sum_{i=1}^{i=n} v_i \log(a_i)$$

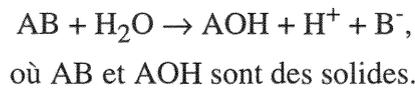
Le terme  $\sum_{i=1}^{i=n} v_i \ln(a_i)$  ne concerne que les espèces dissoutes puisque les corps solides sont dans leur état standard, on le désigne par  $\log K(T)$ , où  $K(T)$  est la constante d'équilibre de la réaction définissant ainsi la loi d'action de masse.

A 25 °C, on pose :

$$-\log K(298,1K) = \left( \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_{0i} \right) / 5698 = pK$$

où R est exprimé en  $J K^{-1} mol^{-1}$

Prenons l'exemple de la réaction chimique suivante :



A l'équilibre :

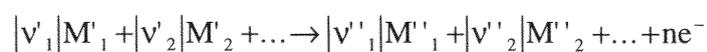
$$pK = [\mu_0(AOH) + \mu_0(B^-) + \mu_0(H^+) - \mu_0(H_2O) - \mu_0(AB)] / 1363 = \log[AB] + \log[H_2O] - \log[AOH] - \log[B^-] - \log[H^+]$$

où [i] désigne l'activité  $a_i$ . Sachant que AB, AOH et  $H_2O$  sont à l'état standard, et décrivant par convention  $pH = -\log[H^+]$ , on obtient :

$$pK = pH - \log[B^-]$$

### III-2-2 : Réactions électrochimiques :

Dans une réaction électrochimique, un transfert d'électrons est également mis en jeu. On écrit alors :



soit :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i + n e^- = 0$$

L'affinité devient alors :

$$A = - \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i + n F E_h$$

où  $E_h$  est le potentiel d'électrode qui correspond à l'énergie coulombienne de l'électron. La constante de Faraday,  $F$ , vaut 96 485 coulombs mole<sup>-1</sup> et représente la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons.

La condition d'équilibre impose  $A = 0$  :

$$A = - \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i + n F E_h = - \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_{oi} - RT \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \ln(a_i) + n F E_h = 0$$

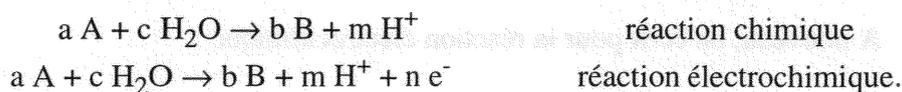
donc :

$$E_h = E_0 + 2,303(RT / nF) \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \log(a_i)$$

où  $E_h$  est le potentiel d'électrode à l'équilibre et  $E_0 = (nF)^{-1} \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_{oi}$  le potentiel d'électrode standard de la réaction, où l'on prend pour référence l'électrode standard à hydrogène.

A 25 °C, la valeur 2,303 RT / F devient 0,0591 Volt.

A titre d'exemple, nous allons comparer une réaction chimique et son homologue électrochimique, soit :



Les conditions d'équilibre de la réaction chimique s'écrivent selon la loi d'action de masse :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \log(a_i) = \log K,$$

c'est-à-dire :

$$\log\left(\frac{[B]^b [H^+]^m}{[A]^a}\right) = \log K,$$

soit :

$$\log\left(\frac{[B]^b}{[A]^a}\right) = \log K - m \log[H^+],$$

c'est-à-dire :

$$\log\left(\frac{[B]^b}{[A]^a}\right) = \log K + mpH.$$

Par ailleurs à 25 °C :  $\log K = -\left(\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_{0i}\right) / 5698,$

d'où :  $\log K = -[b \mu_0(B) - a \mu_0(A) - \mu_0(H_2O)] / 5698,$

soit :  $pK = [b \mu_0(B) - a \mu_0(A) - \mu_0(H_2O)] / 5698.$

Les conditions d'équilibre de la réaction électrochimique homologue donnent le potentiel électrochimique  $E_h$  :

$$E_h = E_0 + 2,303(RT / nF) \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \log(a_i),$$

soit à 25 °C :

$$E_h(25^\circ C) = E_0 + (0,0591 / n) \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \log(a_i)$$

A nouveau, on écrit pour la réaction électrochimique :

$$\log\left(\frac{[B]^b [H^+]^m}{[A]^a}\right) = \log\left(\frac{[B]^b}{[A]^a}\right) - mpH$$

d'où :

$$E_h(25^\circ C) = E_0 - (0,0591m / n)pH + (0,0591 / n) \log\left(\frac{[B]^b}{[A]^a}\right),$$

avec :

$$E_0 = \left( \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_{oi} \right) / (96485n) = [b\mu_0(B) - a\mu_0(A) - c\mu_0(H_2O)] / (96485n)$$

A 25 °C, le potentiel d'électrode  $E_h(25 \text{ °C})$  varie linéairement en fonction de pH avec une pente (- 0,0591m/n). Un diagramme  $E_h$  en fonction de pH s'appelle un diagramme de Pourbaix. Dans le cas particulier où la réaction est uniquement chimique ( $n = 0$ ) on obtient une verticale.

### III-2-3 : Activités :

La loi d'action de masse et les lois qui en découlent ne sont correctement exprimées que si l'on fait intervenir les activités et non les concentrations des ions mis en jeu.

L'activité peut se mesurer par la pression partielle du constituant  $i$  dans la vapeur saturante en équilibre avec la solution. On remarque que cette pression partielle diffère en général de la concentration réelle du constituant dans la solution. Ceci est dû au fait que la solution n'est pas une solution idéale. Aussi est-il intéressant d'introduire la notion de coefficient d'activité  $\gamma_i$  qui d'une certaine façon mesure l'écart à l'idéalité dans la solution.

On a :

$$a_i = \gamma_i c_i$$

Ce coefficient dépend plus particulièrement de la charge de l'ion considéré et de la concentration de tous les ions dans la solution et, en milieu concentré, de la nature de l'ion considéré.  $\gamma$  tend vers l'unité dans les solutions très diluées, et, par conséquent, c'est seulement dans ce cas que l'on peut confondre activités et concentrations.

On va, pour le calcul des coefficients d'activité, utiliser le modèle le plus connu, c'est-à-dire celui de Debye-Hückel<sup>5</sup>. (On se place toujours à 25 °C)

On définit d'abord la "force ionique"  $I$  de la solution. Si  $Z_i$  représente la charge des divers ions et  $c_i$  leurs concentrations, on calcule :

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^{i=n} c_i Z_i^2$$

On va être confronté à plusieurs cas :

<sup>5</sup> L. Meites (Editor), "Handbook of analytical chemistry", Mc Graw-Hill, (1963).

a) : Si  $I$  est inférieur à 0,02;  $\gamma_n$  est calculé par la relation :

$$-\log \gamma_n = 0,511Z_n^2\sqrt{I}$$

b) : Si  $0,02 < I < 0,2$ ; la formule suivante est applicable :

$$-\log \gamma_n = \frac{0,511Z_n^2\sqrt{I}}{1+0,329a_i10^8\sqrt{I}}$$

dans laquelle  $a_i$  est le rayon moyen de l'ion considéré exprimé en cm. On le trouve en général dans les tables de constantes.

**Tableau III-5 : Valeurs de rayons ioniques. (Kielland).**

Ion considéré	Rayon ionique effectif moyen (en nm)
$\text{SO}_4^{2-}$	0,4
$\text{SO}_3^{2-}$	0,3
$\text{Fe}^{2+}$	0,6

c) : En milieu un peu plus concentré, il faut ajouter un terme correctif :

$$-\log \gamma_n = \frac{0,511Z_n^2\sqrt{I}}{1+0,329a_i10^8\sqrt{I}} + AI$$

où  $A$  est variable selon les ions.

Lorsque la force ionique croît,  $\gamma$  passe par un minimum, puis croît avec  $I$ . Il peut devenir ensuite supérieur à 1.

En pratique, dès que la force ionique devient suffisante pour nécessiter des corrections sérieuses, la formule b) cesse d'être applicable, et les coefficients d'activité cessent d'être calculable a priori.

d) : En milieu très concentré, chaque cas est un cas particulier et les propriétés sont parfois très différentes de ce que l'on peut prévoir. On doit donc se baser sur des informations plus précises, issues de l'expérimentation. C'est ce que nous préférons de fait par la suite.

### III-3 : Le potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée.

#### III-3-1 : Potentiel chimique standard $\mu_0$ des différents composés :

Le tableau III-6 ci-après présente les degrés d'oxydation et les potentiels chimiques standards de différents solides, liquides, anions et cations. Toutes les valeurs qui figurent dans le tableau seront utilisées lors de la détermination du potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée.

**Tableau III-6 : Degré d'oxydation et potentiel chimique des différents composés.**

Espèces	d° d'oxydation du fer	$\mu_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Références
<u>Solides</u>			
Fe	0	0	
Fe(OH) <sub>2</sub>	+ 2	- 489,8	6
$\gamma$ -FeOOH	+ 3	- 470,7	7
<u>Liquides</u>			
H <sub>2</sub> O		- 237,13	8
<u>Espèces dissoutes</u>			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		- 744,5	9
Fe <sup>2+</sup>	+ 2	- 91,5	10
FeOH <sup>+</sup>	+ 2	- 277,4	11
FeOOH <sup>-</sup>	+ 2	- 376,4	12
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+ 3	- 438,0	12

<sup>6</sup> Ph. Refait, C. Bon, L. Simon, G. Bourrié, F. Trolard, J. Bessière and J.M.R. Génin, Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate green rust, Fe(II) hydroxide and  $\gamma$ -FeOOH. Clay Min., acceptée.

<sup>7</sup> K. Hashimoto and T. Misawa, Corros. Sci., 13, (1973), pp 229-231.

<sup>8</sup> D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney and R.L. Nutall, J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (suppl. 2), 1, (1982).

<sup>9</sup> M. Pourbaix and A. Pourbaix, Rapports techniques CEBELCOR 159, RT 299 (1990).

<sup>10</sup> G.H. Kelsall and R.A. Williams, J. Electrochem. Soc., 138, (1991), pp 931-940.

<sup>11</sup> Note technique du NBS n° 270-4, "Selected values of thermodynamic properties", (1973).

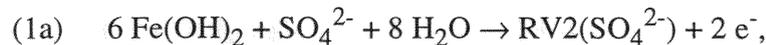
<sup>12</sup> W.M. Latimer, "The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions", 2° ed., Prentice-Hall, New York, (1952). Recent references of thermodynamic data, University of California, (1954).

### III-3-2 : Détermination du potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée :

L'étude des différents équilibres électrochimiques engageant la rouille verte II sulfatée va nous permettre à présent de calculer la valeur de son potentiel chimique standard. Pour ce faire nous allons considérer deux équilibres, celui mettant en jeu l'hydroxyde ferreux de départ (cet équilibre se situant au point A de la figure III-6) et celui mettant en jeu le produit final c'est-à-dire la lépidocrocite (cet équilibre se situant au point B de la figure III-6). Comme le potentiel chimique standard de l'hydroxyde ferreux et de la lépidocrocite sont bien connus et leurs valeurs sont respectivement  $-489,8 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $-470,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , on pourra à l'aide des valeurs expérimentales de potentiel et de pH déterminer le potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée sur le plateau A et le vérifier sur le plateau B.

Dans la suite la formule de la rouille verte II sulfatée  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{SO}_4,8\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  sera notée  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$ .

Equations relatives à l'équilibre  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$  :



et les conditions d'équilibre sont décrites par :

$$(1b) \quad E_h = E_0(1) - (0,0591 / 2) \log[a(\text{SO}_4^{2-})],$$

où  $a(\text{SO}_4^{2-})$  est l'activité des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $E_0(1)$  le potentiel standard de la réaction donné par (si les potentiels chimiques sont exprimés en  $\text{J mol}^{-1}$ ) :

$$(1c) \quad E_0(1) \text{ (en V)} = [\mu_0\{\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})\} - \mu_0\{\text{SO}_4^{2-}\} - 8 \mu_0\{\text{H}_2\text{O}\} - 6 \mu_0\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}] / 2 \times 96485.$$

Les différentes valeurs de  $E_h$  et pH au point A, à partir desquelles nous allons calculer le potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée sont celles pour lesquelles nous n'avons que l'équilibre  $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$ . Les valeurs pour lesquelles l'hydroxyde de départ n'est pas formé uniquement de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sont écartées.

Il vient :

$$(1d) \quad \mu_0\{\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})\} (\text{kJ mol}^{-1}) = 192\,970 E_h + \mu_0\{\text{SO}_4^{2-}\} + 8 \mu_0\{\text{H}_2\text{O}\} + 6 \mu_0\{\text{Fe}(\text{OH})_2\} + 5\,702 \log[a(\text{SO}_4^{2-})].$$

Pour vérifier la cohérence de nos mesures et de nos calculs, nous avons étudié un autre équilibre chimique. Cet équilibre est celui existant entre la lépidocrocite et la rouille verte II sulfatée.

Equations relatives à l'équilibre  $\gamma\text{-FeOOH}$  et  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$  :



et les conditions d'équilibre sont décrites par :

$$(2b) \quad E_h = E_0(2) + (0,0591 / 4) \log[a(\text{SO}_4^{2-})] - [(6 \times 0,0591) / 4] \text{ pH},$$

où  $a(\text{SO}_4^{2-})$  est l'activité des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $E_0(2)$  le potentiel standard de la réaction donnée par (si les potentiels chimiques sont exprimés en  $\text{J mol}^{-1}$ ) :

$$(2c) \quad E_0(2) (\text{en V}) = [-\mu_0\{\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})\} + 6 \mu_0\{\gamma\text{-FeOOH}\} + \mu_0\{\text{SO}_4^{2-}\} + 8 \mu_0\{\text{H}_2\text{O}\}] / 4 \times 96\,485.$$

Grâce à la valeur du potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée trouvée par l'intermédiaire de l'équilibre se situant en A, nous allons vérifier si les potentiels trouvés par le calcul en B sont cohérents avec l'expérimentation.

a) : Travaux antérieurs :

Nous allons pour ce premier tableau reprendre les résultats que A.A. Olowe avait consigné dans sa thèse, relatifs à de l'équilibre entre l'hydroxyde ferreux et la rouille verte II sulfatée. Il avait travaillé avec une concentration en soude égale à  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ , en faisant varier le rapport R. En utilisant le coefficient d'activité de 0,12, donné par Garrels et Christ<sup>13</sup> pour les ions sulfate dans ce domaine de force ionique, nous obtenons  $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,12 \times 0,2 \times R$ .

<sup>13</sup> R.M. Garrels et C.L. Christ, "Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses", Gauthier-Villars, Paris, (1967).

**Tableau III-7 : Equilibre  $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$ , calcul de  $\mu_0\{\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})\}$ .**

(Référence : A.A. Olowe)

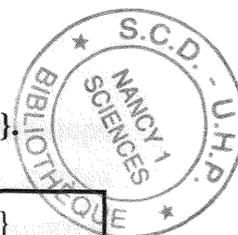
R	$a(\text{SO}_4^{2-})$	$E_0(1)$ (en V)	$\mu_0\{\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})\}$
0,52	0,01248	- 0,553	- 5 692 695
0,56	0,01344	- 0,549	- 5 691 930
0,5625	0,0135	- 0,548	- 5 691 724
0,564	0,01354	- 0,557	- 6 693 464
0,565	0,01356	- 0,573	- 5 692 270
0,569	0,01366	- 0,549	- 5691 888
0,5714	0,01371	- 0,550	- 5 692 072
0,58	0,01392	- 0,550	- 5 692 035
0,5833	0,130	- 0,552	- 5 692 409
0,6	0,0144	- 0,550	- 5 692 144
0,625	0,015	- 0,549	- 5 691 850

Nous obtenons comme valeur moyenne  $\mu_0\{\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})\} = - 5\ 692 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

b) : Derniers travaux :

Les résultats ont été obtenus avec la nouvelle méthode de synthèse de la rouille verte II sulfatée, celle consistant à utiliser  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nous avons travaillé avec une concentration en soude de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$  et une concentration en sulfate de sodium de  $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ . En utilisant le même coefficient d'activité pour les ions sulfate, car on se trouve dans un domaine de force ionique le permettant, nous obtenons  $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,12 \times 0,6 = 0,072$ .

Le premier tableau est relatif à l'équilibre hydroxyde ferreux et rouille verte II sulfatée, qui va permettre de calculer le potentiel chimique standard. Le second tableau est relatif à l'équilibre rouille verte II sulfatée et lépidocrocite, qui va permettre de vérifier la cohérence des calculs, grâce à la valeur moyenne du potentiel chimique standard déterminée avec les différentes valeurs obtenues sur le plateau A.



**Tableau III-8 : Equilibre  $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$ , calcul de  $\mu_0\{\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})\}$ .**

R	$E_0(1)$ (en V)	$\mu_0\{\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})\}$
0,55	- 0,540	- 5 690 127
0,56	- 0,537	- 5 689 542
0,57	- 0,535	- 5 689 154
0,58	- 0,542	- 5 690 513
0,59	- 0,545	- 5 691 093
0,60	- 0,538	- 5 689 736
0,61	- 0,537	- 5 689 542
0,62	- 0,535	- 5 689 152

Nous obtenons comme valeur moyenne  $\mu_0\{\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})\} = - 5 690 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Nous prendrons donc  $\mu_0\{\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})\} = - 5 691 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour vérifier la valeur des potentiels du second équilibre.

**Tableau III-9 : Equilibre  $\gamma\text{-FeOOH} / \text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$ , calcul de  $E_h$ .**

R	$E_0(2)$ (en V)	pH	$E_h$ (en V)
0,55	0,569	7,1	- 0,077
0,56	0,568	7,05	- 0,074
0,57	0,559	6,95	- 0,074
0,58	0,537	6,75	- 0,077
0,59	0,558	6,95	- 0,075
0,60	0,565	7,05	- 0,077
0,62	0,561	7	- 0,076

Nous obtenons comme valeur moyenne  $E_h = - 0,0755 \pm 0,0015 \text{ V}$ .

Nous observons que nous obtenons la bonne valeur moyenne du potentiel, car expérimentalement il a une valeur moyenne de  $- 0,075 \pm 0,005 \text{ V}$ .

Si nous répercutons les erreurs expérimentales dues au potentiel d'électrode et au pH respectivement de  $\pm 0,005 \text{ V}$  et  $\pm 0,05 \text{ pH}$ , nous obtenons pour la valeur du potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée avec les molécules d'eau  $\mu_0\{\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})\} = - 5 692 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , c'est cette valeur qui servira pour le calcul des

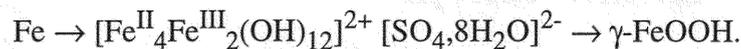
équilibres du diagramme de Pourbaix. Mais pour permettre une comparaison rapide des valeurs des potentiels chimiques standards des diverses rouilles vertes, nous donnons celui de la rouille verte II sulfatée anhydre :

$$\mu_0 = - 3\,795 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Le fait de travailler avec les composés anhydres ou les composés hydratés ne change en rien le traitement thermodynamique. En effet car dans le calcul avec les molécules d'eau, celles-ci interviennent des deux côtés de l'égalité chimique et donc leur contribution thermodynamique est nulle.

### III-4 : Diagramme d'équilibres électrochimiques de la rouille verte II sulfatée.

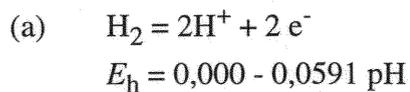
Le potentiel chimique  $\mu_0$  de la rouille verte II sulfatée étant connu, il est possible de trouver le diagramme de Pourbaix du fer spécifique au milieu aqueux sulfaté.



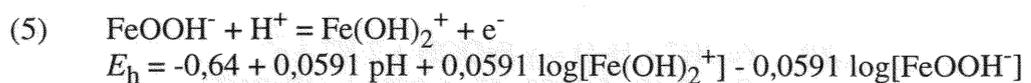
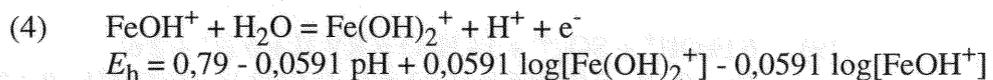
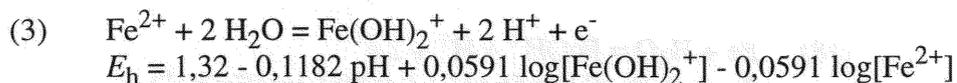
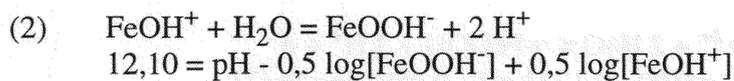
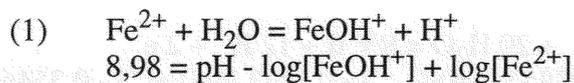
#### III-4-1 : Diagramme de Pourbaix du système Fe-H<sub>2</sub>O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-( $\gamma$ -FeOOH) à 25 °C :

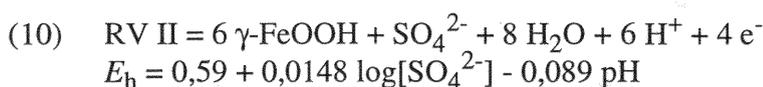
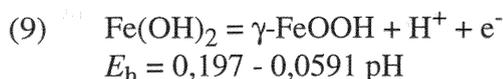
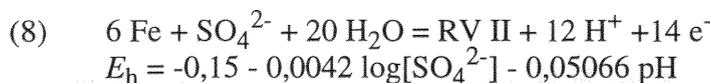
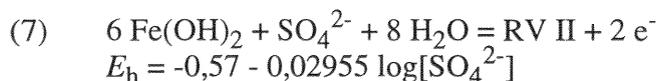
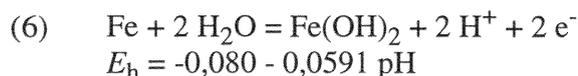
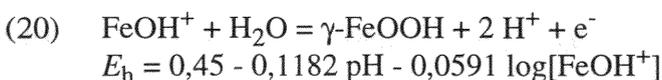
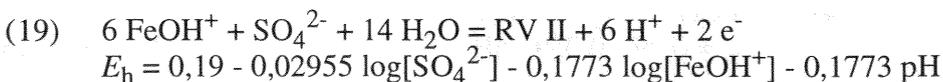
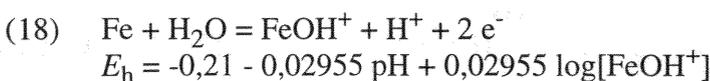
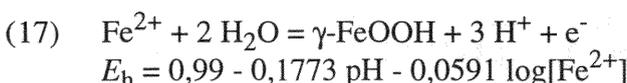
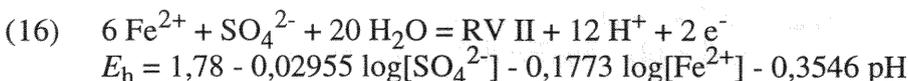
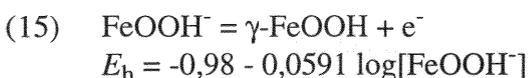
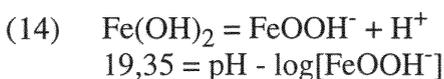
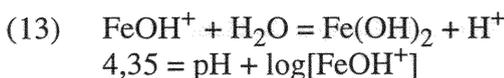
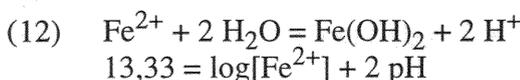
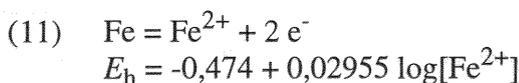
Les équations décrivant les conditions d'équilibres ont été établies à partir des valeurs des potentiels chimiques standards du tableau III-6. Pour la rouille verte II sulfatée, désignée dans les équations par la formule chimique compacte  $(\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{SO}_4,8\text{H}_2\text{O}) = \text{RV II}$ , nous avons considéré la valeur  $\mu_0 = -5\,692 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

a) : Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau :



b) : Equilibres entre deux espèces dissoutes :



c) Equilibres entre deux phases solides :d) Equilibres entre une phase solide et une espèce dissoute :

### III-4-2 : Diagramme de Pourbaix pour une activité en sulfate de 0,1 à 25 °C :

A partir de ces dernières équations, nous obtenons le diagramme présenté ci-dessous.

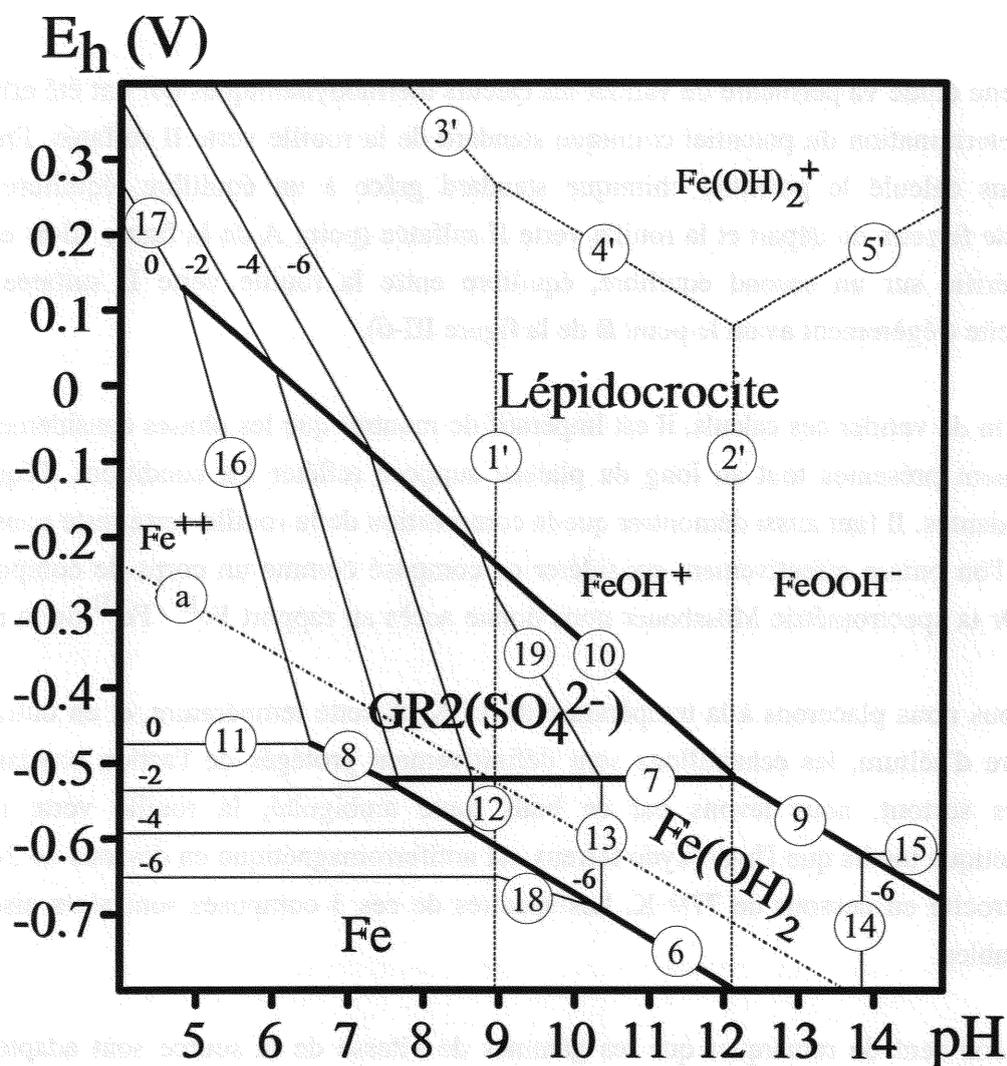


Figure III-8 : Diagramme d'équilibres  $E_h$ (pH) à 25 °C du système Fe-H<sub>2</sub>O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- (γ-FeOOH). Diagramme tracé pour une activité en espèces sulfate de 0,1<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> J.M.R. Génin, A.A. Olowe, Ph Refait and L. Simon, Corrosion Science, 38, (1996), pp 1751-1762.

### III-5 : Suivi par spectrométrie Mössbauer à 15 K de l'oxydation de Fe(OH)<sub>2</sub> en milieu sulfaté.

Cette étude va permettre de valider les calculs thermodynamiques qui ont été effectués pour la détermination du potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée. En effet, nous avons calculé le potentiel chimique standard grâce à un équilibre, équilibre entre l'hydroxyde ferreux de départ et la rouille verte II sulfatée (point A de la figure III-6) et nous l'avons vérifié sur un second équilibre, équilibre entre la rouille verte II sulfatée et la lépidocrocite (légèrement avant le point B de la figure III-6).

Afin de valider ces calculs, il est impératif de montrer que les phases considérées sont effectivement présentes tout au long du plateau supposé refléter les conditions d'équilibre correspondantes. Il faut aussi démontrer que la composition de la rouille verte reste constante, pour que l'on puisse effectivement considérer ce composé comme un corps de composition définie. Or la spectrométrie Mössbauer nous donne accès au rapport Fe<sup>II</sup> / Fe<sup>III</sup> de la rouille verte.

Nous nous placerons à la température de 15 K. A cette température, et en outre sous atmosphère d'hélium, les échantillons sont définitivement protégés de l'action oxydante de l'air. Mais surtout, nous levons par ce biais toute ambiguïté, la rouille verte restant paramagnétique tandis que l'hydroxyde ferreux est antiferromagnétique en dessous de 34 K et la lépidocrocite en dessous de 77<sup>15</sup> K. Les spectres de ces 3 composés sont alors aisément différenciables.

Il convient de remarquer que les gammes de vitesse de la source sont adaptées en fonction du produit à analyser, ils sont restreints pour les rouilles vertes et étendus pour les oxyhydroxy-ferriques.

Les points d'analyses seront :

- (a) : Prélèvement au temps  $t = 0$  : hydroxyde ferreux seul.
- (b) : Prélèvement avant A : mélange d'hydroxyde ferreux et de rouille verte II sulfatée, avec une majorité de Fe(OH)<sub>2</sub>.
- (c) : Prélèvement après A : toujours mélange d'hydroxyde ferreux et de rouille verte II sulfatée, avec une majorité de RV2(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

<sup>15</sup> E. Murad, Hyp. Int., 111, (1998), pp 251-256.

(d) : Prélèvement en  $T_g$  : rouille verte II sulfatée seule.

(e) : Prélèvement juste avant B : mélange de rouille verte II sulfatée et de lépidocrocite, avec une majorité de  $RV_2(SO_4^{2-})$ .

(f) : Prélèvement à la fin du plateau B : mélange de rouille verte II sulfatée, de lépidocrocite et de goëthite, avec maintenant une majorité d'oxyhydroxydes ferriques.

(g) : Prélèvement en  $T_f$  : mélange de lépidocrocite et de goëthite, avec une majorité de lépidocrocite.

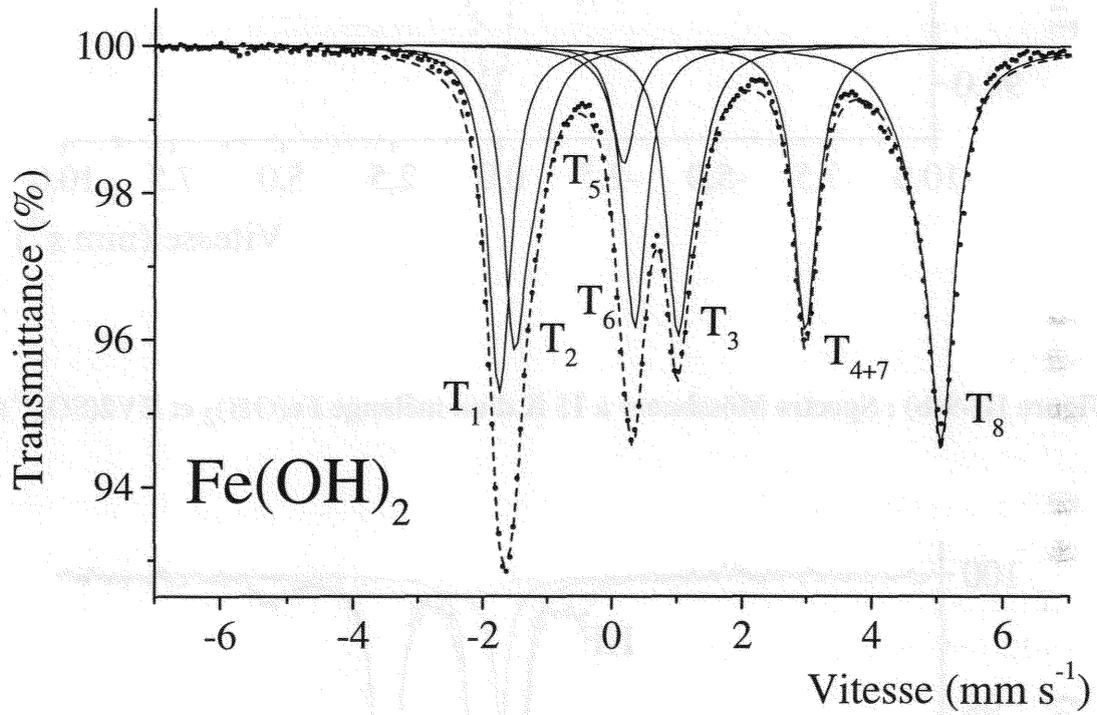


Figure III-9(a) : Spectre Mössbauer à 15 K de  $Fe(OH)_2$ .

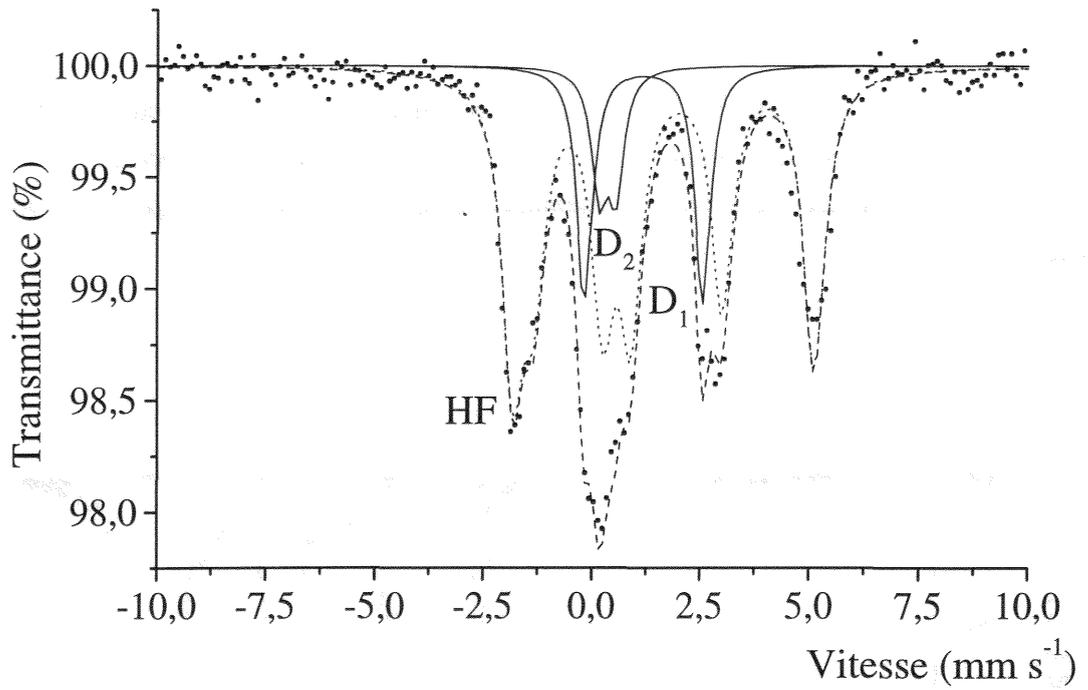


Figure III-9(b) : Spectre Mössbauer à 15 K d'un mélange  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{RV}_2(\text{SO}_4)^{2-}$ .

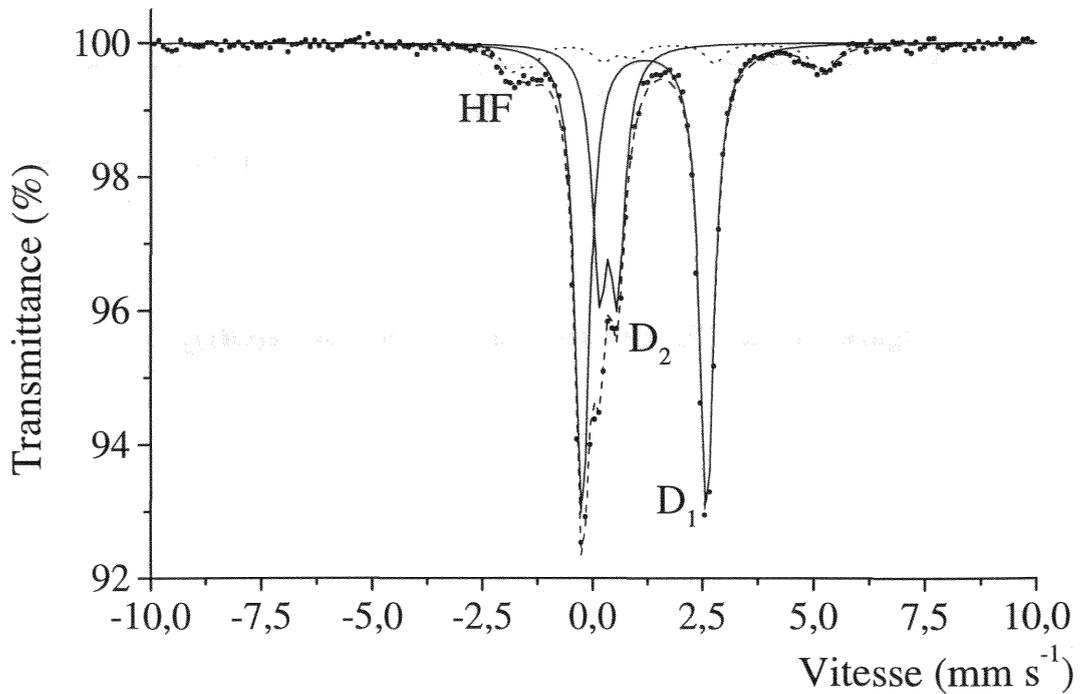


Figure III-9(c) : Spectre Mössbauer à 15 K d'un mélange  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{RV}_2(\text{SO}_4)^{2-}$ .

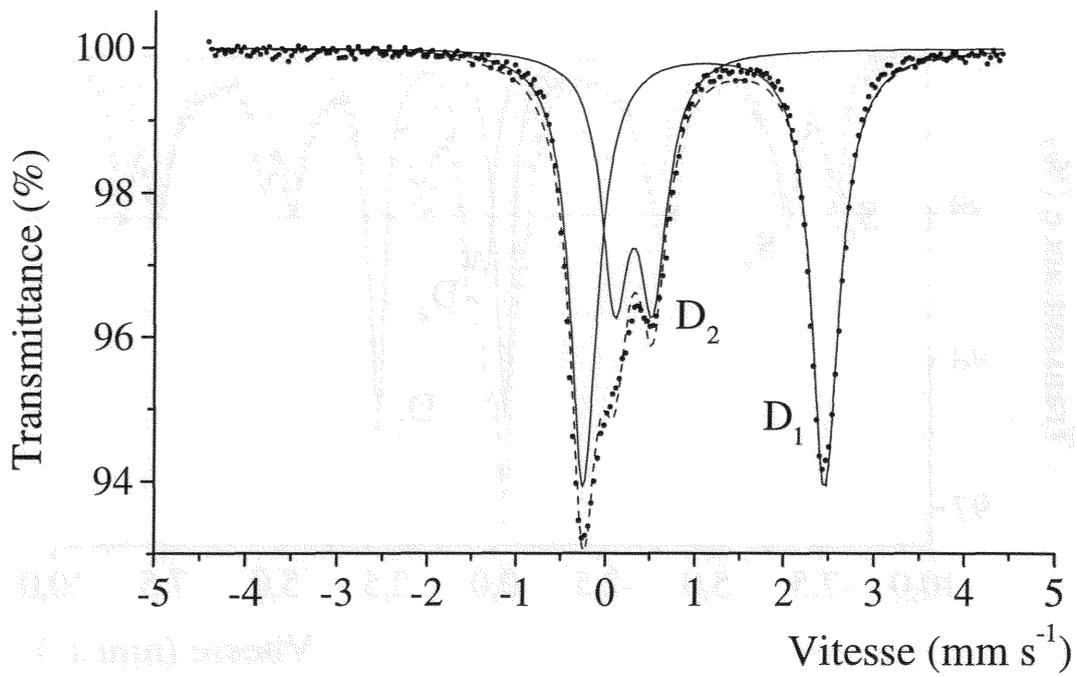


Figure III-9(d) : Spectre Mössbauer à 15 K de  $\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$ .

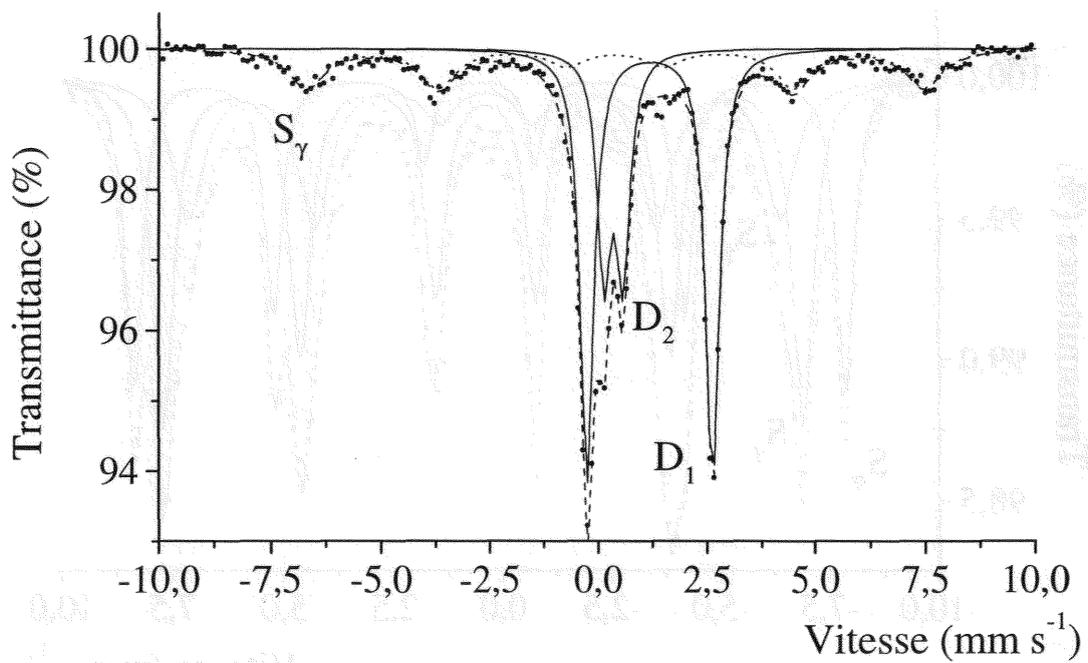


Figure III-9(e) : Spectre Mössbauer à 15 K du mélange  $\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$  et  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

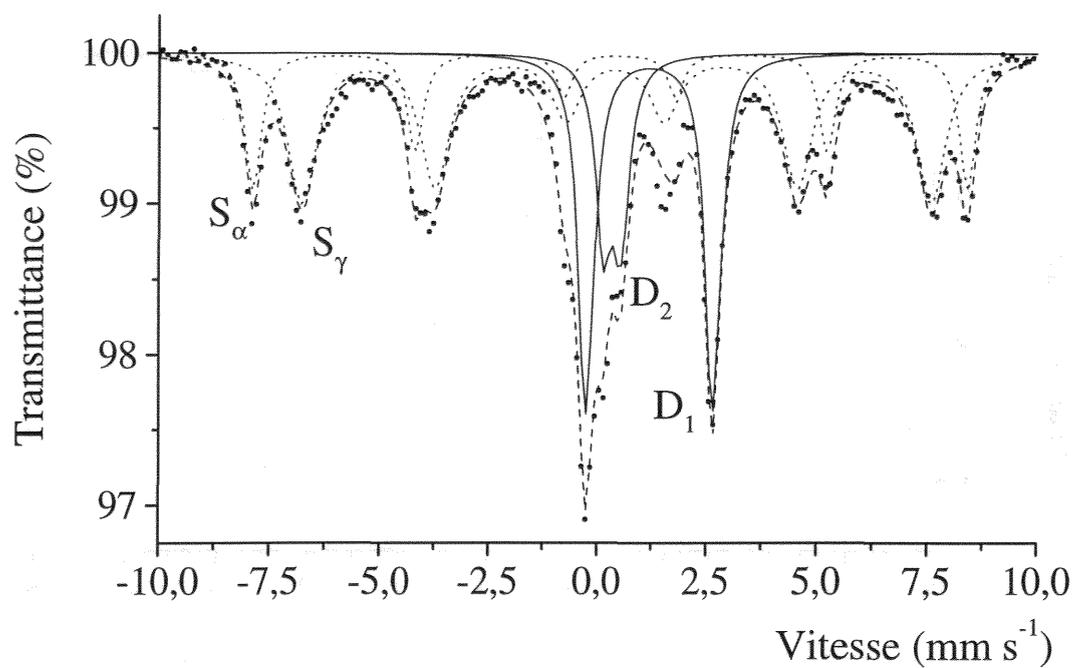


Figure III-9(f) : Spectre Mössbauer à 15 K du mélange  $\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

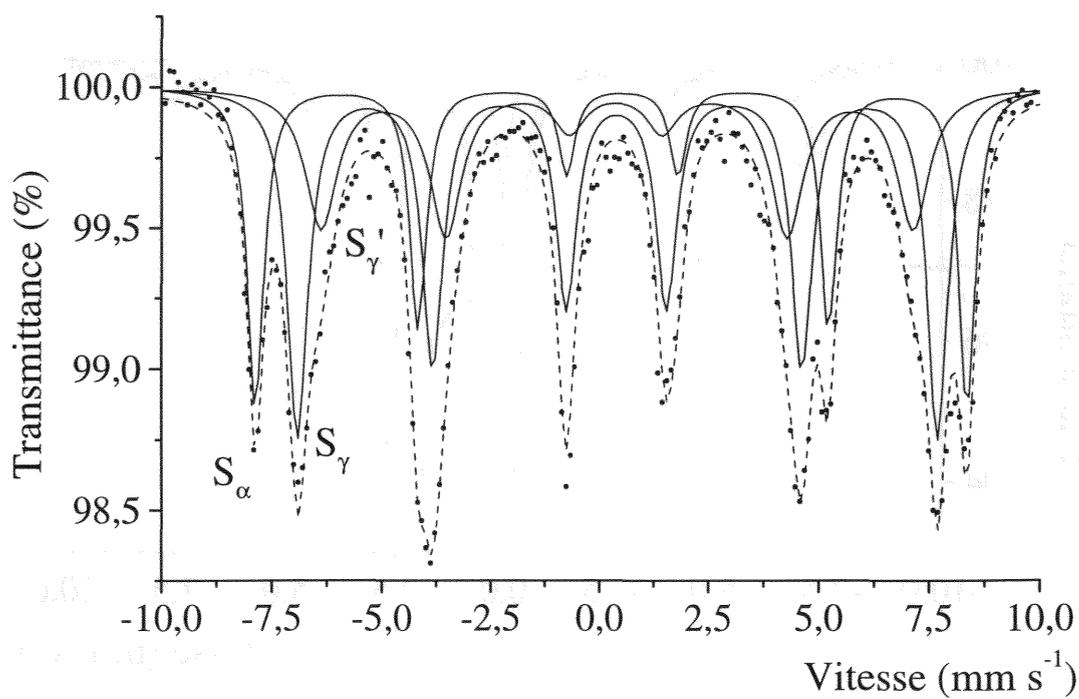


Figure III-9(g) : Spectre Mössbauer à 15 K du mélange  $\gamma\text{-FeOOH}$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Dans le tableau qui suit, nous exprimons le déplacement isomérique en  $\text{mm s}^{-1}$  par rapport au fer  $\alpha$ , l'éclatement quadrupolaire en  $\text{mm s}^{-1}$  et le champ hyperfin en kOe.

**Tableau III-10 : Paramètres hyperfins à 15 K des différents spectres.**

	Spectre (a)				Spectre (b)				Spectre (c)			
	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%
HF	1,4*	-3,1*	180 <sup>+</sup>	100	1,4*	-3,1*	180 <sup>+</sup>	74,6	1,4*	-3,1*	180 <sup>+</sup>	11,1
D <sub>1</sub>					1,33	2,78		16,9	1,34	2,82		60,3
D <sub>2</sub>					0,50	0,39		8,5	0,53	0,41		28,6
D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>								<b>1,99</b>				<b>2,11</b>
Spectre de la rouille verte II sulfatée												
	$\delta$				$\Delta E_O$				%			
D <sub>1</sub>	1,30				2,85				65,2			
D <sub>2</sub>	0,47				0,45				34,8			
D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>									<b>1,87</b>			
	Spectre (e)				Spectre (f)				Spectre (g)			
	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%
S <sub><math>\gamma</math></sub>	0,51	0	440	28,2	0,49	0	445	43,5	0,50	0	454	47
S' <sub><math>\gamma</math></sub> <sup>×</sup>									0,48	0	420	26
S <sub><math>\alpha</math></sub>					0,49	-0,25	505	19,6	0,49	-0,28	504	27
D <sub>1</sub>	1,34	2,87		47,7	1,34	2,89		24,7				
D <sub>2</sub>	0,51	0,43		24,1	0,49	0,40		12,2				
D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>				<b>1,98</b>				<b>2,02</b>				

\* : Valeurs approximatives, d'après Ph. Refait et *coll.* (1998).

+ : Estimation, la valeur exacte est 175 kOe à 20 K, Ph. Refait et *coll.* (1998).

× : S' <sub>$\gamma$</sub>  est utilisé pour tenir compte d'un élargissement asymétrique des pics du sextuplet de  $\gamma$ -FeOOH, caractéristique d'un échantillon mal cristallisé.

Au vu des différentes valeurs des paramètres hyperfins des composés présentées ci-dessus, il convient de faire quelques remarques :

Les renseignements fournis par ces spectres sont nombreux :

+ Tout d'abord, nous constatons que les deux phases attendues sur chaque plateau sont effectivement présentes. Fe(OH)<sub>2</sub> et RV2(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) coexistent tout au long du

plateau A, tandis que  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$  et  $\gamma\text{-FeOOH}$  sont présentes sur le plateau B. Notons que nous devons restreindre ce plateau B aux premiers stades de l'oxydation de  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$ , sachant que la goëthite  $\alpha\text{-FeOOH}$  apparaît ensuite.

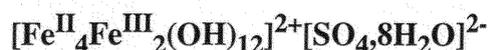
+ Ensuite, nous démontrons ici que le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  de la rouille verte reste constant, voisin de 2, tout au long de l'oxydation du fer (II), que ce soit pendant la première ou la seconde étape.  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$  est donc un corps, de composition définie, et il n'existe aucune solution solide plus ou moins continue entre  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$  ni entre  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$  et  $\text{FeOOH}$ . Des résultats similaires ont été récemment observé dans le cas de  $\text{RV1}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , c'est-à-dire pour l'hydroxy-oxalate ferreux-ferrique de formule  $\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>16</sup>.

---

<sup>16</sup> Ph. Refait, A. Charton and J.M.R. Génin, Identification, composition, thermodynamic and structural properties of pyroaurite-like Fe(II)-Fe(III) hydroxy-oxalate green rust. Eur. J. Miner., Soumis.

### III-6 : Conclusion.

L'étude de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieu aqueux sulfaté a permis de dégager les principaux processus d'oxydation par lesquels  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  se transforme en lépidocrocite. Ces processus, tournant autour du composé intermédiaire ferreux-ferrique dénommé rouille verte II sulfatée, ont permis d'en déterminer la composition chimique :



Comme pour les rouilles vertes étudiées en détail jusqu'à présent ( $\text{RV1}(\text{Cl}^-)^{17}$ ,  $\text{RV1}(\text{CO}_3^{2-})^{18}$  et  $\text{RV1}(\text{C}_2\text{O}_4)^{16}$ ) on observe que la teneur en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et la teneur en anions sont liées : en effet, le rapport  $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{SO}_4^{2-}$  vaut 2, c'est-à-dire que le nombre de charges positives excédentaires apportées par  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est compensé par les charges négatives portées par l'anion. Cette propriété est un impératif fixé par la structure cristalline du composé comme nous le démontrons au chapitre VIII.

Par ailleurs, grâce au suivi de l'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  par spectrométrie Mössbauer à 15 K nous avons démontré que la composition de  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$  demeure constante tout au long de l'oxydation du fer (II).

Contrairement à certaines idées souvent admises, la composition de la rouille verte est donc ici parfaitement définie.

A partir des conditions d'équilibres engageant  $\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})$ , nous avons pu vérifier la valeur de son potentiel chimique standard déterminée récemment<sup>20</sup>. Il vaut :

$$\mu_0\{\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})\} = - 5\,692 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

<sup>17</sup> Ph. Refait, Thèse, Nancy, (1991).

<sup>18</sup> S.H. Drissi, Thèse, Nancy, (1995).

<sup>20</sup> Ph. Refait, C. Bon, L. Simon, G. Bourrié, F. Trolard, J. Bessière and J.M.R. Génin, Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate green rust, Fe(II) hydroxide and  $\gamma$ -FeOOH. Clay Min., acceptée.



# CHAPITRE IV



## IV

# CARACTERISATION, COMPOSITION ET DIAGRAMME DE POURBAIX DE LA ROUILLE VERTE I SULFITEE

### IV-1 : Introduction.

#### IV-1-1 : Genèse des travaux :

L'étude de la corrosion du fer en milieu aqueux sulfité tire son origine de deux domaines scientifiques différents, chacun d'eux assurant à l'espèce humaine son identité; le premier en préservant son passé : l'étude archéologique, le second en préservant son avenir : l'étude environnementale.

En effet, en ce qui concerne le premier domaine, on utilise une méthode qui permet d'arrêter la corrosion d'objets archéologiques, après leur sortie de leur environnement originel. Cette méthode consiste en une déchloruration des produits de corrosion à l'aide de bains de sulfite alcalin. Les spécialistes de cette méthode maîtrisent très bien l'aspect opératoire décrit par North et Pearson<sup>1</sup> puis quantifié par Rinuy et Schweizer<sup>2</sup>, mais ils n'en connaissent pas les mécanismes, d'où la nécessité d'une étude plus fondamentale. Pour comprendre ces différents mécanismes, nous avons commencé notre étude bien en amont de ces problèmes, en étudiant les transformations de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en milieux aqueux contenant des ions sulfite.

D'un point de vue environnemental l'ion sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  a une importance considérable car il apparaît dans la composition des pluies acides<sup>3</sup>, ce symbole de la crise environnementale. Il serait impliqué dans les différentes transformations des oxydes en acides,

---

<sup>1</sup> N.A. North, and C. Pearson, "Alkaline Sulfite Reduction Treatment of Marine Iron", ICOM Committee for Conservatio, 4th Triennial Meeting, Venice (1975), 13/3, 1-14.

<sup>2</sup> A. Rinuy, and F. Schweizer, "Entsalzung von eisenfunden mit alkalischer Sulfitlösung - Vergleichende quantitative Untersuchungen zur Entfernung der Chloride" Arbeitsblätter für Restauratoren, (1982) Gr. 1, pp 160-174.

<sup>3</sup> E. Gorham, "On the acidity and salinity of rain". Geochimica et cosmochimica Acta 7, (1955), pp 231-239.

c'est-à-dire le passage de l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  à l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il était alors normal d'étudier son action sur un des matériaux naturels le plus abondant, à savoir le fer.

#### IV-1-2 : Méthodologie :

Au cours de ce chapitre consacré à l'étude du milieu sulfité, nous allons essentiellement nous intéresser à la rouille verte I spécifique à ce milieu. La détermination de sa composition chimique, de son potentiel chimique standard, sa caractérisation par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer, les mécanismes de sa formation et de sa transformation au cours du temps constitueront nos principaux objectifs.

La procédure expérimentale a été largement décrite dans le chapitre II. Différents essais préliminaires ont permis d'établir quelles étaient les conditions les plus favorables à notre étude. Ainsi avons nous été amené à utiliser deux sels ferreux différents :

- La mélantérite  $\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$ . Il s'agit du sel ferreux utilisé par A.A. Olowe lors de son étude de la rouille verte en milieu aqueux sulfaté. Il est commercialisé par PROLABO sous son label de haute qualité (Normapur), garantissant une pureté de 99 %. En particulier, le pourcentage en poids de fer (III) est inférieur à 0,02 %.

- Le chlorure ferreux  $\text{FeCl}_2,4\text{H}_2\text{O}$ . Il s'agit du sel ferreux utilisé par Ph. Refait lors de son étude de la rouille verte en milieu aqueux chloruré. Il est commercialisé par PROLABO sous son label de haute qualité (Normapur), garantissant une pureté de 98 %. En particulier, le pourcentage en poids de fer (III) est inférieur à 0,2 %.

Les ions sulfite sont fournis sous forme d'une solution de sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3,7\text{H}_2\text{O}$  (Rectapur), garantissant une pureté minimale en sulfite de 98 % et une impureté maximale en sulfate de 0,3 %, commercialisé lui aussi par PROLABO. L'introduction de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  est faite immédiatement après la précipitation de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

La concentration en soude  $\text{NaOH}$  initiale est de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ .

Le bécher contenant la suspension est immergé dans un bain thermostaté assurant une température de  $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le volume de solution est de 200 ml.

Nous avons opté pour  $R = 0,6$ , correspondant à une concentration en sel ferreux de  $0,18 \text{ mol l}^{-1}$ .

---

<sup>4</sup> G. Persson, "Acidification today and tomorrow". Ministère de l'Agriculture et de l'Environnement de la suède, Stockholm, (1982), pp 108-109.

#### IV-1-3 : Courbes types du suivi électrochimique :

a) : Avec la mélantérite  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  :

Ici le sulfite de sodium est à une concentration de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ .

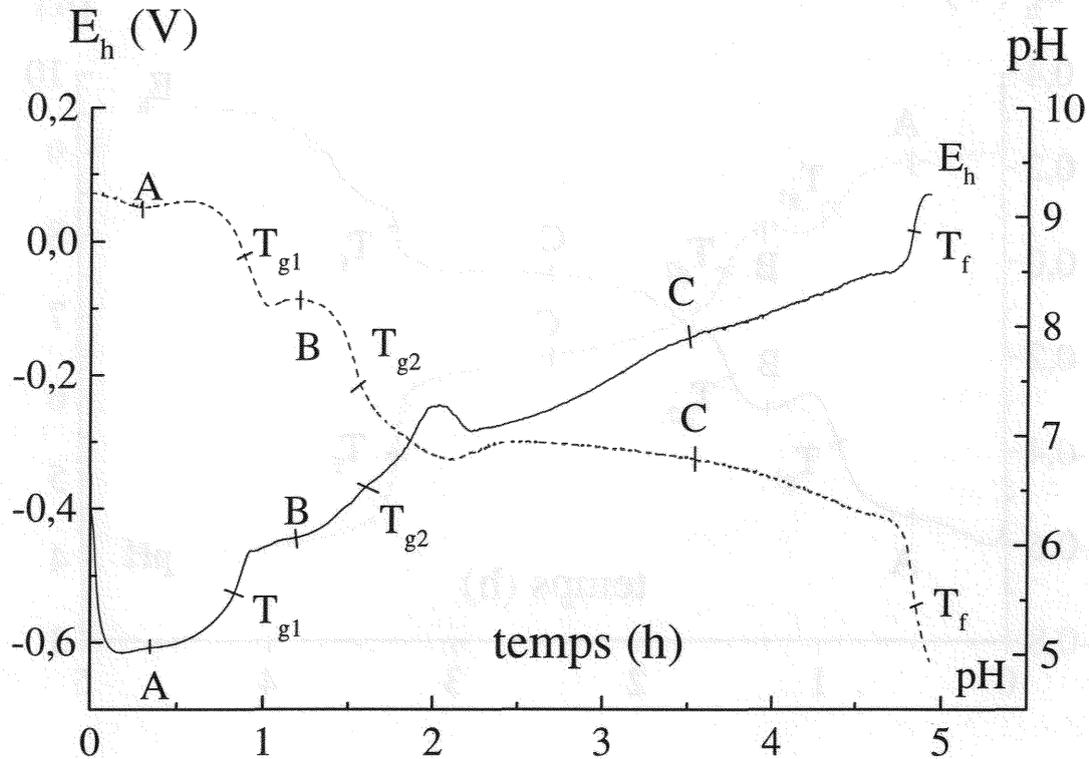


Figure IV-1 : Courbes  $E_h$  et pH avec la mélantérite.

Points désignant des plateaux d'équilibre :

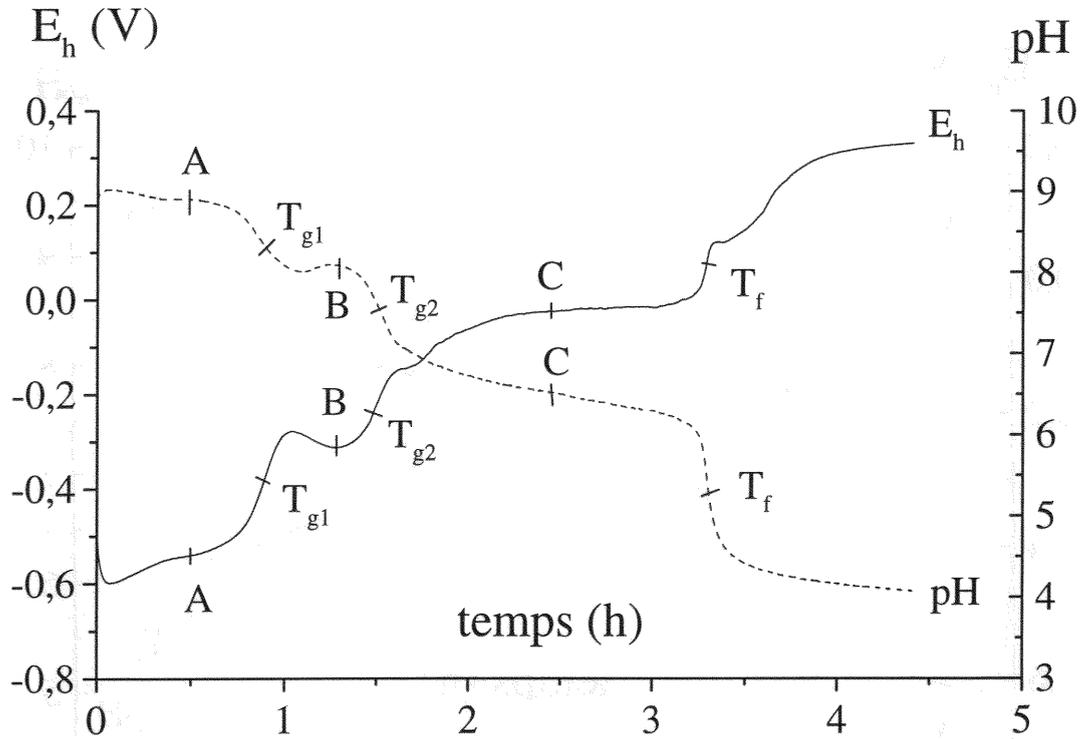
- A : Equilibre entre l'hydroxyde ferreux et la rouille verte I sulfitée.
- B : Equilibre entre la rouille verte I sulfitée et la rouille verte II sulfatée.
- C : Equilibre entre la rouille verte II sulfatée et les oxyhydroxydes ferriques.

Points désignant des fins d'étape réactionnelle :

- $T_{g1}$  : Rouille verte I sulfitée seule.
- $T_{g2}$  : Rouille verte II sulfatée seule.
- $T_f$  : Mélange d'oxyhydroxydes ferriques.

b) : Avec le chlorure ferreux  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  :

Ici le sulfite de sodium est à une concentration de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ .



**Figure IV-2 : Courbes  $E_h$  et pH avec le chlorure ferreux.**

Points désignant des plateaux d'équilibre :

- A : Equilibre entre l'hydroxyde ferreux et la rouille verte I sulfitée.
- B : Equilibre entre la rouille verte I sulfitée et la rouille verte II sulfatée.
- C : Equilibre entre la rouille verte II sulfatée et les oxyhydroxydes ferriques.

Points désignant des fins d'étape réactionnelle :

- $T_{g1}$  : Rouille verte I sulfitée seule.
- $T_{g2}$  : Rouille verte II sulfatée seule.
- $T_f$  : Mélange d'oxyhydroxydes ferriques.

Ces deux courbes présentent donc les mêmes caractéristiques.

## IV-2 : Produits connus de l'oxydation.

Pour connaître les mécanismes de la formation et de l'oxydation de la rouille verte I sulfitée il faut avoir une parfaite connaissance des produits intervenant dans notre processus d'oxydation, aussi bien les produits de départ que les produits finals.

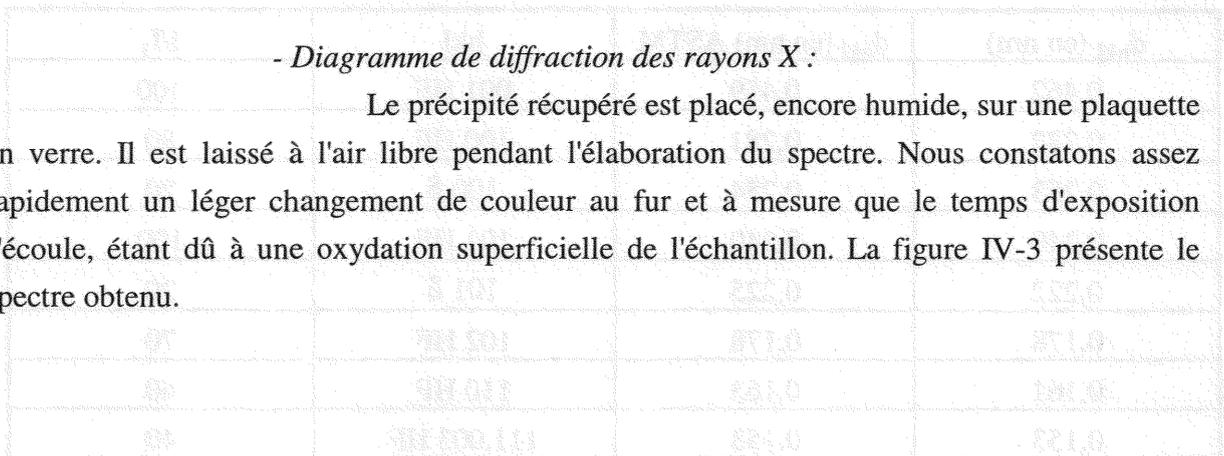
### IV-2-1 : Le produit initial : (prélèvement avant A)

#### a) : L'hydroxyde ferreux<sup>5</sup> :

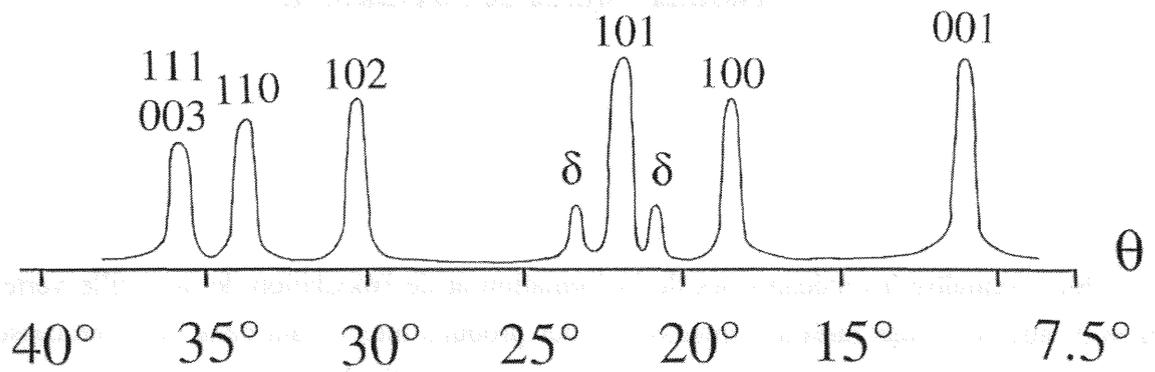
Pour pouvoir analyser ce produit on se place à  $R = 0,6$  puis on prélève assez rapidement après la précipitation, c'est-à-dire dans la minute suivant la mise en présence de la soude et du sel ferreux. Nous avons effectué l'analyse sur plusieurs échantillons provenant soit de la mélantérite soit du chlorure ferreux, qui conduisirent aux mêmes résultats. Nous nous contenteront donc de présenter un échantillon provenant d'une précipitation à partir de la mélantérite.

#### - Diagramme de diffraction des rayons X :

Le précipité récupéré est placé, encore humide, sur une plaquette en verre. Il est laissé à l'air libre pendant l'élaboration du spectre. Nous constatons assez rapidement un léger changement de couleur au fur et à mesure que le temps d'exposition s'écoule, étant dû à une oxydation superficielle de l'échantillon. La figure IV-3 présente le spectre obtenu.



<sup>5</sup> Le produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  vaut environ  $2,4 \cdot 10^{-14}$  à  $20^\circ\text{C}$  (T.V. Arden, J. Chem. Soc., (1950), pp 882-885).



**Figure IV-3 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit initial obtenu pour R = 0,60.**

Le tableau IV-1 ci-après regroupe les résultats du dépouillement du diagramme ainsi que les données de la carte ASTM (n° 13-89<sup>6</sup>) de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et de la carte ASTM (n° 13-87<sup>6</sup>) de  $\delta\text{-FeOOH}$ .

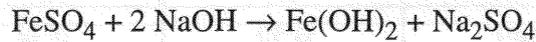
**Tableau IV-1 : Indexation des pics de diffraction du produit initial obtenu pour R = 0,60.**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	$I/I_1$
0,462	0,459	001 HF	100
0,282	0,281	100 HF	80
0,253	0,254	100 $\delta$	20
0,240	0,240	101 HF	100
0,222	0,225	101 $\delta$	20
0,178	0,178	102 HF	70
0,161	0,163	110 HF	60
0,153	0,153	111,003 HF	40

La présence fortuite des raies de  $\delta\text{-FeOOH}$  est due sans aucun doute à l'oxydation involontaire de l'hydroxyde ferreux qui s'est produite pendant l'enregistrement du diagramme dont la durée est d'environ une heure. Cette oxydation lente affecte vraisemblablement la qualité du spectre, comme on peut le constater par la largeur et l'intensité des pics caractérisant l'hydroxyde ferreux.

<sup>6</sup> J.D. Bernal, D.R. Dasgupta et A.L. Mackay, Clay Min. Bul., 4/21, (1959), pp 15-30.

Sur certains spectres nous avons observé quelques raies supplémentaires attribuées sans aucune ambiguïté à la thénardite  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (carte ASTM n° 22-13997). L'équation de la réaction qui conduit à la formation de l'hydroxyde ferreux justifie bien la formation d'un tel composé :



- *Spectrométrie Mössbauer :*

L'échantillon choisi est le même que celui qui a été analysé par diffraction de rayons X, car après la filtration nous avons utilisé une partie du produit pour la diffraction des rayons X et l'autre partie pour la spectrométrie Mössbauer. Le spectromètre utilisé est celui couplé au cryostat fonctionnant à la température de l'azote liquide (78 K). La figure IV-4 présente le spectre obtenu.

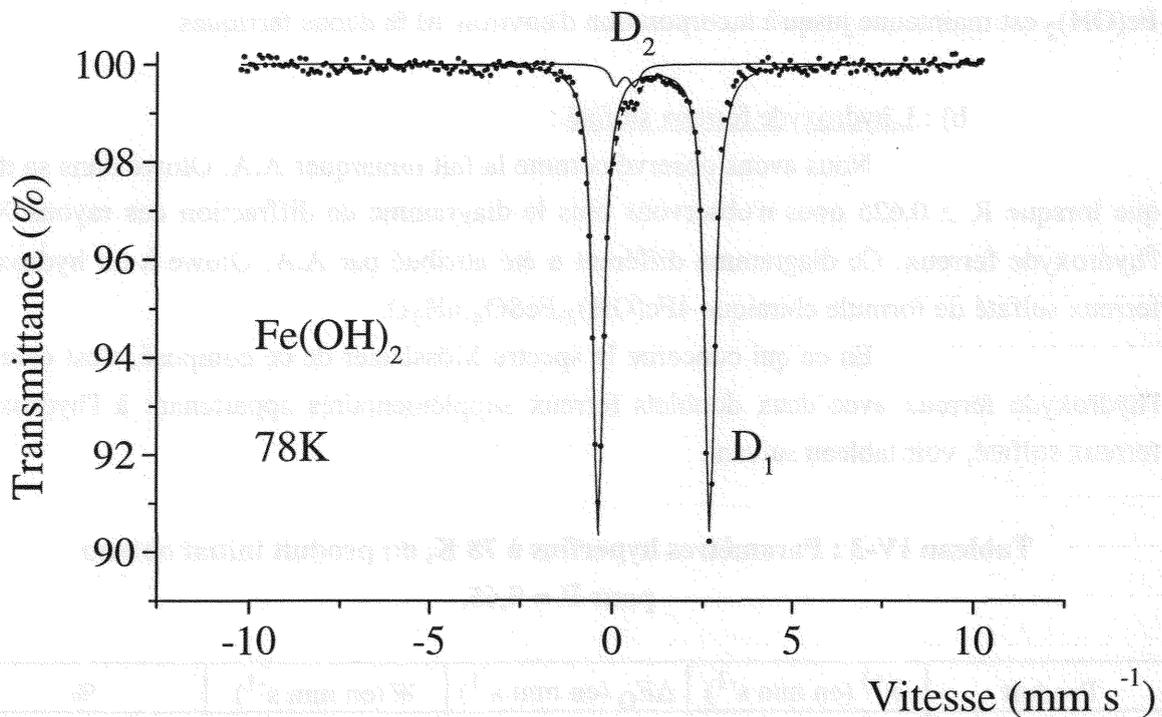


Figure IV-4 : Spectre Mössbauer à 78 K, du produit initial obtenu pour  $R = 0,60$ .

<sup>7</sup> Kashkai et Balaev, Min. Mag., 37, (1969), pp 128-134.

**Tableau IV-2 : Paramètres hyperfins à 78 K, du produit initial obtenu pour R = 0,60.**

Environnement	$\delta^{(+)}$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (en mm s <sup>-1</sup> )	W (en mm s <sup>-1</sup> )	%
D <sub>1</sub>	1,30	3,05	0,34	95,65
D <sub>2</sub>	0,49	0,52	0,34	4,35

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

A 78 K, le spectre Mössbauer de l'échantillon d'hydroxyde ferreux correspond à un composé paramagnétique, et nous observons essentiellement un doublet quadrupolaire dont l'éclatement  $QS = 3,05 \text{ mm s}^{-1}$  est caractéristique d'un site ferreux. Cette valeur correspond bien à celle de l'hydroxyde ferreux déjà observée par d'autres auteurs<sup>8, 9</sup>. Nous décelons également la présence d'un doublet ferrique D<sub>2</sub>, ayant pour éclatement quadrupolaire  $QS = 0,52 \text{ mm s}^{-1}$ . Ces ions ferriques appartiennent à l'hydroxyde ferreux légèrement oxydé. On sait en effet, depuis les travaux de Keller<sup>10</sup>, que la structure de Fe(OH)<sub>2</sub> est maintenue jusqu'à incorporation d'environ 10 % d'ions ferriques.

b) : L'hydroxyde ferreux sulfaté :

Nous avons observé comme la fait remarquer A.A. Olowe dans sa thèse que lorsque  $R \geq 0,625$  nous n'observons plus le diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyde ferreux. Ce diagramme différent a été attribué par A.A. Olowe à un hydroxyde ferreux sulfaté de formule chimique  $4\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{FeSO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ .

En ce qui concerne le spectre Mössbauer de ce composé, c'est celui de l'hydroxyde ferreux avec deux doublets ferreux supplémentaires appartenant à l'hydroxyde ferreux sulfaté, voir tableau suivant.

**Tableau IV-3 : Paramètres hyperfins à 78 K, du produit initial obtenu pour R = 0,65.**

Produit	$\delta^{(+)}$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (en mm s <sup>-1</sup> )	W (en mm s <sup>-1</sup> )	%
HF	1,27	2,98	0,25	52,5
	0,50	0,45	0,25	2,75
HFS	1,10	2,79	0,25	27
	1,18	2,21	0,25	17,75

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

<sup>8</sup> J.M.R. Génin, Ph. Bauer, A.A. Olowe et D. Rézel, Hyp. Int., 29, (1986), pp 1355-1360.

<sup>9</sup> H. Miyamoto, T. Shinjo, Y. Bando et T. Takada, J. Phys. Soc. Jpn., 23, (1967), p 1421.

<sup>10</sup> G. Keller, Thèse, Berne, (1948).

#### IV-2-2 : Les produits finals : (prélèvement en $T_f$ )

Le précipité obtenu à l'issue de la réaction d'oxydation est récupéré après filtration de la solution, puis séché à température ambiante. Le produit est soigneusement broyé et se présente, avant étude, sous la forme d'une fine poudre.

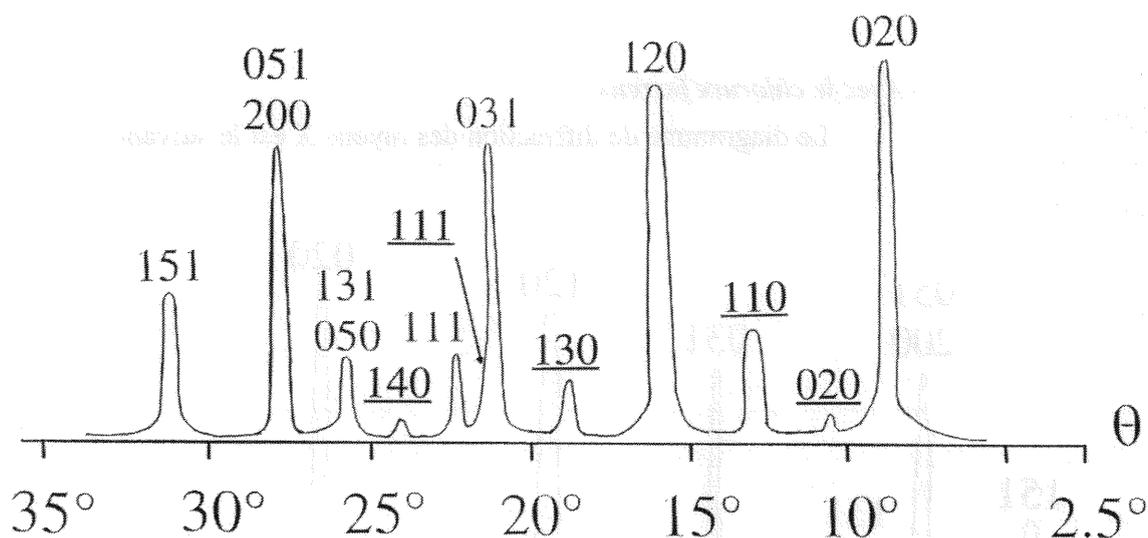
Pour ne pas s'attarder sur la composition du produit final en fonction de R, qui trouve de larges explications dans les thèses précédentes, nous allons nous limiter à deux rapports R,  $R = 0,58$  utile pour la suite et  $R = 0,5$  correspondant aux conditions stœchiométriques de la précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

##### a) : Oxyhydroxydes ferriques, $R = 0,58$ :

Nous allons séparer cette partie en deux, la première où l'on utilise la mélantérite et la seconde où l'on utilise le chlorure ferreux.

- Avec la mélantérite :

Le diagramme de diffraction des rayons X est le suivant :



**Figure IV-5 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final obtenu pour  $R = 0,58$ .**

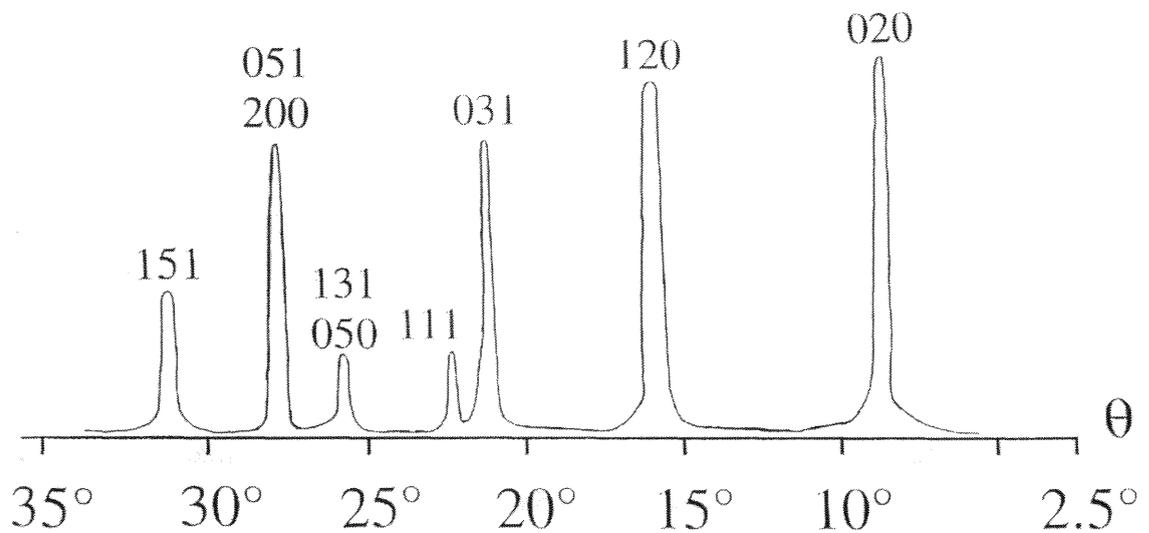
Le produit obtenu ici est donc un mélange de goëthite et de lépidocrocite. Le tableau IV-4 ci-après regroupe les résultats du dépouillement du diagramme de diffraction ainsi que les données de la carte ASTM (n° 8-98) de la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  et de la carte ASTM (n° 29-713) de la goëthite  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

**Tableau IV-4 : Indexation des pics de diffraction du produit final obtenu pour R = 0,58.**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	I/I <sub>1</sub>
0,625	0,626	020 $\gamma$	100
0,498	0,498	020 $\alpha$	5
0,418	0,418	110 $\alpha$	20
0,328	0,329	120 $\gamma$	90
0,270	0,269	130 $\alpha$	7
0,248	0,247	031 $\gamma$	70
0,245	0,245	111 $\alpha$	10
0,236	0,236	111 $\gamma$	20
0,219	0,219	140 $\alpha$	5
0,209	0,209	131,050 $\gamma$	20
0,194	0,194	051,200 $\gamma$	70
0,173	0,173	151 $\gamma$	35

- Avec le chlorure ferreux :

Le diagramme de diffraction des rayons X est le suivant :



**Figure IV-6 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final obtenu pour R = 0,58.**

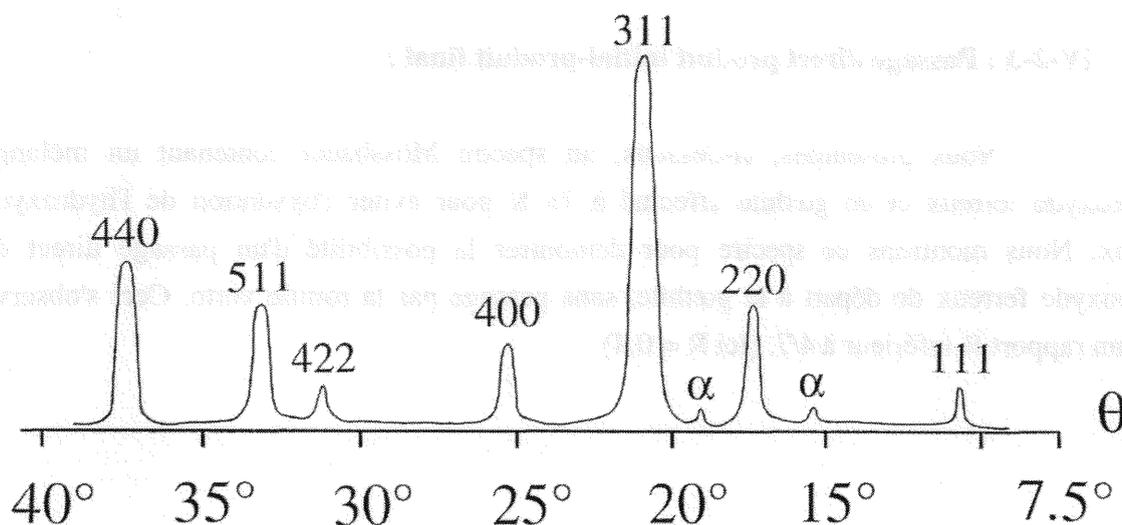
Le produit final est ici constitué de la seule lépidocrocite. Le tableau IV-5 ci-après regroupe les résultats du dépouillement du digramme de diffraction ainsi que les données de la carte ASTM (n° 8-98) de la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH.

**Tableau IV-5 : Indexation des pics de diffraction du produit final obtenu pour R = 0,58.**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	I/I <sub>1</sub>
0,626	0,626	020 $\gamma$	100
0,328	0,329	120 $\gamma$	90
0,247	0,247	031 $\gamma$	70
0,236	0,236	111 $\gamma$	20
0,209	0,209	131,050 $\gamma$	20
0,194	0,194	051,200 $\gamma$	70
0,173	0,173	151 $\gamma$	35

b) : La magnétite. R = 0,5 :

Le diagramme de diffraction des rayons X est le suivant :



**Figure IV-7 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final obtenu pour R = 0,50.**

Le produit final est donc principalement constitué de magnétite. Le tableau IV-6 ci-après regroupe les résultats du dépouillement du diagramme de diffraction

ainsi que les données de la carte ASTM (n° 19-629) de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de la carte ASTM (n° 29-713) de la goëthite  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

**Tableau IV-6 : Indexation des pics de diffraction du produit final obtenu pour  $R = 0,50$ .**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm)ASTM	hkl	$I/I_1$
0,486	0,485	111 M	10
0,336	0,338	120 $\alpha$	5
0,297	0,297	220 M	30
0,270	0,269	130 $\alpha$	5
0,253	0,253	311 M	100
0,210	0,210	400 M	20
0,171	0,171	422 M	10
0,161	0,161	511 M	30
0,148	0,148	440 M	40
0,133	0,133	620 M	10
0,128	0,128	533 M	10

#### IV-2-3 : Passage direct produit initial-produit final :

Nous présentons, ci-dessous, un spectre Mössbauer contenant un mélange d'hydroxyde ferreux et de goëthite effectué à 78 K pour éviter l'oxydation de l'hydroxyde ferreux. Nous montrons ce spectre pour démontrer la possibilité d'un passage direct de l'hydroxyde ferreux de départ à la goëthite, sans passage par la rouille verte. Ceci s'observe pour un rapport  $R$  inférieur à 4/7. (Ici  $R = 0,4$ ).

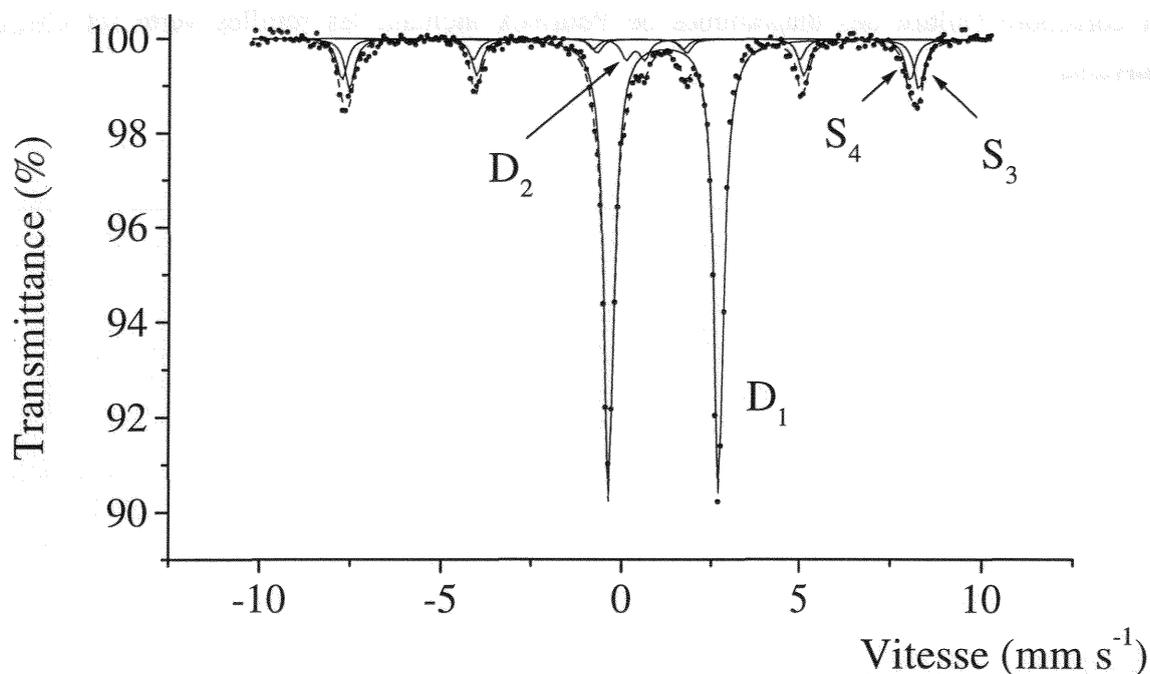


Figure IV-8 : Spectre Mössbauer à 78 K, du mélange de produits obtenu pour  $R = 0,4$ .

Tableau IV-7 : Paramètres hyperfins à 78 K, du mélange de produits obtenu pour  $R = 0,4$ .

Environnement	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$H$ (en kOe)	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,31		3,04	0,33	69,75
D <sub>2</sub>	0,50		0,50	0,33	3,10
S <sub>3</sub>	0,55	490	- 0,18	0,33	15,80
S <sub>4</sub>	0,38	489	- 0,30	0,33	11,35

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

D<sub>1</sub> représente le doublet de l'hydroxyde ferreux, D<sub>2</sub> représente la légère oxydation de l'hydroxyde ferreux, S<sub>3</sub> et S<sub>4</sub> représentent la goëthite. (Il s'opère ici un dédoublement du spectre, dû certainement à une mauvaise cristallinité de l'échantillon).

En conclusion, au delà d'une certaine valeur du pH, et / ou en l'absence d'un excès de sel ferreux dissous, ( $R \leq 0,5$ ), aucune rouille verte ne se forme. Ceci implique,

comme préalablement observé<sup>11, 12</sup> l'utilisation de rapports R supérieurs, typiquement à 0,55, et corrobore l'allure des diagrammes de Pourbaix incluant les rouilles verte (cf chapitres suivants).

Température (°C)	pH	Rapport R	Observations
20	10	0,55	Formation de rouille verte
20	10	0,50	Formation de rouille verte
20	10	0,45	Formation de rouille verte
20	10	0,40	Formation de rouille verte
20	10	0,35	Formation de rouille verte
20	10	0,30	Formation de rouille verte
20	10	0,25	Formation de rouille verte
20	10	0,20	Formation de rouille verte
20	10	0,15	Formation de rouille verte
20	10	0,10	Formation de rouille verte
20	10	0,05	Formation de rouille verte

<sup>11</sup> S.H. Drissi, Ph. Refait et J.M.R. Génin, Hyp. Int., 90, (1994), pp 395-400.  
<sup>12</sup> Ph. Refait et J.M.R. Génin, Corr. Sci., 34, (1993), pp 477-490.

### IV-3 : Découverte et caractérisation de la rouille verte I sulfitée.

La formation du mélange d'oxyhydroxydes ferriques à partir de l'hydroxyde ferreux nécessite trois étapes, comme les courbes  $E_h(t)$  et  $pH(t)$  relatives à cette transformation, présentées sur les figures IV-1 et IV-2 le démontrent clairement. Connaissant la nature du produit initial, nous devons vérifier que la première étape de cette transformation conduit à la formation d'un composé de type rouille verte soit, en milieu sulfité, à la rouille verte I sulfitée.

Ce composé peut être identifié par diffraction des rayons X ou par spectrométrie Mössbauer. Nous allons donc entamer une série de manipulations pour chaque type de technique afin d'analyser le produit intermédiaire. Généralement, chaque échantillon a été préparé de la façon suivante : à l'issue de la première étape de la réaction, c'est-à-dire au point  $T_{g1}$  des courbes  $E_h(t)$  et  $pH(t)$ , la transformation est arrêtée et la solution est rapidement filtrée à l'abri de l'air sous la protection d'un cache fabriqué en polychlorure de vinyl (PVC) afin d'éviter toute oxydation supplémentaire.

Pour identifier la rouille verte I sulfitée nous avons utilisé comme sel ferreux la mélantérite, ce choix se justifiant par le fait que les sulfates donnent une rouille verte II et que pour les sulfites nous supposons l'existence d'une rouille verte I. De plus nous avons fixé la valeur de R à 0,6 pour être dans les conditions de formation optimales des rouilles vertes.

#### IV-3-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X :

Avant de pouvoir observer les différents pics provenant d'une rouille verte I, nous avons été confrontés à différents problèmes.

##### a) : Concentration en ions sulfite :

Pour pouvoir observer la formation d'une rouille verte il nous faut la présence d'au moins deux sauts de potentiel. Le premier lié à la formation du produit intermédiaire (rouille verte) et le second lié à la formation du produit final (oxyhydroxyde ferrique).

Pour une concentration en ions sulfite de  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  nous observons déjà trois sauts notés  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  et  $T_f$ . Nous avons analysé le produit obtenu en  $T_{g1}$  et nous avons observé uniquement les pics caractéristiques de rouille verte II.

Nous avons refait l'expérience avec une concentration en ions sulfite de  $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ , puis en analysant le produit intermédiaire nous observons la présence simultanée de pics de rouille verte I et de pics de rouille verte II.

Par la suite nous avons considéré une concentration en ions sulfite de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ . En analysant le produit obtenu en  $T_{g1}$  nous observons au début uniquement la présence de pics de rouille verte I, tandis que les pics de rouille verte II apparaissent progressivement. Pour confirmer ce phénomène nous avons fait une expérience avec une concentration de  $0,6 \text{ mol l}^{-1}$  et nous avons constaté le même cheminement. Le produit intermédiaire s'oxyde donc rapidement en rouille verte II au fur et à mesure de l'analyse. Il convient, pour observer uniquement les pics de la rouille verte I, de faire une analyse pas à pas.

b) : Analyse pas à pas :

Cette méthode consiste à changer le produit à analyser dès qu'il s'oxyde. Ainsi nous n'observons que les pics de la rouille verte I sulfitée et non plus les pics de la rouille verte II sulfatée, comme observé sur la figure IV-9.

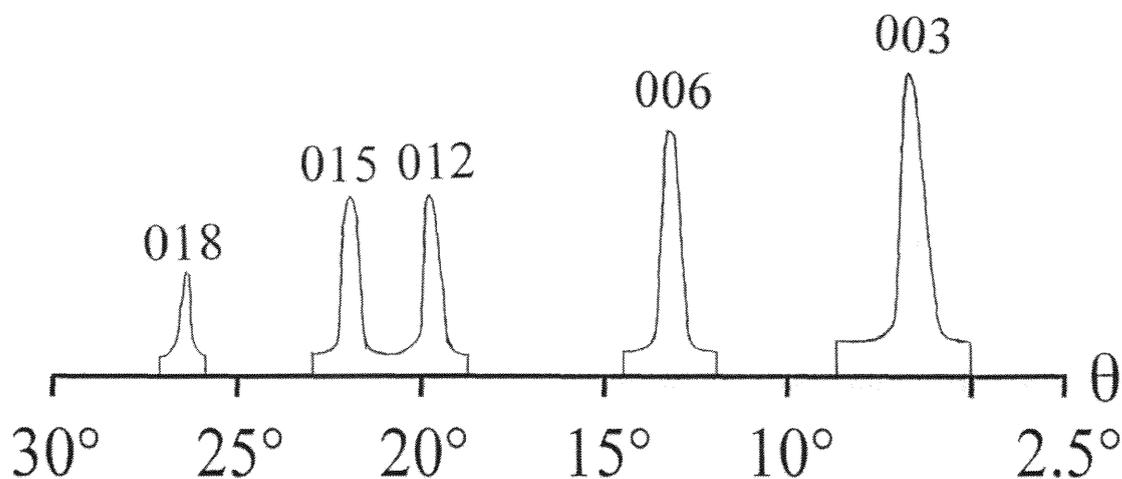


Figure IV-9 : Diagramme de diffraction des rayons X de la rouille verte I sulfitée.

Tableau IV-8 : Indexation des pics de diffraction de la rouille verte I sulfitée.

$\theta$ (en $^{\circ}$ )	$d_{hkl}$ (en nm)	$I/I_1$	hkl
6,6	0,778	100	003
13,25	0,390	80	006
19,45	0,269	60	012
22	0,239	60	015
26,4	0,201	30	018

**Tableau IV-9 : Indexation des pics de diffractions de la rouille verte I chlorurée.**

$\theta$ (en °)	$d_{hkl}$ (en nm)	$I/I_1$	hkl
6,41	0,802	100	003
12,9	0,401	80	006
19,35	0,270	60	012
21,82	0,241	60	015
26,06	0,204	30	018

En comparant le tableau du diagramme de diffraction des rayons X de la rouille verte I sulfitée à celui de la rouille verte I chlorurée, on montre qu'il s'agit effectivement d'un composé de même structure, donc d'une rouille verte I<sup>13</sup>. Les rouilles vertes I sont supposées isomorphes de la pyroaurite  $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  qui, selon Allmann<sup>14</sup>, cristallise dans le système rhomboédrique de groupe spatial  $R\bar{3}m$  avec  $a = 0,3109$  nm et  $c = 2,3412$  nm dans la représentation en maille hexagonale.

Du tableau IV-8 on peut en estimer les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale de la rouille verte I sulfitée :

- A l'aide des raies (003) et (006) on peut calculer  $c = 2,337$  nm  $\pm$  0,003
- A l'aide de la raie (110) on peut calculer  $a = 0,322$  nm, (raie présente sur les digrammes de diffraction des rayons X complets).

#### IV-3-2 : Spectres Mössbauer :

L'étude par spectrométrie Mössbauer de ce produit intermédiaire va nous permettre de déterminer le rapport ferreux-ferrique qui, par la suite, nous aidera à trouver le rapport  $R_c$  correspondant à la stoechiométrie de la formation de la rouille verte I sulfitée, et à déterminer sa formule chimique.

Nous avons analysé le précipité intermédiaire pour  $R = 0,6$  et  $R = 4/7$  (0,5714), par spectrométrie Mössbauer à transmission à 78 K. L'échantillon est définitivement protégé contre toute oxydation, une fois qu'il a été filtré à l'abri de l'oxygène et placé dans le cryostat.

<sup>13</sup> J.M.R. Génin, L. Simon and Ph. Refait, SIF, Conference Proceedings, 50, (1995), pp 50-55.

<sup>14</sup> R. Allmann, Acta Cryst., B24, (1968), pp 972-977.

a) : Pour  $R = 0,6$  :

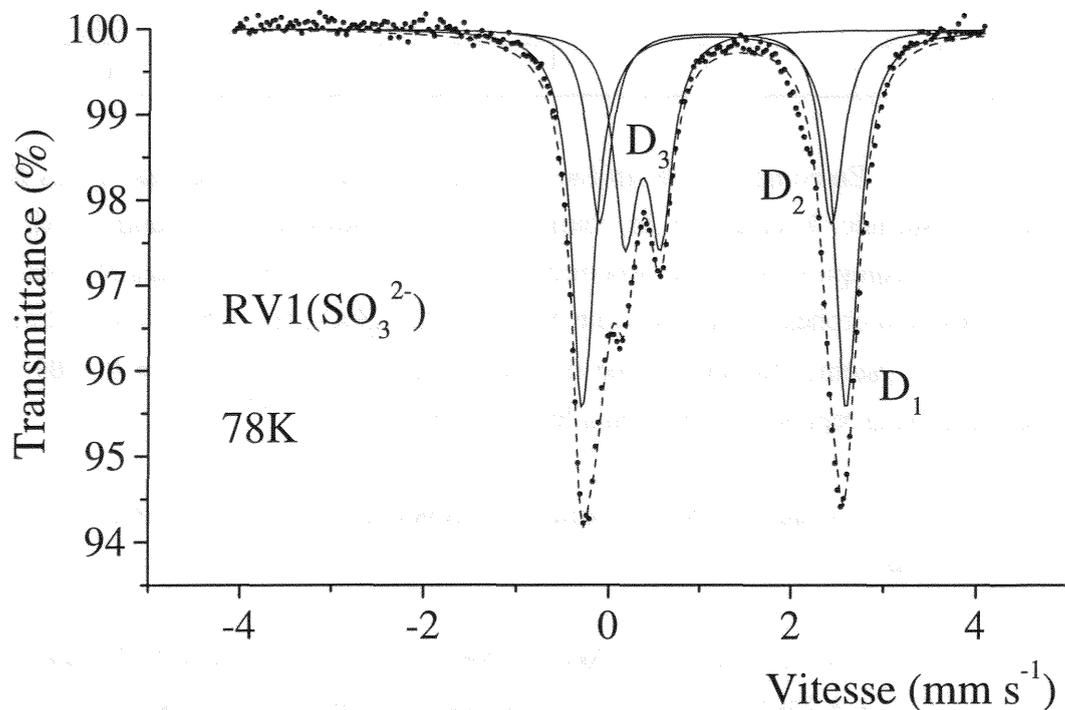


Figure IV-10 : Spectre Mössbauer à 78 K, de la rouille verte I sulfitée obtenue pour  $R = 0,6$ .

Tableau IV-10 : Paramètres hyperfins à 78 K, de la rouille verte I sulfitée obtenue pour  $R = 0,6$ .

Environnement	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_0$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,27	2,87	0,30	50
D <sub>2</sub>	1,27	2,53	0,30	25
D <sub>3</sub>	0,48	0,39	0,30	25

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

b) : Pour  $R = 4/7 = 0,5714$  :

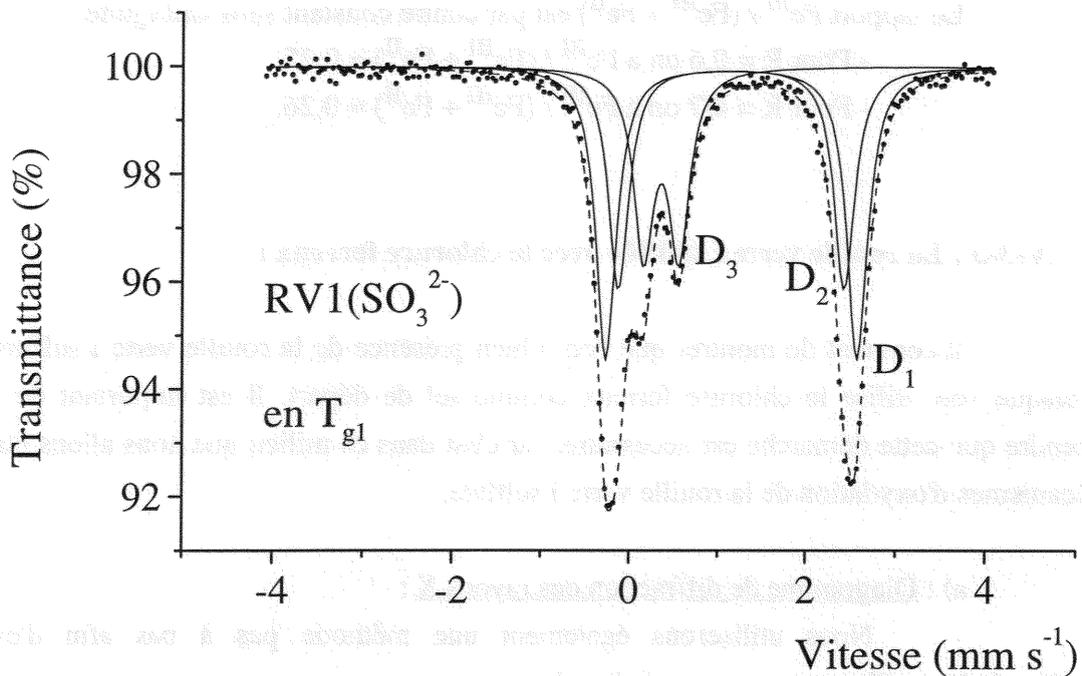


Figure IV-11 : Spectre Mössbauer à 78 K, de la rouille verte I sulfitée obtenue pour  $R = 4/7$ .

Tableau IV-11 : Paramètres hyperfins à 78 K, de la rouille verte I sulfitée obtenue pour  $R = 4/7$ .

Environnement	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,27	2,83	0,27	42
D <sub>2</sub>	1,27	2,54	0,27	32
D <sub>3</sub>	0,48	0,40	0,27	26

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

Les deux spectres obtenus sont identiques. Ils sont composés de trois doublets paramagnétiques. Deux d'entre eux, notés  $D_1$  et  $D_2$ , correspondent à un environnement ferreux, tandis que le troisième, noté  $D_3$ , est caractéristique d'un environnement ferrique.

Si nous nous intéressons aux différentes valeurs des paramètres hyperfins, nous voyons que les trois environnements sont identiques dans les deux cas. Les seules valeurs qui varient sont les proportions des deux environnements ferreux.

Le rapport  $\text{Fe}^{\text{III}} / (\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Fe}^{\text{II}})$  est par contre constant sans ambiguïté :

- Pour  $R = 0,6$  on a  $\text{Fe}^{\text{III}} / (\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Fe}^{\text{II}}) \approx 0,25$ .

- Pour  $R = 4/7$  on a  $\text{Fe}^{\text{III}} / (\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Fe}^{\text{II}}) \approx 0,26$ .

#### IV-3-3 : La rouille verte I sulfitée avec le chlorure ferreux :

Il convient de montrer que l'on a bien présence de la rouille verte I sulfitée en  $T_{g1}$ , lorsque l'on utilise le chlorure ferreux comme sel de départ. Il est important de bien comprendre que cette démarche est nécessaire, car c'est dans ce milieu que nous allons établir les mécanismes d'oxydation de la rouille verte I sulfitée.

a) : Diagramme de diffraction des rayons X :

Nous utiliserons également une méthode pas à pas afin d'éviter l'oxydation de la rouille verte au cours de l'analyse.

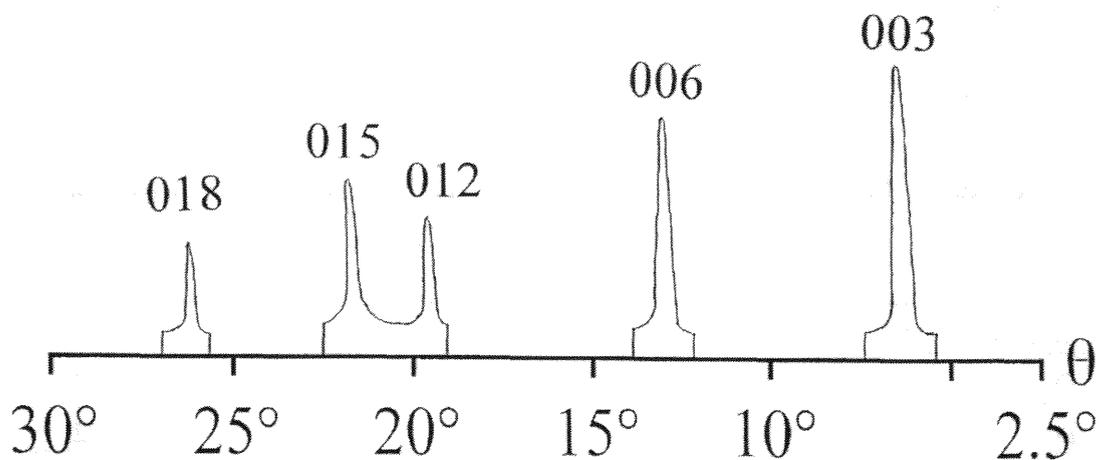


Figure IV-12 : Diagramme de diffraction des rayons X de la rouille verte I sulfitée, avec le chlorure ferreux.

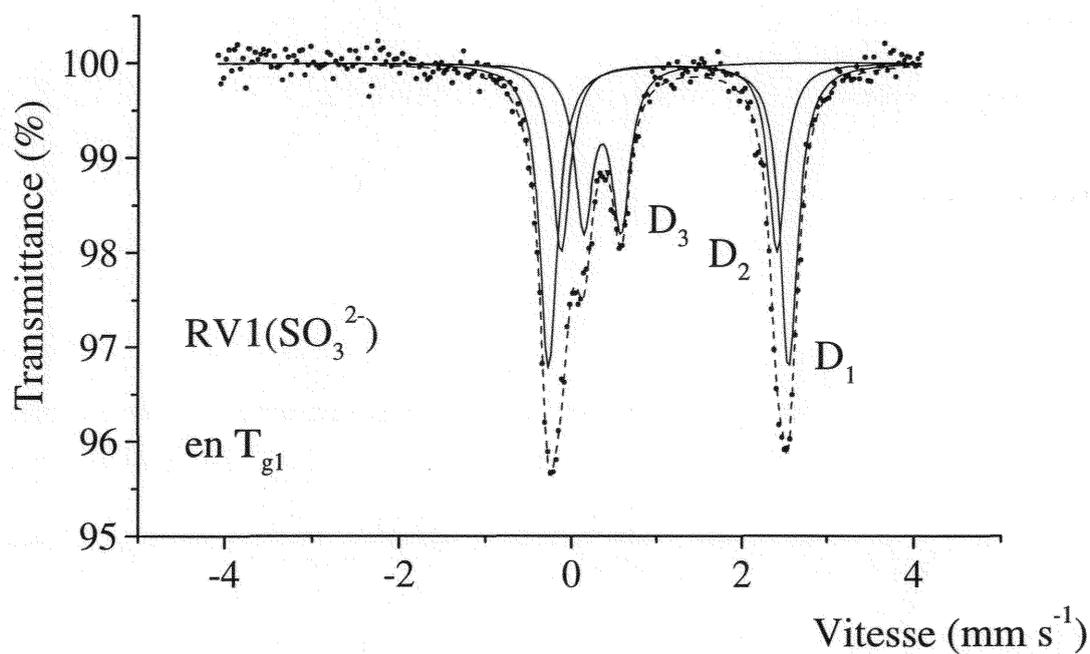
**Tableau IV-12 : Indexation des pics de diffraction de la rouille verte I sulfitée.**

$\theta$ (en $^\circ$ )	$d_{hkl}$ (en nm)	$I/I_1$	hkl
6,6	0,781	100	003
13,30	0,389	80	006
19,50	0,268	50	012
22	0,239	60	015
26,45	0,201	40	018

Les résultats sont comparables à ceux obtenus précédemment, et confirment la formation de la rouille verte I sulfitée.

b) : Spectre Mössbauer :

L'étude par spectrométrie Mössbauer va nous permettre de confirmer le résultat précédent.



**Figure IV-13 : Spectre Mössbauer à 78 K, de la rouille verte I sulfitée .**

**Tableau IV-13 : Paramètres hyperfins à 78 K de la rouille verte I sulfitée.**

Environnement	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_{\text{O}}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,27	2,81	0,25	46
D <sub>2</sub>	1,27	2,52	0,25	29
D <sub>3</sub>	0,48	0,43	0,25	25

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

Il est clair que nous avons bien le même composé en T<sub>g1</sub>, que ce soit avec la mélantérite ou le chlorure ferreux.

#### IV-4 : Détermination des caractéristiques chimiques de la rouille verte I sulfitée.

##### IV-4-1 : Formule chimique de la rouille verte I sulfitée :

L'étude par spectrométrie Mössbauer menée précédemment a montré que le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$  de la rouille verte I sulfitée vaut 3 : 1. Si de plus on admet pour la rouille verte I sulfitée une structure de type pyroaurite en couches alternées d'hydroxyde  $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}$  chargées positivement, et de carbonates  $[\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  chargées négativement, on obtient un nombre d'ions ferrique égal au nombre de charges portées par l'anion agressif, d'où :

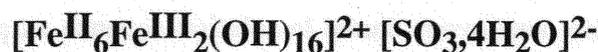


Nous avons déjà observé cette propriété pour les autres rouilles vertes existantes.

Avec ces deux rapports, quelque soit la structure cristallographique de la rouille verte I sulfitée, nous avons à présent connaissance de sa formule chimique, qui peut s'écrire :



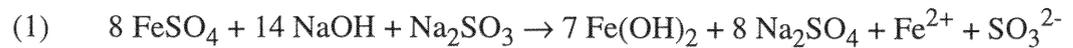
Afin de pouvoir calculer le potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée, nous nous placerons dans le cas très probable où  $n = 4$ , ceci confirmé par l'isomorphisme de la rouille verte I sulfitée à la pyroaurite  $[\text{Mg}_6^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{16}]^{2+} [\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ , d'où en suivant la nouvelle écriture :



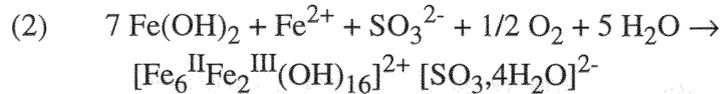
et qui correspond à un degré d'oxydation moyen des atomes de fer de +2,25.

Disposant de la formule chimique de la rouille verte I sulfitée, nous pouvons écrire les équations chimiques de sa formation à la stœchiométrie et ainsi en calculer  $R_c$  :

+ Précipitation de l'hydroxyde ferreux en présence de sulfite :



+ Formation de la rouille verte I sulfitée :



+ Calcul de  $R_c$  :

$$(3) \quad R_c = [\text{FeSO}_4] / [\text{NaOH}] = 8 / 14 = 4 / 7 \approx \mathbf{0,5714}$$

#### IV-4-2 : Détermination du potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée :

Comme nous l'avons montré pour la rouille verte II sulfatée, lors du précédent chapitre, il est facile de déterminer le potentiel chimique standard d'une rouille verte lorsque nous connaissons :

- Sa formule chimique.
- Les équations d'équilibres avec certaines espèces ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\alpha$ - ou  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ).
- Les valeurs des variables électrochimiques aux points d'équilibres ( $E_h$  et pH).
- La concentration des anions aux points d'équilibre.

Pour toutes les autres rouilles vertes étudiées auparavant il était facile d'avoir ces différents renseignements, même le dernier, car les anions étudiés étaient stables et donc leur concentration connue. En ce qui concerne l'anion sulfite ce n'est pas le cas car il est très instable en milieu aqueux, et s'oxyde assez rapidement en anion sulfate. Il est donc impératif de mesurer la concentration en ion sulfite.

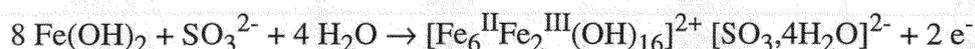
Pour ce faire nous avons étudié la solution aqueuse au point A, à l'aide de la chromatographie ionique. (Notre méthode de préparation des échantillons sera exposée plus amplement lors du chapitre suivant). Nous nous plaçons en A afin d'étudier l'équilibre entre la rouille verte I sulfitée et l'hydroxyde ferreux.

On mesure une concentration de :  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ . Cette concentration est inférieure à la quantité initialement introduite, correspondant à  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ . Ceci confirme la transformation progressive des ions sulfite, d'une part, mais, d'autre part, que la cinétique de

cette transformation est suffisamment lente pour permettre la formation de la rouille verte I sulfitée.

A l'aide des équations chimiques et des relations de Nernst nous pouvons calculer le potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée :

- Equilibre rouille verte I sulfitée et hydroxyde ferreux :



- Equations électrochimiques :

$$E_h = E^\circ - 0,02955 \log[a(\text{SO}_3^{2-})]$$

$$E^\circ = \{ \mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})] - \mu_0[\text{SO}_3^{2-}] - 4 \mu_0[\text{H}_2\text{O}] - 8 \mu_0[\text{Fe(OH)}_2] \} / (2 \times 96\,485)$$

De plus le coefficient d'activité des ions sulfite est analogue, dans ces conditions, à celui des ions carbonate c'est-à-dire 0,2<sup>15</sup>. Nous avons donc pour l'activité des ions sulfite 0,02 et l'on calcule :

$$E^\circ = -0,58 \pm 0,03 \text{ V}$$

D'où la valeur du potentiel chimique standard dans les conditions énoncées ci-dessus  $\mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})] = -5\,465 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Pour pouvoir faire une moyenne sur plusieurs valeurs de  $\mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})]$ , nous avons fait des calculs à l'aide de différents échantillons, ayant la même concentration initiale en sulfite de sodium de 0,3 mol l<sup>-1</sup> mais en faisant varier R de 4/7 à 0,625. Nous supposons que la concentration en sulfite au point A demeure bien de 0,1 mol l<sup>-1</sup>. Si nous observons une trop grande dispersion sur les résultats, nous pourrions affirmer que cette supposition est fautive. Les résultats sont consignés dans le tableau IV-14.

<sup>15</sup> R.M. Garrels et Christ, "Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses", Gauthier-Villars, Paris, (1967).

**Tableau IV-14 : Calcul du potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée.**

R	$E^\circ$ (en V)	pH	$\mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})]$ (en $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$R_c$	- 0,60	10,5	- 5 468
0,58	- 0,57	9,3	- 5 463
0,59	- 0,58	9,3	- 5 465
0,60	- 0,60	9,8	- 5 469
0,61	- 0,58	10,6	- 5 465
0,62	- 0,58	10,4	- 5 465
0,625	- 0,60	10,5	- 5 469

$$\text{D'où } \overline{\mu_0} = - 5 465 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}{}^{16}.$$

En comparant la moyenne de  $\mu_0$  faite ci-dessus avec la valeur calculée avant, nous voyons qu'elles sont peu différentes, c'est-à-dire que les hypothèses émises sont vraies.

Nous pouvons faire la même remarque qu'avec le potentiel chimique standard de la rouille verte II sulfatée, à propos des molécules d'eau d'hydratation, D'où le potentiel chimique de la rouille verte I sulfitée anhydre donne :

$$\mu_0 = -4 516 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

<sup>16</sup> L. Simon, J.M.R. Génin and Ph. Refait, Corr. Sci., 39, 9, (1997), pp 1673-1685.

#### IV-5 : Oxydation de la rouille verte I sulfitée en rouille verte II sulfatée.

##### IV-5-1 : Présence d'un second produit intermédiaire :

Nous observons sur les courbes de potentiel et de pH, la présence de trois sauts en  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  et  $T_f$ , ceci aussi bien avec la mélétanrite qu'avec le chlorure ferreux. Nous avons montré qu'en  $T_{g1}$  nous sommes présence de rouille verte I sulfitée et qu'en  $T_f$  nous avons un oxyhydroxyde ferrique. Il nous reste à voir quel produit intermédiaire est présent en  $T_{g2}$ .

##### a) : Avec la mélantérite :

Nous allons procéder à des analyses du produit intermédiaire en  $T_{g2}$  de la même manière que pour le produit intermédiaire en  $T_{g1}$ .

##### - Diagramme de diffraction des rayons X :

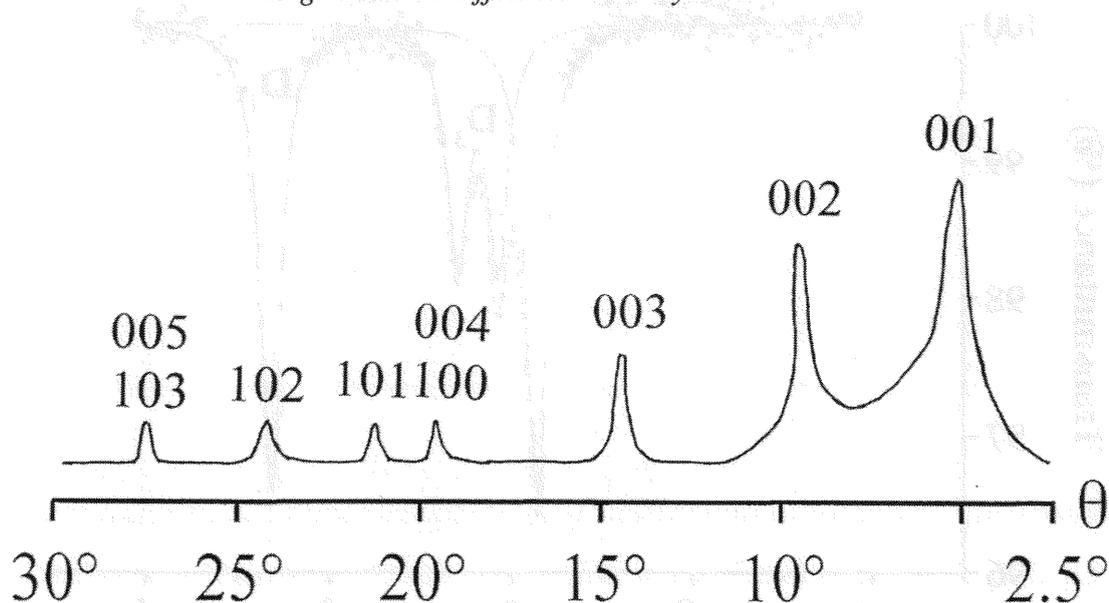


Figure IV-14 : Diagramme de diffraction des rayons X, du produit obtenu en  $T_{g2}$  pour  $R = 0,6$ .

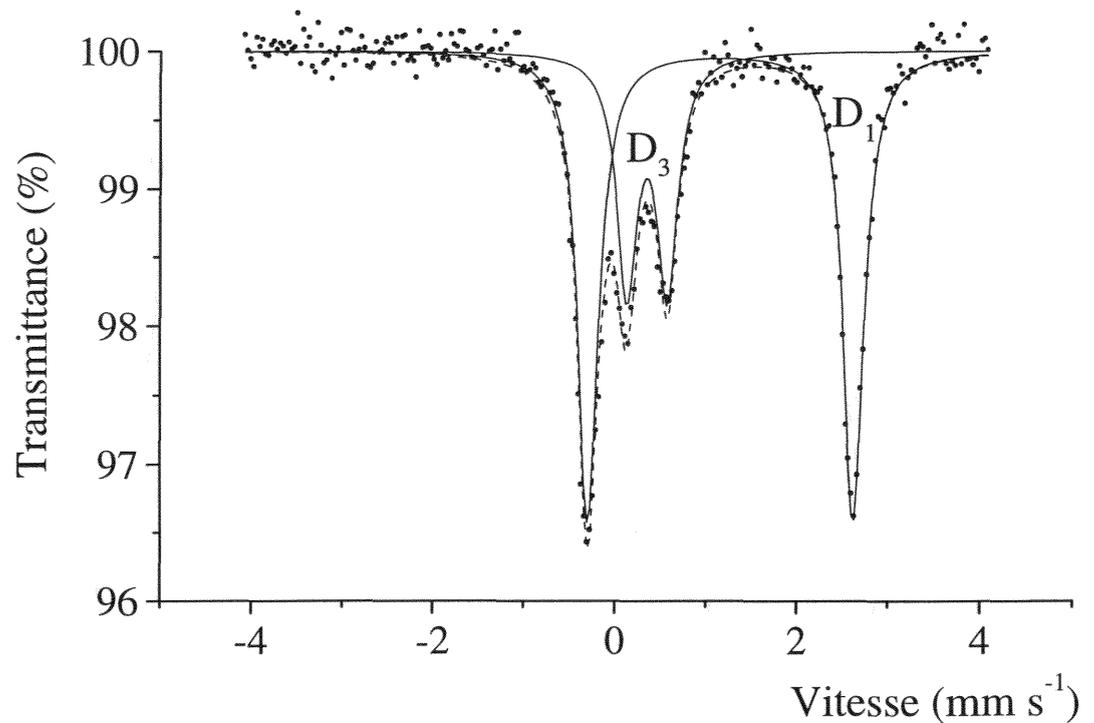
Le tableau IV-15 regroupe les résultats du dépouillement du diagramme de diffraction ainsi que les données de la carte ASTM (n°13-92) de la rouille verte II sulfatée.

**Tableau IV-15 : Indexation des pics de diffraction, du produit obtenu en  $T_{g2}$  pour  $R = 0,6$ .**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	I/I <sub>1</sub>
1,098	1,090	001 RV2	100
0,546	0,548	002 RV2	65
0,364	0,365	003 RV2	50
0,275	0,275	004,100 RV2	25
0,267	0,266	101 RV2	20
0,245	0,246	102 RV2	30
0,220	0,219	005,103 RV2	30

Nous voyons très clairement que le produit présent en  $T_{g2}$  est de la rouille verte II sulfatée. Pour le confirmer nous en faisons un spectre Mössbauer.

- Spectrométrie Mössbauer :



**Figure IV-15 : Spectre Mössbauer à 78 K, du produit obtenu en  $T_{g2}$  pour  $R = 0,6$ .**

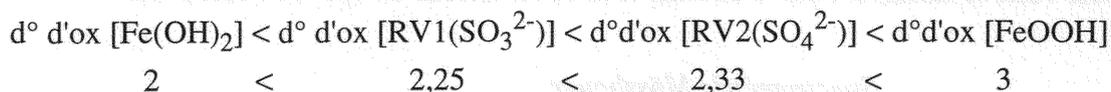
**Tableau IV-16 : Paramètres hyperfins à 78 K, du produit obtenu en T<sub>g2</sub> pour R = 0,6.**

Environnement	$\delta^{(+)}$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_O$ (en mm s <sup>-1</sup> )	W (en mm s <sup>-1</sup> )	%
D <sub>1</sub>	1,28	2,91	0,28	66,66
D <sub>3</sub>	0,47	0,44	0,28	33,33

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

Nous voyons de nouveau très clairement que le produit présent en T<sub>g2</sub> est la rouille verte II sulfatée, son spectre étant caractérisé par l'absence du doublet ferreux D<sub>2</sub>.

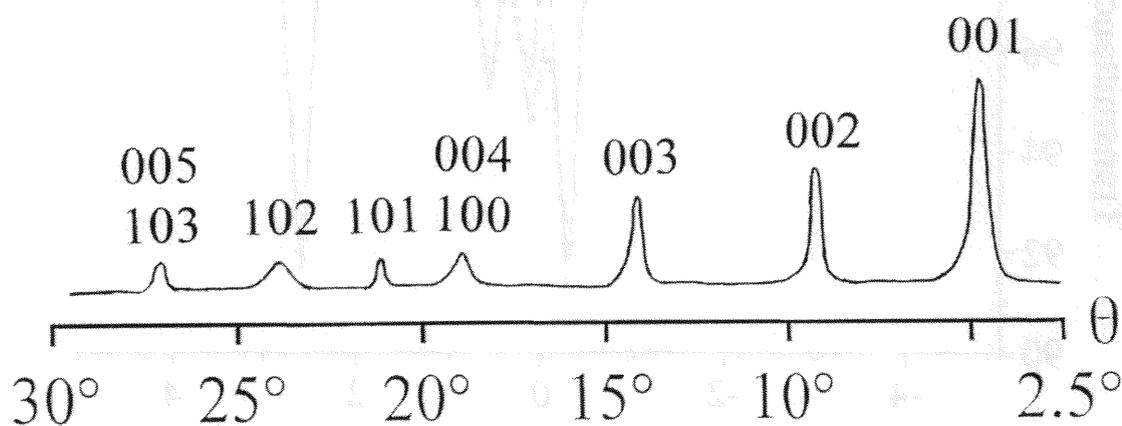
Nous comprenons aisément qu'il peut s'opérer le passage de la rouille verte I sulfitée à la rouille verte II sulfatée, car les anions sulfate sont introduits en même temps que les anions sulfite, au début de l'oxydation. Ce phénomène fut déjà étudié par Ph. Refait avec le mélange chlorure sulfate. Le passage de la rouille verte I à la rouille verte II se justifie par l'augmentation du degré d'oxydation du fer :



b) : Avec le chlorure ferreux :

Nous procédons de la même manière qu'avec la mélanterite.

- *Diagramme de diffraction des rayons X :*



**Figure IV-16 : Diagramme de diffraction des rayons X, du produit obtenu en T<sub>g2</sub> pour R = 0,6.**

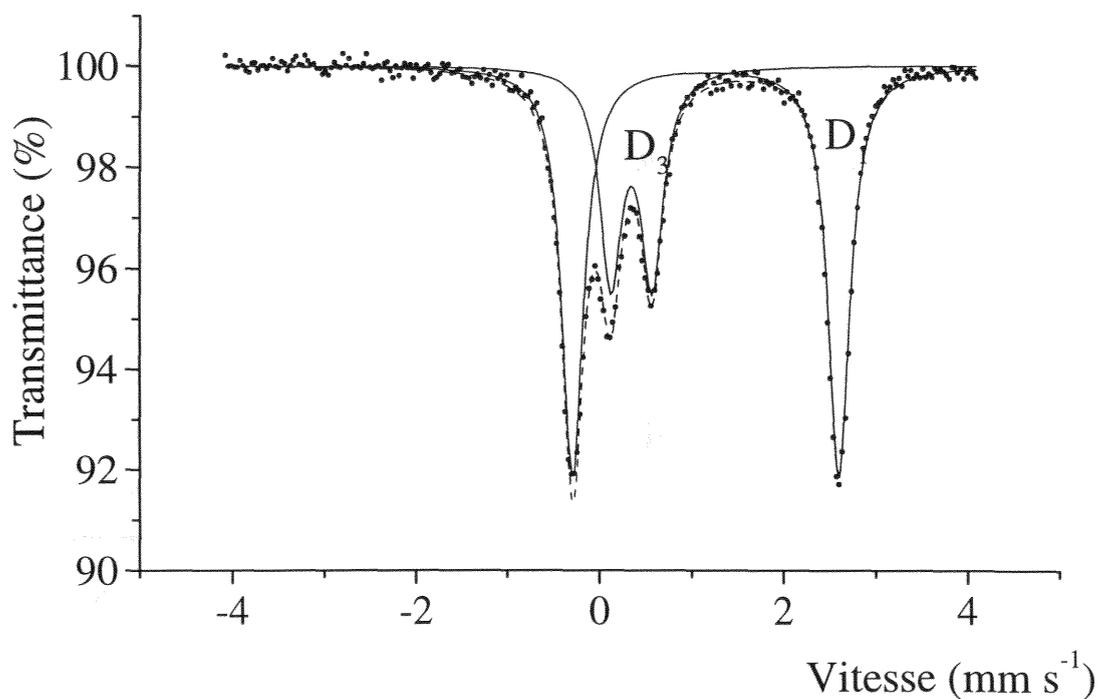
Le tableau IV-17 regroupe les résultats du dépouillement du diagramme de diffraction ainsi que les données de la carte ASTM (n°13-92) de la rouille verte II sulfatée.

**Tableau IV-17 : Indexation des pics de diffraction, du produit obtenu en  $T_{g2}$  pour  $R = 0,6$ .**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	I/I <sub>1</sub>
1,092	1,090	001 RV2	100
0,545	0,548	002 RV2	65
0,362	0,365	003 RV2	50
0,275	0,275	004,100 RV2	25
0,266	0,266	101 RV2	20
0,245	0,246	102 RV2	30
0,219	0,219	005,103 RV2	30

Nous voyons très clairement que le produit présent en  $T_{g2}$  est de la rouille verte II sulfatée. Pour le confirmer nous en faisons un spectre Mössbauer.

- Spectrométrie Mössbauer :



**Figure IV-17 : Spectre Mössbauer à 78 K, du produit obtenu en  $T_{g2}$  pour  $R = 0,6$ .**

**Tableau IV-18 : Paramètres hyperfins à 78 K, du produit obtenu en T<sub>g2</sub> pour R = 0,6.**

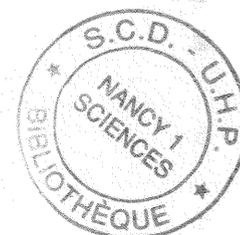
Environnement	$\delta^{(+)}$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_O$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$W$ (en mm s <sup>-1</sup> )	%
D <sub>1</sub>	1,28	2,91	0,29	64,75
D <sub>3</sub>	0,47	0,44	0,29	35,25

(+) : par rapport au fer  $\alpha$ .

Nous voyons de nouveau très clairement que le produit présent en T<sub>g2</sub> est de la rouille verte II sulfatée.

Dans ce cas de figure il est plus difficile de comprendre la transformation de la rouille verte I sulfitée en rouille verte II sulfatée. En effet dans cette expérience les anions introduits au début de l'oxydation en même temps que les anions sulfite sont des anions chlorure et non des anions sulfate. Il convient, en plus, de remarquer qu'il était impossible de trouver de la rouille verte I chlorurée en T<sub>g2</sub> car nous avons :

$$\begin{array}{ccc} d^{\circ} \text{ d'ox [RV1(SO}_3^{2-})] & = & d^{\circ} \text{ d'ox [RV1(Cl)]} \\ 2,25 & = & 2,25 \end{array}$$



#### IV-5-2 : Mode d'oxydation de la rouille verte I sulfitée :

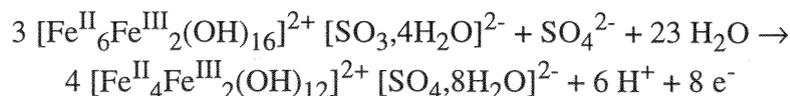
Pour ce chapitre nous considérons les expériences effectuées avec le chlorure ferreux. Les concentrations réelles utilisées ici sont obtenues grâce à la chromatographie ionique. Pour étudier l'oxydation nous allons nous placer au point d'équilibre où les deux rouilles vertes sont présentes c'est-à-dire le point B.

L'oxydation de la rouille verte I sulfitée en rouille verte II sulfatée ne peut s'opérer que de deux manières :

##### a) : Oxydation *in situ* :

Il s'agit ici de l'oxydation des ions sulfite au sein de la rouille verte I en ions sulfate, donc du passage *in situ* de la rouille verte I sulfitée à la rouille verte II sulfatée. Nous allons écrire les différentes réactions attachées à ce processus d'oxydation.

- *Equilibre rouille verte I sulfitée et rouille verte II sulfatée :*



- *Equations électrochimiques (de type (a)) :*

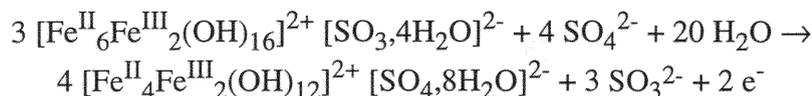
$$E_h = E^\circ - 0,0074 \log[a(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$E^\circ = \{4 \mu_0[\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})] - 23 \mu_0[\text{H}_2\text{O}] - \mu_0[\text{SO}_4^{2-}] - 3 \mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})]\} / (8 \times 96\,485)$$

b) : Oxydation des ions sulfite en solution :

L'autre cheminement possible est l'oxydation des ions sulfite en ions sulfate dans la solution aqueuse, suivi d'un échange d'ions pour passer de la rouille verte I sulfitée à la rouille verte II sulfatée. Nous allons écrire les différentes relations attachées à ce processus d'oxydation.

- *Equilibre rouille verte I sulfitée et rouille verte II sulfatée :*



- *Equations électrochimiques (de type (b)) :*

$$E_h = E^\circ + 0,0887 \log[a(\text{SO}_3^{2-})] - 0,1182 \log[a(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$E^\circ = \{4 \mu_0[\text{RV2}(\text{SO}_4^{2-})] + 3 \mu_0[\text{SO}_3^{2-}] - 20 \mu_0[\text{H}_2\text{O}] - 4 \mu_0[\text{SO}_4^{2-}] - 3 \mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})]\} / (2 \times 96\,485)$$

Afin de pouvoir appréhender le bon mode d'oxydation pour la rouille verte I sulfitée, nous allons nous intéresser essentiellement à des écarts de potentiel. Nous prenons donc deux exemples typiques en mélanterite et en chlorure ferreux :

**Tableau IV-19 : Mesure de potentiel et de pH en B.**

Sel ferreux	R	$E_h$ (en V)	pH	[NaOH] (en mol l <sup>-1</sup> )
FeSO <sub>4</sub>	0,6	- 0,285 ± 0,01	8,2 ± 0,1	0,3
FeCl <sub>2</sub>	0,6	- 0,315 ± 0,01	8 ± 0,1	0,3

Nous savons en plus, d'après les résultats de la chromatographie ionique faite avec le chlorure ferreux, que les concentrations en B en sulfite et en sulfate sont :

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$$

et comme le coefficient d'activité des ions sulfate, dans ces conditions, sont de 0,12 nous pouvons calculer l'activité des ions sulfate dans les deux expériences :

- Celle provenant de l'expérience faite avec la mélantérite :

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,12 \times (0,25 + 0,18) = 0,052$$

- Celle provenant de l'expérience faite avec le chlorure ferreux :

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,12 \times 0,25 = 0,03$$

D'après ces deux activités, on va pouvoir calculer l'écart que cela entraîne sur les potentiels. Nous calculons seulement l'influence de l'activité des ions sulfate sur le potentiel, car c'est le seul paramètre qui varie d'une expérience à l'autre.

- Avec les équations de type (a) :

$$\Delta E_h = 0,0074 \times (\log(0,052) - \log(0,03)) = 0,002 \text{ V}$$

- Avec les équations de type (b) :

$$\Delta E_h = 0,1182 \times (\log(0,052) - \log(0,03)) = 0,03 \text{ V}$$

Nous pouvons comparer ces écarts de potentiel estimés avec ceux obtenus expérimentalement :

$$\Delta E_h = 0,315 - 0,285 = 0,03 \text{ V}$$

Nous remarquons que cet écart est le même que celui obtenu grâce aux équations de type (b). Le mode d'oxydation de la rouille verte I sulfitée en rouille verte II sulfatée est donc le second.

Maintenant que nous possédons les bonnes équations, nous allons pouvoir effectuer un calcul de potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée, en se servant de l'équilibre existant en B. Il convient cependant de remarquer, que les potentiels mesurés lors des expériences pendant lesquelles nous avons fait des prélèvements dans le bêcher réactionnel, ne sont pas exactement les mêmes que lorsqu'il n'y a pas de prélèvements. Afin d'avoir les résultats les plus exacts possibles nous prendrons les potentiels obtenu en B lors des expériences avec prélèvements :

D'où  $E_h = -0,475 \text{ V}$ , impliquant :

$$E^\circ = 0,48 \text{ V}$$

et donc le potentiel chimique standard  $\mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})] = -5\,462,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce qui est tout à fait cohérent avec le résultat obtenu auparavant de  $-5\,465 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### IV-5-3 : Suivi chromatographique de la concentration en sulfite et en sulfate :

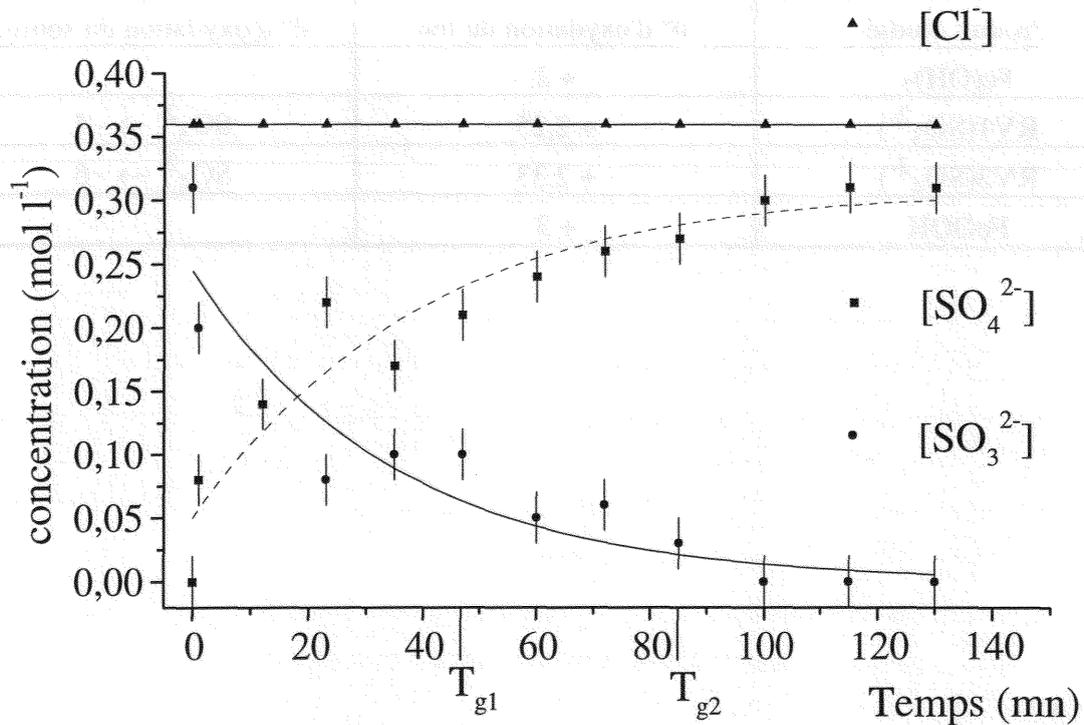
Nous avons vu ci-dessus, pour les différents calculs que nous avons effectués, que la connaissance la plus précise possible des concentrations des différentes espèces du soufre est très importante. Nous avons donc suivi l'évolution au cours du temps des concentrations en sulfite et en sulfate à l'aide de la chromatographie ionique.

Le mode opératoire est le suivant :

Nous nous sommes placé à  $R = 0,6$  et comme  $[\text{NaOH}] = 0,3 \text{ mol l}^{-1}$  alors  $[\text{FeCl}_2] = 0,18 \text{ mol l}^{-1}$ , nous avons pris  $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,3 \text{ mol l}^{-1}$ . Puis, une fois la réaction d'oxydation lancée, nous avons fait des prélèvements de quelque millilitres, dans le bécher réactionnel, toutes les 10 minutes environ. Nous avons filtré ce qui était prélevé, afin de récupérer uniquement le liquide. Ce liquide fut dilué dans de l'eau milli Q en présence de D-mannitol, sucre ayant la propriété de stabiliser les ions sulfite.

Il est impératif de diluer les solutions en vue de l'analyse chimique. Car la colonne du chromatographe n'établit des détections que de l'ordre de quelque  $\text{mg l}^{-1}$  et nous travaillons avec des concentrations de quelque  $\text{g l}^{-1}$ . Sans dilution se produirait un phénomène de saturation de la colonne et toute quantification des espèces chimiques serait impossible.

Les profils des concentrations sont représentés sur la figure IV-18.



**Figure IV-18 : Profil des concentrations des espèces du soufre.**

Nous avons également fait un calcul sur les chlorures dont la concentration demeure constante. Ceci nous a permis de corriger les erreurs produites par les dilutions.

#### IV-5-4 : Conclusion :

D'après ce qui précède, nous remarquons que la rouille verte I sulfitée possède un comportement particulier par rapport aux autres rouilles vertes déjà étudiées. En effet les autres rouilles vertes n'apparaissent qu'une seule fois dans le processus d'oxydation du fer, car c'est le seul élément dont le degré d'oxydation augmente.

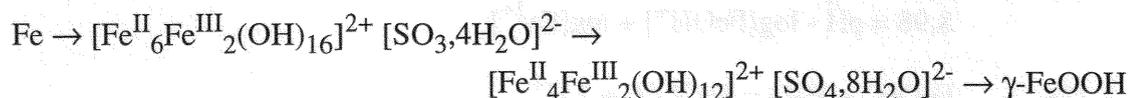
Pour la rouille verte I sulfitée, il en est autrement car il s'opère une double oxydation, celle de l'élément fer mais aussi celle de l'élément soufre. Nous avons répertorié ceci dans le tableau suivant :

**Tableau IV-20 : Degré d'oxydation des éléments fer et soufre.**

Produit étudié	d° d'oxydation du fer	d° d'oxydation du soufre
Fe(OH) <sub>2</sub>	+ 2	
RV1(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	+ 2,25	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → - 4
RV2(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	+ 2,33	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → - 6
FeOOH	+ 3	

#### IV-6 : Diagramme d'équilibres électrochimiques de la rouille verte I sulfitée.

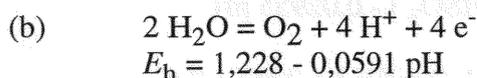
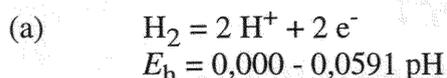
Le potentiel chimique  $\mu_0$  de la rouille verte I sulfitée étant connu, il nous est possible de construire le diagramme de Pourbaix du fer spécifique au milieu aqueux sulfité. Nous allons considérer le système correspondant au principal processus de transformation de ce composé, à savoir :



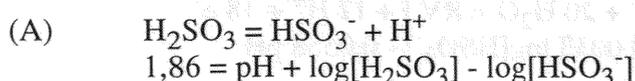
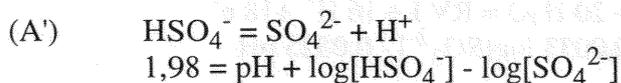
#### IV-6-1 : Diagramme de Pourbaix du système Fe-H<sub>2</sub>O-(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-(γ-FeOOH) à 25 °C :

Les équations décrivant les conditions d'équilibres ont été établies à partir des valeurs des potentiels chimiques standards du tableau III-6. Pour la rouille verte II sulfatée, désignée dans les équations par la formule chimique compacte (Fe<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O) = RV II, nous avons considéré la valeur  $\mu_0 = -5\,692 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pour la rouille verte I sulfitée, désignée dans les équations par la formule chimique compacte (Fe<sub>8</sub>(OH)<sub>16</sub>SO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O) = RV I, nous avons considéré la valeur  $\mu_0 = -5\,465 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

##### a) Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau :



##### b) Equilibres entre deux espèces dissoutes :



- (B)  $\text{HSO}_3^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$   
 $7,21 = \text{pH} + \log[\text{HSO}_3^-] - \log[\text{SO}_3^{2-}]$
- (C)  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,103 - 0,0887 \text{ pH}$
- (D)  $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,047 - 0,0591 \text{ pH}$
- (E)  $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,106 - 0,0887 \text{ pH}$
- (F)  $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,107 - 0,0591 \text{ pH}$
- (1)  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$   
 $8,98 = \text{pH} - \log[\text{FeOH}^+] + \log[\text{Fe}^{2+}]$
- (2)  $\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH}^- + 2 \text{H}^+$   
 $12,1 = \text{pH} - 0,5 \log[\text{FeOOH}^-] + 0,5 \log[\text{FeOH}^+]$
- (3)  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^-$   
 $E_h = 1,32 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0591 \log[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] - 0,0591 \log[\text{Fe}^{2+}]$
- (4)  $\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$   
 $E_h = 0,79 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \log[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] - 0,0591 \log[\text{FeOH}^+]$
- (5)  $\text{FeOOH}^- + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{e}^-$   
 $E_h = -0,64 + 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \log[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] - 0,0591 \log[\text{FeOOH}^-]$

c) Equilibres entre deux phases solides :

- (6)  $\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,08 - 0,0591 \text{ pH}$
- (7a)  $8 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_3^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,58 - 0,02955 \log[\text{SO}_3^{2-}]$
- (7b)  $8 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HSO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,36 - 0,02955 \log[\text{HSO}_3^-] - 0,02955 \text{ pH}$
- (7c)  $8 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,30 - 0,02955 \log[\text{H}_2\text{SO}_3] - 0,0591 \text{ pH}$
- (8a)  $8 \text{Fe} + \text{SO}_3^{2-} + 20 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 16 \text{H}^+ + 18 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,135 - 0,0033 \log[\text{SO}_3^{2-}] - 0,0525 \text{ pH}$
- (8b)  $8 \text{Fe} + \text{HSO}_3^- + 20 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 17 \text{H}^+ + 18 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,11 - 0,0033 \log[\text{HSO}_3^-] - 0,0558 \text{ pH}$

- (8c)  $8 \text{ Fe} + \text{H}_2\text{SO}_3 + 20 \text{ H}_2\text{O} = \text{RV I} + 18 \text{ H}^+ + 18 \text{ e}^-$   
 $E_h = -0,10 - 0,0033 \log[\text{H}_2\text{SO}_3] - 0,0591 \text{ pH}$
- (9a)  $3 \text{ RV I} + 4 \text{ SO}_4^{2-} + 20 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ RV II} + 3 \text{ SO}_3^{2-} + 2 \text{ e}^-$   
 $E_h = -0,37 + 0,089 \log[\text{SO}_3^{2-}] - 0,118 \log[\text{SO}_4^{2-}]$
- (9b)  $3 \text{ RV I} + 4 \text{ SO}_4^{2-} + 3 \text{ H}^+ + 20 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ RV II} + 3 \text{ HSO}_3^- + 2 \text{ e}^-$   
 $E_h = -1,01 + 0,089 \log[\text{HSO}_3^-] - 0,118 \log[\text{SO}_4^{2-}] + 0,089 \text{ pH}$
- (9c)  $3 \text{ RV I} + 4 \text{ SO}_4^{2-} + 6 \text{ H}^+ + 20 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ RV II} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_3 + 2 \text{ e}^-$   
 $E_h = -1,16 + 0,089 \log[\text{H}_2\text{SO}_3] - 0,118 \log[\text{SO}_4^{2-}] + 0,177 \text{ pH}$
- (10)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \gamma\text{-FeOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$   
 $E_h = 0,197 - 0,0591 \text{ pH}$
- (11a)  $\text{RV I} = 8 \gamma\text{-FeOOH} + \text{SO}_3^{2-} + 4 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$   
 $E_h = 0,46 + 0,0098 \log[\text{SO}_3^{2-}] - 0,079 \text{ pH}$
- (11b)  $\text{RV I} = 8 \gamma\text{-FeOOH} + \text{HSO}_3^- + 4 \text{ H}_2\text{O} + 7 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$   
 $E_h = 0,38 + 0,0098 \log[\text{HSO}_3^-] - 0,069 \text{ pH}$
- (11c)  $\text{RV I} = 8 \gamma\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$   
 $E_h = 0,35 + 0,0098 \log[\text{H}_2\text{SO}_3] - 0,0591 \text{ pH}$
- (12a')  $\text{RV II} = 6 \gamma\text{-FeOOH} + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$   
 $E_h = 0,56 + 0,0148 \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0,089 \text{ pH}$
- (12b')  $\text{RV II} = 6 \gamma\text{-FeOOH} + \text{HSO}_4^- + 8 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$   
 $E_h = 0,53 + 0,0148 \log[\text{HSO}_4^-] - 0,074 \text{ pH}$

d) Equilibres entre une phase solide et une espèce dissoute :

- (13)  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ e}^-$   
 $E_h = -0,474 + 0,02955 \log[\text{Fe}^{2+}]$
- (14)  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{ H}^+$   
 $13,33 = 2 \text{ pH} + \log[\text{Fe}^{2+}]$
- (15)  $\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$   
 $4,35 = \text{pH} + \log[\text{FeOH}^+]$
- (16)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeOOH}^- + \text{H}^+$   
 $19,85 = \text{pH} - \log[\text{FeOOH}^-]$
- (17)  $\text{FeOOH}^- = \gamma\text{-FeOOH} + \text{e}^-$   
 $E_h = -0,98 - 0,0591 \log[\text{FeOOH}^-]$
- (18a)  $8 \text{ Fe}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 20 \text{ H}_2\text{O} = \text{RV I} + 16 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$   
 $E_h = 2,57 - 0,02955 \log[\text{SO}_3^{2-}] - 0,2364 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,4728 \text{ pH}$

- (18b)  $8 \text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_3^- + 20 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 17 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 2,78 - 0,02955 \log[\text{HSO}_3^-] - 0,2364 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,50235 \text{pH}$
- (18c)  $8 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_3 + 20 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 18 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 2,84 - 0,02955 \log[\text{H}_2\text{SO}_3] - 0,2364 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,5319 \text{pH}$
- (19a')  $6 \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 20 \text{H}_2\text{O} = \text{RV II} + 12 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 1,835 - 0,02955 \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0,1773 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,3546 \text{pH}$
- (19b')  $6 \text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_4^- + 20 \text{H}_2\text{O} = \text{RV II} + 13 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 1,89 - 0,02955 \log[\text{HSO}_4^-] - 0,1773 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,3845 \text{pH}$
- (20)  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-FeOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^-$   
 $E_h = 0,99 - 0,1773 \text{pH} - 0,0591 \log[\text{Fe}^{2+}]$
- (21)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = -0,21 - 0,02955 \text{pH} + 0,02955 \log[\text{FeOH}^+]$
- (22a)  $8 \text{FeOH}^+ + \text{SO}_3^{2-} + 12 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,45 - 0,02955 \log[\text{SO}_3^{2-}] - 0,2364 \log[\text{FeOH}^+] - 0,2364 \text{pH}$
- (22b)  $8 \text{FeOH}^+ + \text{HSO}_3^- + 12 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 9 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,61 - 0,02955 \log[\text{HSO}_3^-] - 0,2364 \log[\text{FeOH}^+] - 0,2659 \text{pH}$
- (22c)  $8 \text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{SO}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} = \text{RV I} + 10 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,65 - 0,02955 \log[\text{H}_2\text{SO}_3] - 0,2364 \log[\text{FeOH}^+] - 0,2955 \text{pH}$
- (24a')  $6 \text{FeOH}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 14 \text{H}_2\text{O} = \text{RV II} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,245 - 0,02955 \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0,1773 \log[\text{FeOH}^+] - 0,1773 \text{pH}$
- (24b')  $6 \text{FeOH}^+ + \text{HSO}_4^- + 14 \text{H}_2\text{O} = \text{RV II} + 7 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$   
 $E_h = 0,32 - 0,02955 \log[\text{HSO}_4^-] - 0,1773 \log[\text{FeOH}^+] - 0,2068 \text{pH}$

IV-6-2 : Diagramme de Pourbaix pour une activité en sulfite de 0,01 et en sulfate de 0,04 à 25 °C :

A partir de ces dernières équations, nous obtenons le diagramme présenté ci-après.

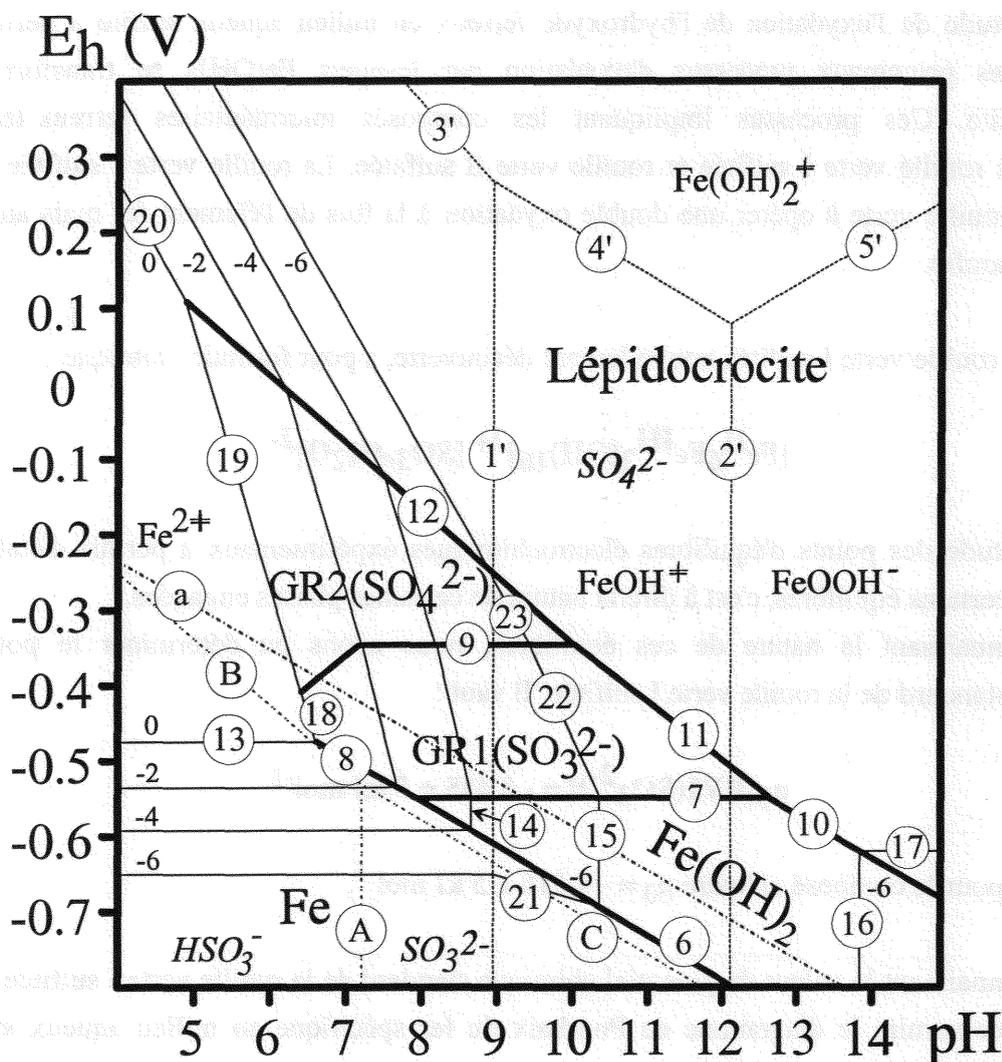


Figure IV-19 : Diagramme d'équilibres  $E_h$ (pH) de notre système<sup>17</sup>.

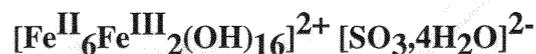
Sur ce diagramme de Pourbaix nous voyons bien l'explication du côté fugace et donc très instable de la rouille verte I sulfitée, son domaine d'existence se situant complètement dans le domaine de stabilité des ions sulfate.

<sup>17</sup> L. Simon, J.M.R. Génin and Ph. Refait, Corrosion Science, 39, (1997), pp 1673-1685.

#### IV-7 : Conclusion.

L'étude de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieu aqueux sulfité a permis de dégager les principaux processus d'oxydation par lesquels  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  se transforme en lépidocrocite. Ces processus impliquent les composés intermédiaires ferreux-ferrique dénommés rouille verte I sulfitée et rouille verte II sulfatée. La rouille verte I sulfitée est la première rouille verte à opérer une double oxydation à la fois de l'élément fer mais aussi de l'élément soufre.

La rouille verte I sulfitée nouvellement découverte, a pour formule chimique :



L'étude des points d'équilibres électrochimiques expérimentaux a permis d'établir la nature de certains équilibres, c'est à dire la nature de certaines phases engagées.

Connaissant la nature de ces équilibres, nous avons pu déterminer le potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée. Il vaut :

$$\mu_0[\text{RV1}(\text{SO}_3^{2-})] = - 5\,465 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Et pour le composé anhydre  $\mu_0 = - 4\,516 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Connaissant la valeur du potentiel chimique standard de la rouille verte I sulfitée, nous avons pu construire le diagramme de Pourbaix du fer spécifique au milieu aqueux sulfité, c'est-à-dire illustrant la transformation :

Fer  $\rightarrow$  Hydroxyde ferreux  $\rightarrow$  Rouille verte I sulfitée  $\rightarrow$

Rouille verte II sulfatée  $\rightarrow$  Lépidocrocite

qui se produit dans des milieux neutres ou légèrement basiques (pH = 6-9).

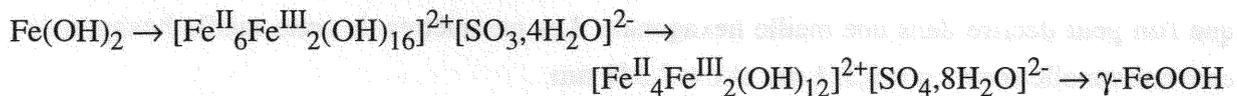
# CHAPITRE V



## LA SUBSTITUTION DU FER PAR LE NICKEL OU LE MAGNESIUM DANS LA ROUILLE VERTE I SULFITEE

L'étude des mécanismes d'oxydation de l'hydroxyde ferreux en solution a d'ores et déjà permis de préciser le rôle d'anions fréquemment rencontrés dans la nature tels  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{Cl}^-$ . Cette approche expérimentale peut s'adapter à d'autres sujets. L'influence des éléments couramment alliés au fer (chrome, nickel, manganèse, molybdène, etc...) sur l'oxydation d'un acier en est un exemple, celle de cations divalents communs dans les eaux naturelles sur la formation de minéraux à base de fer en est un autre.

Nous avons abordé ce type de problème en nous intéressant à l'influence du nickel (II) et du magnésium (II) sur la transformation :



qui a été étudiée au chapitre IV.

Par ailleurs, d'autres raisons motivent cette approche. En effet, les ions nickel (II) et magnésium (II) ne sont pas oxydés par l'oxygène dissout, ce qui nous permet d'obtenir des composés analogues aux rouilles vertes, mais stables vis-à-vis de l'oxydation. Cela peut faciliter certaines approches expérimentales, qui auraient été délicates à mener sur le produit instable.

## V-1 : Introduction.

La plupart des auteurs<sup>1, 2, 3</sup> ayant étudié les rouilles verte I formées en présence d'ions "plans" ont admis que leurs structures cristallines étaient identiques à celle de la pyroaurite, minéral naturel de formule  $[\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$ . Or de nombreux composés semblables à la pyroaurite, formés par des cations métalliques autres que  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (par exemple  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) et par des anions autres que  $\text{CO}_3^{2-}$ , ont été observés. R. Allmann<sup>4</sup> en a dressé une liste. Il est par conséquent tentant d'estimer que toutes les rouilles vertes I, formées par quelque anion que ce soit, possèdent également la structure de la pyroaurite, comme l'ont suggéré H.F.W. Taylor<sup>5</sup> et R. Allmann.

Nous allons détailler la structure de la pyroaurite, telle qu'elle a été déterminée à l'issue des travaux de Ingram et Taylor<sup>6</sup>, et surtout d'Allmann<sup>7, 8</sup>.

### V-1-1 : Structure cristallographique de la pyroaurite $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ :

La pyroaurite possède une structure rhomboédrique de groupe spatial  $R\bar{3}m$  que l'on peut décrire dans une maille hexagonale. Les paramètres de cette maille hexagonale conventionnelle sont<sup>4</sup> : **a = 0,311 nm** et **c = 2,341 nm**.

Cette structure est constituée par un empilement de couches de type brucite (la brucite est l'oxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de même structure que  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ),  $[\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}$ , chargées positivement par la présence des cations trivalents. Entre deux couches de ce type se trouve une inter-couche, chargée négativement, formée par les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et les molécules  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les couches de type brucite sont empilées de façon à ce que les hydroxyles de la face supérieure d'une couche soient placés à l'aplomb de ceux occupant la face inférieure de la couche située au-dessus. Les séquences d'empilement les plus simples correspondant à cette situation sont :

<sup>1</sup> P.P. Stampfl, Corr. Sci., 9, (1969), pp185-187.

<sup>2</sup> G. Brindley et D.L. Bish, Nature., 263, (1976) p 353.

<sup>3</sup> R.M. Taylor, Clay Miner., 15, (1980) pp 369-382.

<sup>4</sup> R. Allmann, Chimia., 24, (1970), pp 99-108.

<sup>5</sup> H.F.W. Taylor, Min. Mag., 39 (1973), pp 377-389.

<sup>6</sup> L. Ingram et H.F.W. Taylor, Min. Mag., 36, (1967), p 465.

<sup>7</sup> R. Allmann, Neus Jahrb. Min, Monatsh, (1969), p 552.

<sup>8</sup> R. Allmann, Acta Cryst., B24, (1968), pp 972-977.

(1)  $\dots(AcBiBcAj)\dots$

(2)  $\dots(AcBiBaCjCbAk)\dots$ ,

où i, j et k désignent les inter-couches, a, b, c les positions des cations et A, B et C celles des ions  $\text{OH}^-$ .

La première correspond à la structure de la sjogrénite, autre phase cristalline de  $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui se forme à haute température, alors que la seconde caractérise la structure de la pyroaurite.

Dans les couches de type brucite, les cations divalents et les cations trivalents sont distribués au hasard dans les sites octaédriques, et occupent la totalité de ces sites.

Les inter-couches, qui contiennent les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et les molécules d'eau, présentent la caractéristique la plus intéressante de la structure de la pyroaurite de par la façon dont les atomes d'oxygène de ces groupes s'accommodent d'un seul type de sites. Les sites que peut occuper l'oxygène sont situés très près des axes de symétrie passant par les ions hydroxyle des deux couches de brucite adjacentes. Chaque groupe de sites compte six sites. Ces six sites sont placés si près les uns des autres qu'un seul peut-être occupé à la fois. Il s'avère que si trois sites d'oxygène de groupes adjacents sont occupés d'une manière particulière, les atomes d'oxygène se trouvent exactement en bonne place pour que, si un atome de carbone est placé au milieu d'eux, on forme un groupe  $\text{CO}_3^{2-}$ . Parallèlement, si un atome d'oxygène appartient à une molécule d'eau, il peut adopter un environnement tétraédrique acceptable en formant des liaisons hydrogène avec d'autres atomes d'oxygène de l'intercouche ou avec les hydroxyles des couches de brucite adjacentes.

L'inter-couche serait hautement désordonnée. Les atomes d'oxygène de l'eau et des ions carbonate sont distribués aléatoirement dans les sites disponibles, et certains groupes de sites ne sont pas occupés.

Le paramètre  $a$  (0,311 nm) correspond à la distance entre deux hydroxyles premiers voisins d'un même plan basal. Cette valeur de  $a$  traduit la nature partiellement désordonnée de la structure : à l'instar des sites de l'inter-couche, les sites cationiques octaédriques de la couche de brucite sont équivalents,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  y étant distribués aléatoirement.

La valeur de 2,341 nm du paramètre  $c$  correspond à la séquence d'empilement  $(AcBiBaCjCbAk)$ , où i, j et k désignent les intercouches. Une maille se compose donc de trois strates élémentaires, chacune constituée d'une couche de brucite et d'une inter-couche, de paramètre  $c' = c/3 = 0,78 \text{ nm}$  contenant :  $[0,75\text{Mg}^{2+}; 0,25\text{Fe}^{3+}; 2\text{OH}^-; 0,125\text{CO}_3^{2-}; 0,5\text{H}_2\text{O}]$ .

En guise de conclusion, nous devons considérer qu'il existe une famille de composés ayant une structure de type pyroaurite, mais présentant des particularités liées soit à l'anion incorporé, soit à la nature du cation divalent.

### V-1-2 : Structure de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ <sup>9</sup> et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :

Ces hydroxydes possèdent une structure hexagonale de type  $\text{CdI}_2$  (groupe spatial  $\bar{P}3m1$ ). Les divers paramètres de maille du cristal de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  valent alors  $a = 0,3114 \pm 0,0005 \text{ nm}$  et  $c = 0,4617 \pm 0,0005 \text{ nm}$ <sup>10</sup>, et sont comparables aux paramètres de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  :  $a = 0,3258 \text{ nm}$  et  $c = 0,4596 \text{ nm}$ <sup>11</sup>. Ceux de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sont  $a = 0,3147 \text{ nm}$  et  $c = 0,4769 \text{ nm}$ <sup>11</sup>. Le paramètre  $c$  est ici supérieur, traduisant le fait que le rayon ionique de  $\text{Mg}^{2+}$  est plus élevé que celui de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . (Voir page 188).

L'hydroxyde précipité à partir d'un sel de nickel et d'une base ne répond cependant pas à la formule  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . On obtient toujours en effet un sel basique. Les différents auteurs ayant étudié sa structure<sup>12, 13, 14, 15</sup> ont montré que les particules initiales de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se présentent sous forme de cristallites épaisses de seulement quelques plans (001) fixant sur leurs faces un excès d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ , neutralisés par un nombre correspondant d'anions. Durant les stades ultérieurs de la précipitation, ces particules s'accroissent suivant les plans (001), emprisonnant la couche ionique [ $\text{Ni}^{2+}$  et anions]. On forme un composé possédant une structure en couches où alternent des feuillets d'hydroxyde et des feuillets d'anions.

Les sels basiques évoluent en vieillissant vers l'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  : si le pH est inférieur à 8, la couche ionique [ $\text{Ni}^{2+}$  et anions] se désorbe, permettant aux particules initiales  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  de se développer par accolement des plans (001). Si le pH est plus élevé, les anions de la couche ionique tendent à être remplacés par des ions  $\text{OH}^-$ , et le produit devient de ce fait également  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Enfin, du fait de la grande stabilité du nickel à l'état divalent  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ne s'oxyde pas à l'air, tout comme  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , contrairement à  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Les diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ainsi que les tableaux de données correspondants sont présentés ci-après.

<sup>9</sup> Renseignements extraits du Nouveau traité de chimie minérale, tome XVIII, Cobalt-Nickel, J. Amiel, J. Besson, Masson éditeur, (1963).

<sup>10</sup> R.W. Cairns et E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 55 (1933), pp 527-533.

<sup>11</sup> J.D. Bernal, D.R. Dasgupta et A.L. Mackay, Nature., 180, (1957), p 645.

<sup>12</sup> V.D. Kotov, Chem. Abstr., 35, (1941), p 7783.

<sup>13</sup> O. Bagno, Compte-rendu. Acad. Sci., 236, (1953), p 699.

<sup>14</sup> J. Longuet-Escard, J. Mering, C.R. Acad. Sci., 236, (1953), p 1683 et J. Chim. Phys., 51, (1954), p 440.

<sup>15</sup> O. Bagno, J. Longuet-Escard, J. Chim. Phys., 51, (1954), p 434.

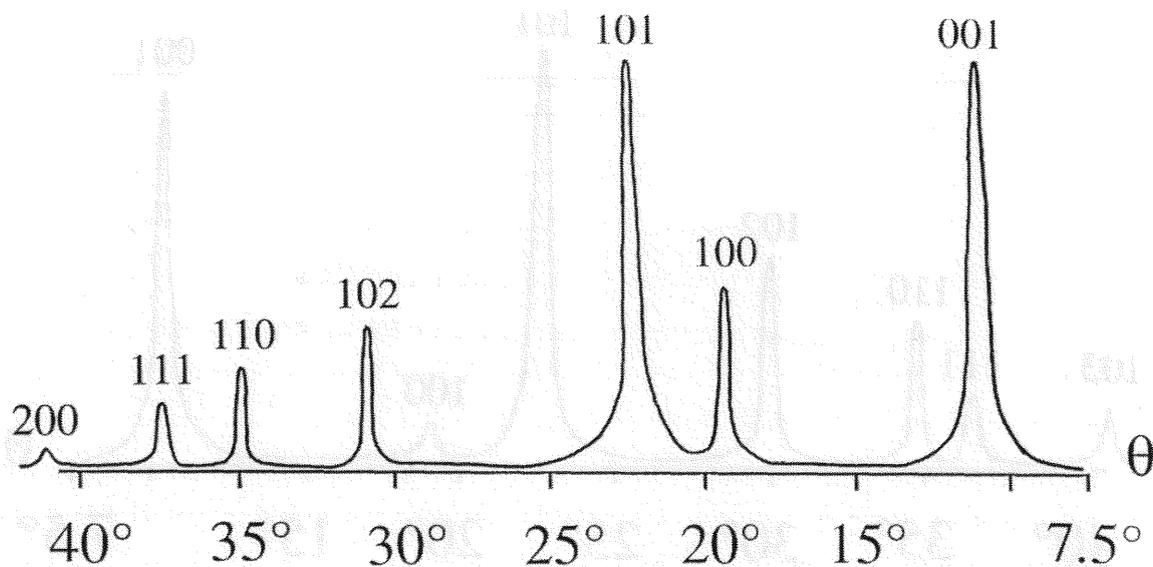


Figure V-1 : Diagramme de diffraction des rayons X de Ni(OH)<sub>2</sub>.

Tableau V-1 : Indexation des pics de diffraction de Ni(OH)<sub>2</sub>.

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM <sup>12</sup>	hkl	I/I <sub>1</sub>
0,461	0,460	001	100
0,271	0,270	100	50
0,233	0,233	101	100
0,175	0,175	102	40
0,156	0,156	110	25
0,148	0,148	111	15
0,135	0,135	200	5

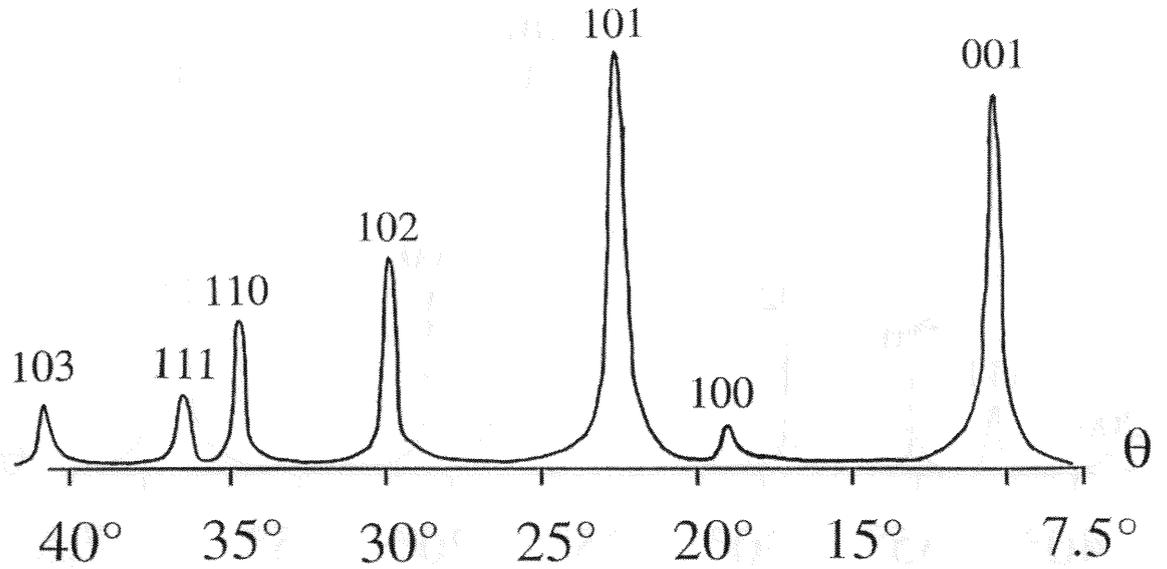


Figure V-2 : Diagramme de diffraction des rayons X de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Tableau V-2 : Indexation des pics de diffraction de Mg(OH)<sub>2</sub>.

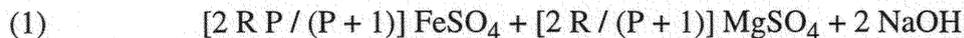
$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM <sup>16</sup>	hkl	$I/I_1$
0,476	0,477	001	90
0,271	0,272	100	5
0,236	0,236	101	100
0,179	0,179	102	55
0,156	0,157	110	35
0,148	0,149	111	20
0,137	0,137	103	15

<sup>16</sup> Fiche ASTM n° 7-239.

## V-2 : Principe de l'expérience.

La méthode expérimentale utilisée ici est la méthode décrite au chapitre II et appliquée à l'étude du milieu aqueux sulfaté exposée au chapitre III ainsi qu'à l'étude du milieu aqueux sulfité exposée au chapitre IV. Afin de mettre en évidence l'influence du nickel ou du magnésium, nous nous sommes placés dans des conditions identiques à celles des expériences effectuées en l'absence de ces deux derniers éléments, c'est-à-dire : la concentration en soude est égale à  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ , celle en sulfite de sodium est de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ , la température du bain thermostaté vaut  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et le sel ferreux est la mélanterite  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Le nickel et le magnésium sont introduits sous la forme de sels de  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , en l'occurrence les sulfates heptahydratés,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . (De la marque PROLABO sous le label Normapur). Une solution de  $\text{NiSO}_4$  ( $\text{MgSO}_4$ ) et une solution de  $\text{FeSO}_4$  sont mélangées avant addition de la solution de soude  $\text{NaOH}$ . On a donc au départ :



où  $R = ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} + [\text{Ni}^{2+}]_{\text{init}} \text{ ou } [\text{Mg}^{2+}]_{\text{init}}) / [\text{OH}^-]_{\text{init}}$ , définit les conditions liées à la teneur en cations métalliques de l'expérience comme précédemment. De plus les rapports :

$$P' = [\text{FeSO}_4] / [\text{NiSO}_4] = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} / [\text{Ni}^{2+}]_{\text{init}}$$

$$\text{et } P = [\text{FeSO}_4] / [\text{MgSO}_4] = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} / [\text{Mg}^{2+}]_{\text{init}}$$

définissent respectivement le taux de substitution du fer par le nickel et par le magnésium.

L'étude ne portant que sur l'influence des paramètres  $P$  et  $P'$ , nous avons fixé  $R$  à la valeur critique  $R = R_c = 4/7$  correspondant aux conditions stœchiométriques de la réaction de formation de la rouille verte I sulfitée et nous avons effectué différentes expériences pour différentes valeurs de  $P$  et  $P'$ , en l'occurrence  $P = P' = 1/3, 2/3$  et  $4/3$ . Notons que  $1/3$  est le rapport cations trivalents sur cations divalents observé pour la rouille verte I sulfitée.

### V-3 : Présentation des résultats.

Les réactions d'oxydation se produisant à  $P = \text{Fe} / \text{Mg}$  et  $P' = \text{Fe} / \text{Ni}$  aux valeurs 1/3, 2/3 et 4/3 sont étudiées. Dans chaque cas, les évolutions du potentiel électrochimique sont enregistrées. Le produit final des différentes réactions est analysé par différentes méthodes d'investigations.

#### V-3-1 : Courbes $E_h(t)$ :

Les courbes expérimentales obtenues aux différents rapports  $P$  et  $P'$  sont présentées sur les figures suivantes. Les valeurs de potentiel indiquées font référence à l'électrode standard à hydrogène. Sur les courbes de potentiel sont indiqués différents points particuliers.

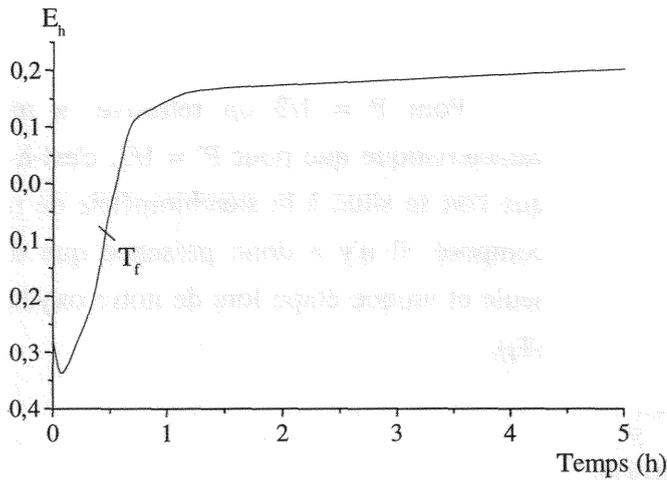
On peut tout d'abord faire une remarque sur l'ensemble des six courbes, car le potentiel évolue globalement de la même manière, c'est-à-dire que le potentiel électrochimique croît du domaine  $[-0,6 \text{ V}; -0,4 \text{ V}]$ , caractéristique des composés ferreux, vers le domaine  $[0,2 \text{ V}; 0,3 \text{ V}]$ , caractéristique des composés ferriques.

Par contre il convient de préciser que le pH final de la solution varie assez fortement avec  $P$  et  $P'$ .

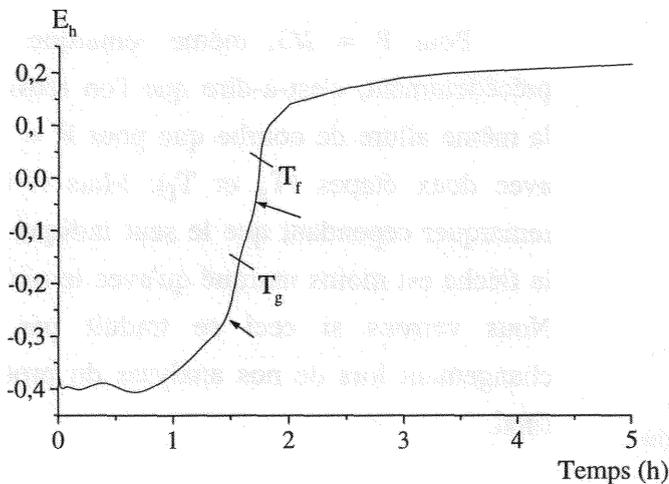
**Tableau V-3 : pH final des solutions.**

P	pH	P'	pH
1/3	9,1	1/3	9,3
2/3	7,5	2/3	8,4
4/3	5,5	4/3	6,2
P = P' = ∞ (rouille verte)		pH = 4	

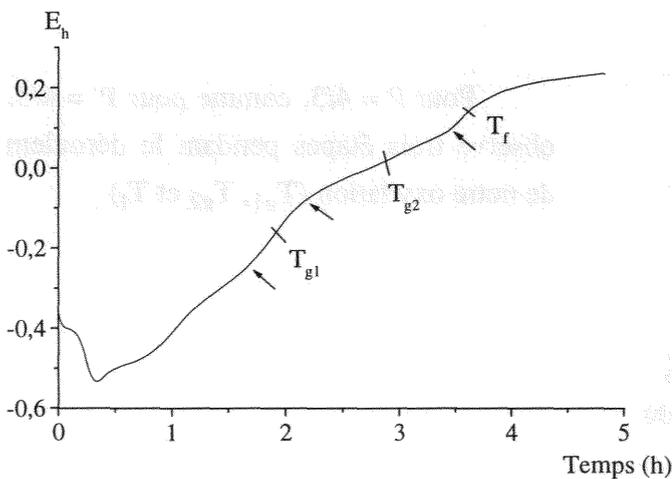
**Figure V-3 : Courbes de potentiel en présence de nickel.**



**(a) :  $P' = 1/3$ .**



**(b) :  $P' = 2/3$ .**



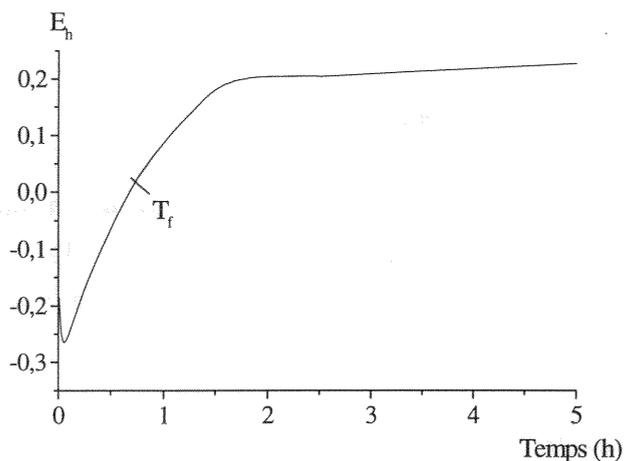
**(c) :  $P' = 4/3$ .**

Pour  $P' = 1/3$  on se situe exactement au rapport cations trivalents sur cations divalents présents au sein de la rouille verte. Nous remarquons qu'il n'y a qu'une seule étape lors de l'oxydation ( $T_f$ ). Cette étape correspond à l'oxydation de l'ensemble des ions ferreux en ions ferriques.

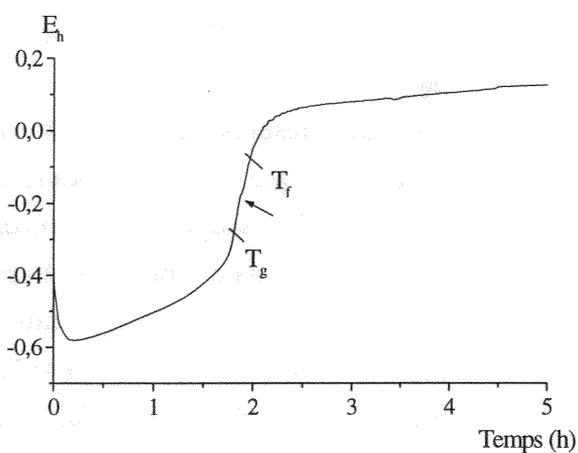
Pour  $P' = 2/3$  on se situe au dessus du rapport cations trivalents sur cations divalents présents au sein de la rouille verte, c'est-à-dire que l'on a introduit en solution plus de  $Fe^{2+}$  susceptible de s'oxyder en  $Fe^{3+}$ . Nous avons donc plusieurs étapes lors de notre oxydation ( $T_g$  et  $T_f$ ), indiquant qu'un composé contenant du fer (II) se forme. Nous confirmerons ceci lors des analyses du produit final obtenu.

Pour  $P' = 4/3$  on se situe de nouveau au dessus du rapport nous intéressant mais avec un fort excès de  $Fe^{2+}$ . Ceci se traduit sur notre courbe par la présence de plusieurs étapes ( $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  et  $T_f$ ), indiquant la formation de deux composés intermédiaires.

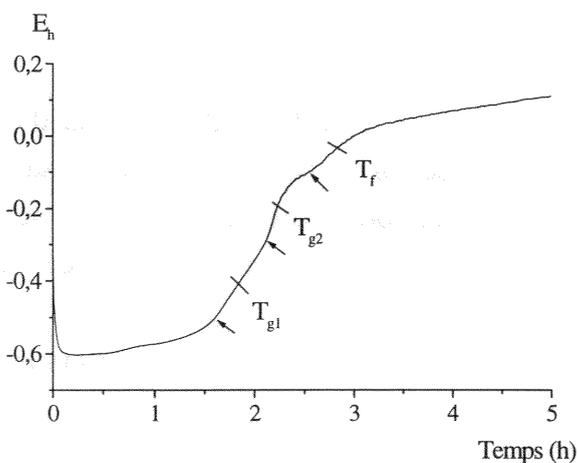
Figure V-4 : Courbe de potentiel en présence de magnésium.



(a) :  $P = 1/3$ .



(b) :  $P = 2/3$ .



(c) :  $P = 4/3$ .

Pour  $P = 1/3$  on retrouve la même caractéristique que pour  $P' = 1/3$ , c'est-à-dire que l'on se situe à la stœchiométrie de notre composé. Il n'y a donc présence que d'une seule et unique étape lors de notre oxydation ( $T_f$ ).

Pour  $P = 2/3$ , même remarque qu'auparavant, c'est-à-dire que l'on retrouve la même allure de courbe que pour  $P' = 2/3$  avec deux étapes ( $T_g$  et  $T_f$ ). Mais il faut remarquer cependant que le saut indiqué par la flèche est moins marqué qu'avec le nickel. Nous verrons si ceci se traduit par un changement lors de nos analyses du produit final.

Pour  $P = 4/3$ , comme pour  $P' = 4/3$ , on observe trois étapes pendant le déroulement de notre oxydation ( $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  et  $T_f$ ).

Nous avons pu remarquer que toutes les courbes  $E_h(t)$  indiquent des cheminements différents lors des diverses oxydations, ceci en fonction des valeurs prises par  $P$  et  $P'$ .

Pour  $P = P' = 1/3$ , la courbe  $E_h(t)$  de la réaction ne présente qu'une seule étape. Il n'y a donc qu'une seule transformation, oxydation de l'hydroxyde initial en produit final, quel qu'il soit.

Pour  $P = P' = 2/3$ , la courbe  $E_h(t)$  de la réaction semble présenter deux étapes, mais la durée de la seconde étape est extrêmement réduite.

Pour  $P = P' = 4/3$ , la courbe  $E_h(t)$  de la réaction semble présenter trois étapes, mais les durées des seconde et troisième étapes sont aussi extrêmement réduites.

Pour essayer de comprendre ces différents comportements en fonction des valeurs de  $P$  et  $P'$  nous allons analyser les produits finals obtenus. Notons au préalable que la couleur des produits obtenus évolue d'une couleur verte ( $P = P' = 1/3$ ) vers une couleur vert-brun ( $P = P' = 2/3$ ) puis vers une couleur brune ( $P = P' = 4/3$ ), c'est-à-dire de la couleur des rouilles vertes vers la couleur des oxyhydroxydes ferriques.

### V-3-2 : Analyse par diffraction des rayons X des produits finals :

Afin d'améliorer la cristallinité des divers échantillons, nous avons procédé à un vieillissement dans une étuve à une température de 50 °C, ceci pendant une durée de deux mois. Les essais entrepris sur des échantillons non vieillis donnent en effet des résultats difficilement exploitables.

Les diagrammes obtenus sont présentés sur les figures qui suivent.

Un dépouillement "visuel" (sans calcul informatique) permet, bien que les pics de diffraction soient assez larges et se chevauchent parfois, de déterminer assez fidèlement les principales distances interréticulaires et les intensités de diffraction.

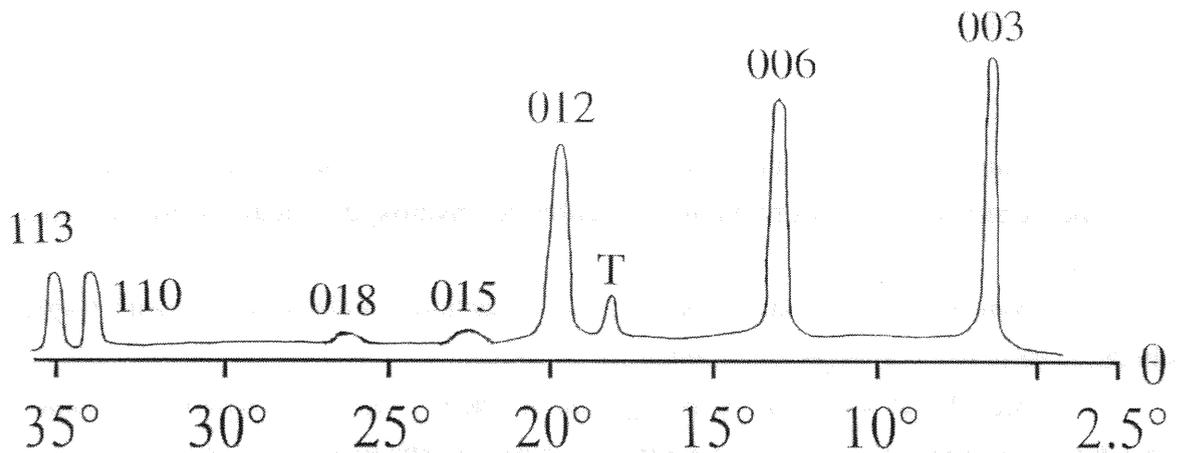


Figure V-5 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P' = 1/3$ , (Ni).

Tableau V-4 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour  $P' = 1/3$ .

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM <sup>17, 18</sup>	hkl	$I/I_1$
0,790	0,770	003 Pyro	100
0,393	0,389	006 Pyro	90
0,278	0,278	113 Thén	10
0,270	0,262	012 Pyro	70
0,237	0,233	015 Pyro	10
0,205	0,197	018 Pyro	10
0,160	0,155	110 Pyro	40
0,155	0,152	113 Pyro	40

*Pyro* pour l'hydroxy-sel de type pyroaurite et *Thén* pour la thénardite (sulfate de sodium).

Nous voyons que dans cet échantillon nous avons réussi à synthétiser un hydroxy-sel de type pyroaurite, et que celui-ci est la seule phase cristalline en présence, à l'exception de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dont la présence est inhérente au procédé employé. Ceci est tout à fait conforme à l'allure de la courbe de potentiel, qui ne comporte qu'un seul saut, et surtout conforme à ce que nous attendions en imposant un rapport  $P'$  de  $1/3$ .

<sup>17</sup> R. Allmann, Acta Cryst., B24, (1968), pp 972-977.

<sup>18</sup> Fiche ASTM n° 5-0631 pour la thénardite.

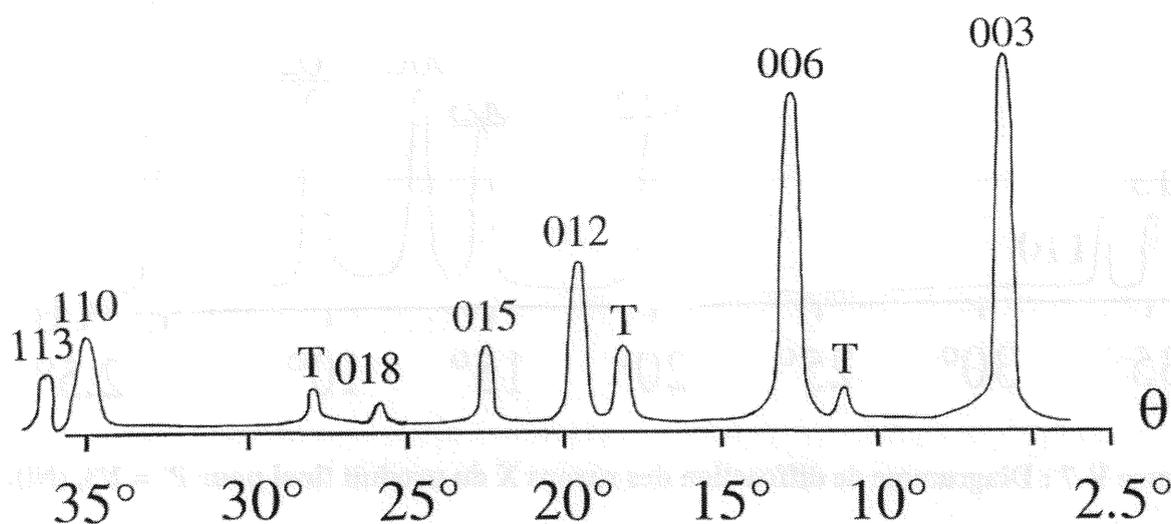


Figure V-6 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P = 1/3$ , (Mg).

Tableau V-5 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour  $P = 1/3$ .

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM <sup>19</sup>	hkl	$I/I_1$
0,802	0,770	003 Pyro	100
0,466	0,466	111 Thén	10
0,396	0,389	006 Pyro	80
0,278	0,278	113 Thén	20
0,263	0,262	012 Pyro	40
0,234	0,233	015 Pyro	20
0,202	0,197	018 Pyro	10
0,186	0,186	153 Thén	10
0,156	0,155	110 Pyro	30
0,154	0,152	113 Pyro	10

De nouveau nous avons réussi à synthétiser un hydroxy-sel de type pyroaurite. Donc en substituant les  $Fe^{2+}$  par des  $Ni^{2+}$  ou des  $Mg^{2+}$  il est possible de synthétiser des composés stables analogues aux rouilles vertes I.

<sup>19</sup> Idem note 19 et 20.

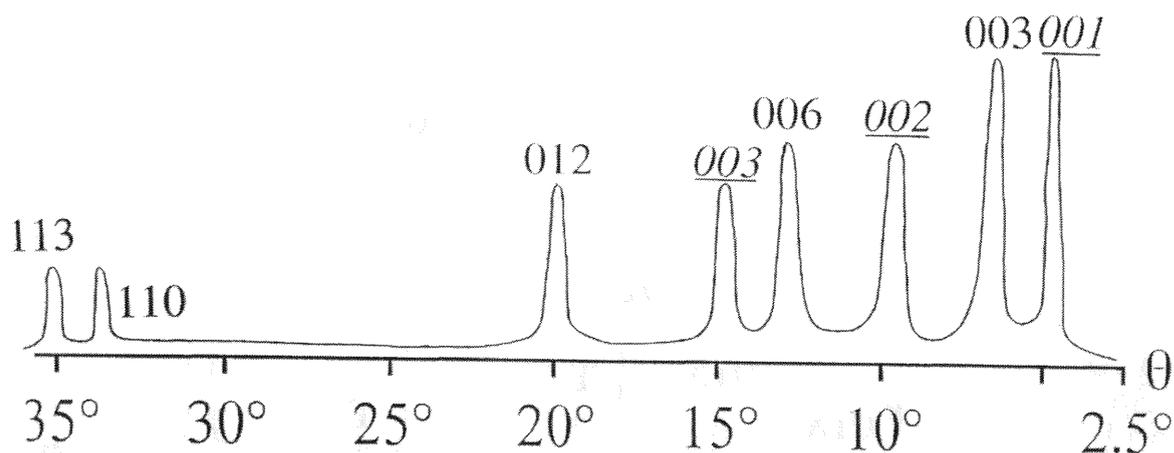


Figure V-7 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P' = 2/3$ , (Ni).

Tableau V-6 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour  $P' = 2/3$ .

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM <sup>20</sup>	hkl	I/I <sub>1</sub>
1,095	1,09	001 RV2	100
0,785	0,770	003 Pyro	100
0,547	0,548	002 RV2	80
0,393	0,389	006 Pyro	80
0,364	0,365	003 RV2	70
0,269	0,262	012 Pyro	70
0,157	0,155	110 Pyro	40
0,155	0,152	113 Pyro	40

Ce diagramme montre la présence de deux composés. L'un est de type rouille verte I (pyroaurite) et l'autre de type rouille verte II. Rappelons que dans ce cas, la réaction d'oxydation comporte deux étapes.

Pour comprendre ce qui a pu se produire nous allons établir un parallèle avec le comportement de la rouille verte I sulfatée. En l'absence de nickel, l'hydroxyde initial s'oxyde en rouille verte I sulfatée où le rapport  $Fe^{III} / Fe^{II}$  vaut  $1/3$ , puis en rouille verte II sulfatée où le rapport  $Fe^{III} / Fe^{II}$  vaut  $1/2$ . Il semble donc que le processus se déroule de façon similaire en présence de nickel. A  $P' = 1/3$ , on obtient un composé analogue à la rouille verte I sulfatée. Lorsque  $P' > 1/3$ , l'excès de fer II permet à l'oxydation de se poursuivre et conduit à l'apparition d'un composé analogue à la rouille verte II sulfatée. Une seconde étape

<sup>20</sup> Fiche ASTM n° 13-92 pour la rouille verte II sulfatée.

réactionnelle est alors observée. Elle n'est cependant pas complète, puisqu'elle ne conduit pas à la transformation de la totalité du composé sulfité en composé sulfaté.

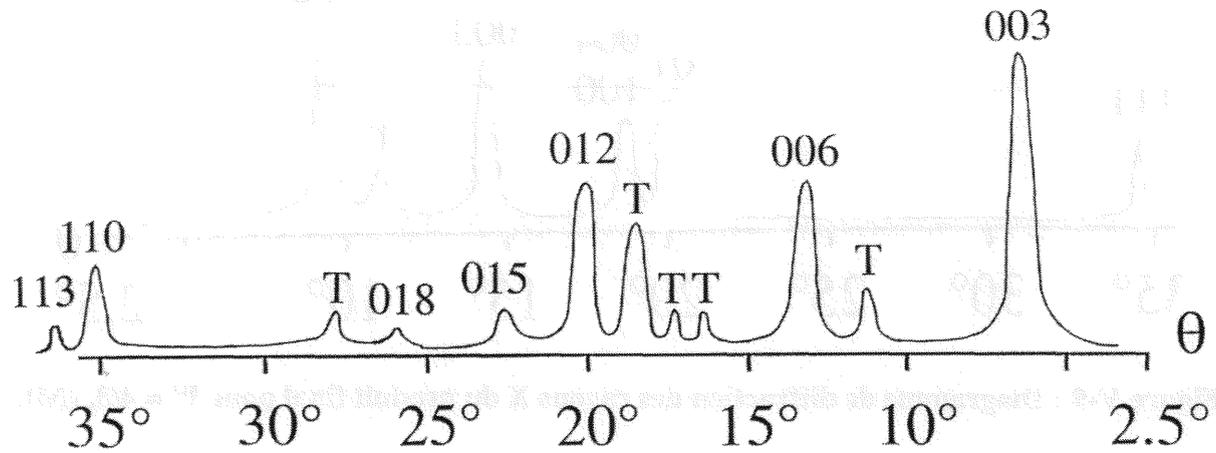


Figure V-8 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P = 2/3$ , (Mg).

Tableau V-7 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour  $P = 2/3$ .

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	$I/I_1$
0,785	0,770	003 Pyro	100
0,466	0,466	111 Thén	15
0,380	0,389	006 Pyro	50
0,317	0,317	131 Thén	10
0,306	0,307	040 Thén	10
0,278	0,278	113 Thén	40
0,261	0,262	012 Pyro	50
0,232	0,233	015 Pyro	10
0,202	0,197	018 Pyro	10
0,186	0,186	153 Thén	10
0,156	0,155	110 Pyro	30
0,154	0,152	113 Pyro	10

Nous remarquons ici qu'avec le magnésium, nous n'obtenons pas les mêmes résultats qu'avec le nickel. Nous n'avons pas ici présence de pics d'un composé de type rouille verte II, comme c'est le cas avec le nickel. Le seul composé est toujours un analogue de la rouille verte I sulfitée.

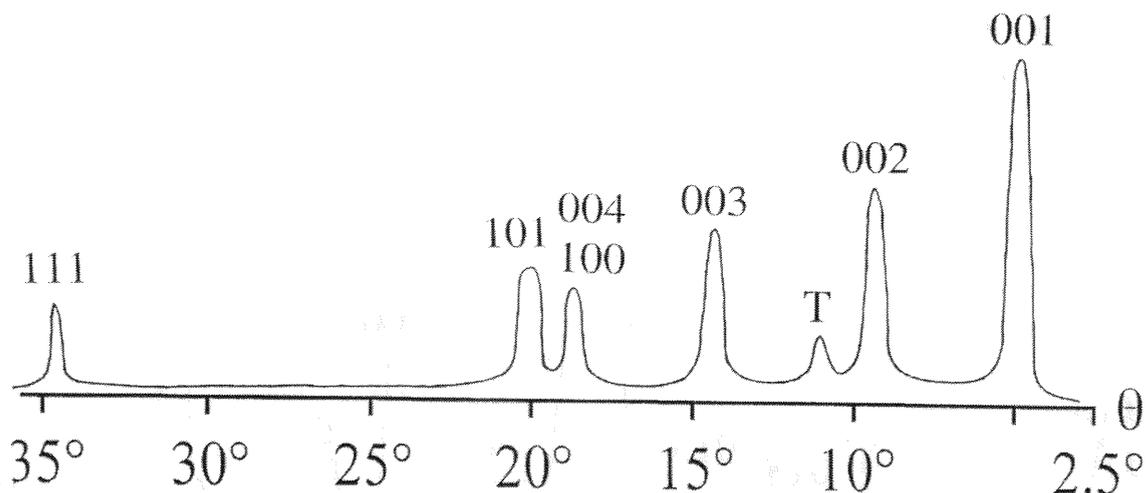


Figure V-9 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P' = 4/3$ , (Ni).

Tableau V-8 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour  $P' = 4/3$ .

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	$I/I_1$
1,091	1,090	001 RV2	100
0,547	0,548	002 RV2	70
0,466	0,466	111 Thén	10
0,366	0,365	003 RV2	60
0,277	0,275	004, 100 RV2	50
0,268	0,266	101 RV2	60
0,157	0,157	111 RV2	40

Le produit obtenu est ici un analogue de la rouille verte II sulfatée. La quantité de fer II en excès permet ici à la transformation de l'analogue sulfité d'être complète.

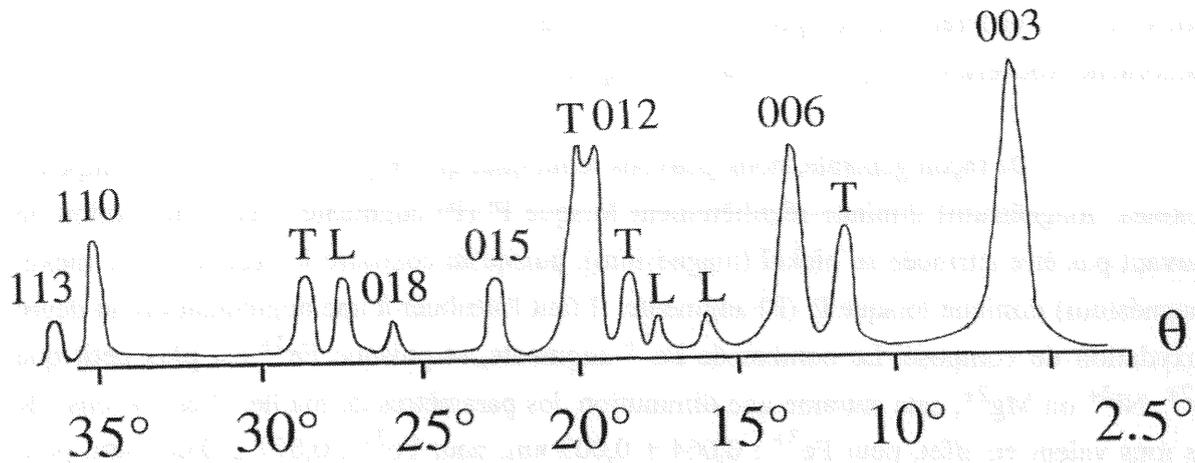


Figure V-10 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P = 4/3$ , (Mg).

Tableau V-9 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour  $P = 4/3$ .

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM <sup>21</sup>	hkl	$I/I_1$
0,773	0,770	003 Pyro	100
0,466	0,466	111 Thén	30
0,390	0,389	006 Pyro	50
0,329	0,329	120 $\gamma$	10
0,297	0,297	011 $\gamma$	10
0,278	0,278	113 Thén	40
0,268	0,262	012 Pyro	50
0,265	0,265	220 Thén	50
0,232	0,233	015 Pyro	20
0,202	0,197	018 Pyro	10
0,194	0,194	051, 200 $\gamma$	20
0,186	0,186	153 Thén	20
0,156	0,155	110 Pyro	30
0,154	0,152	113 Pyro	10

Ici aussi nous confirmons la tendance précédente, c'est-à-dire que, de nouveau, nous n'observons pas de composé de type rouille verte II. Par contre, l'excès de fer est ici présent sous forme d'oxyhydroxyde ferrique.

<sup>21</sup> Fiche ASTM n° 8-98 pour la lépidocrocite.

Cette étude met en lumière un point très important, démontrant un comportement différent du composé vis à vis de deux cations divalents  $Mg^{(II)}$  et  $Ni^{(II)}$ . Ce phénomène trouvera son explication dans le chapitre VI.

De façon générale, nous pouvons remarquer que le paramètre  $c/3$  des composés nickelés (magnésium) diminue régulièrement lorsque  $P'$  ( $P$ ) augmente. Cette diminution ne pouvant pas être attribuée au nickel (magnésium), puisqu'au contraire la proportion de nickel (magnésium) diminue lorsque  $P'$  ( $P$ ) augmente, il faut l'attribuer à une augmentation du degré d'oxydation du composé. Le nombre de  $Fe^{3+}$  augmente, et puisque  $Fe^{3+}$  est plus petit que  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , cela entraîne une diminution des paramètres de maille. (Les "rayons" de ces ions valent en effet, pour  $Fe^{3+}$  :  $0,064 \pm 0,003$  nm, pour  $Fe^{2+}$  :  $0,077 \pm 0,003$  nm, pour  $Ni^{2+}$  :  $0,072 \pm 0,002$  nm et pour  $Mg^{2+}$  :  $0,068 \pm 0,002$  nm. Ces moyennes ont été calculées à partir de données recueillies à partir de diverses sources<sup>22, 23, 24, 25</sup>.) Ce phénomène a été observé également par Ph. Refait<sup>26</sup> lors de son travail sur les hydroxy-chlorures  $Ni^{(II)}-Fe^{(III)}$ .

### V-3-3 : Analyse par spectrométrie Mössbauer à 15 K :

Les échantillons analysés par diffraction des rayons X ont ensuite été analysés par spectrométrie Mössbauer à 15 K.

Il convient de bien choisir le domaine de vitesse, afin d'observer clairement les sextuplets susceptibles d'apparaître. Nous avons ainsi choisi  $[-12,5 \text{ mm s}^{-1}; +12,5 \text{ mm s}^{-1}]$ .

Les six spectres sont présentés sur les figures qui suivent. Chaque spectre est constitué de trois types de courbes :

- Une courbe formée de points, représentant le spectre expérimental.
- Une courbe en pointillés, représentant la courbe calculée.
- Plusieurs courbes en trait plein, représentant les composantes élémentaires du spectre calculé.

Les spectres sont présentés deux par deux, pour faciliter la comparaison du produit obtenu avec le nickel et le magnésium pour la même valeur  $P = P'$ .

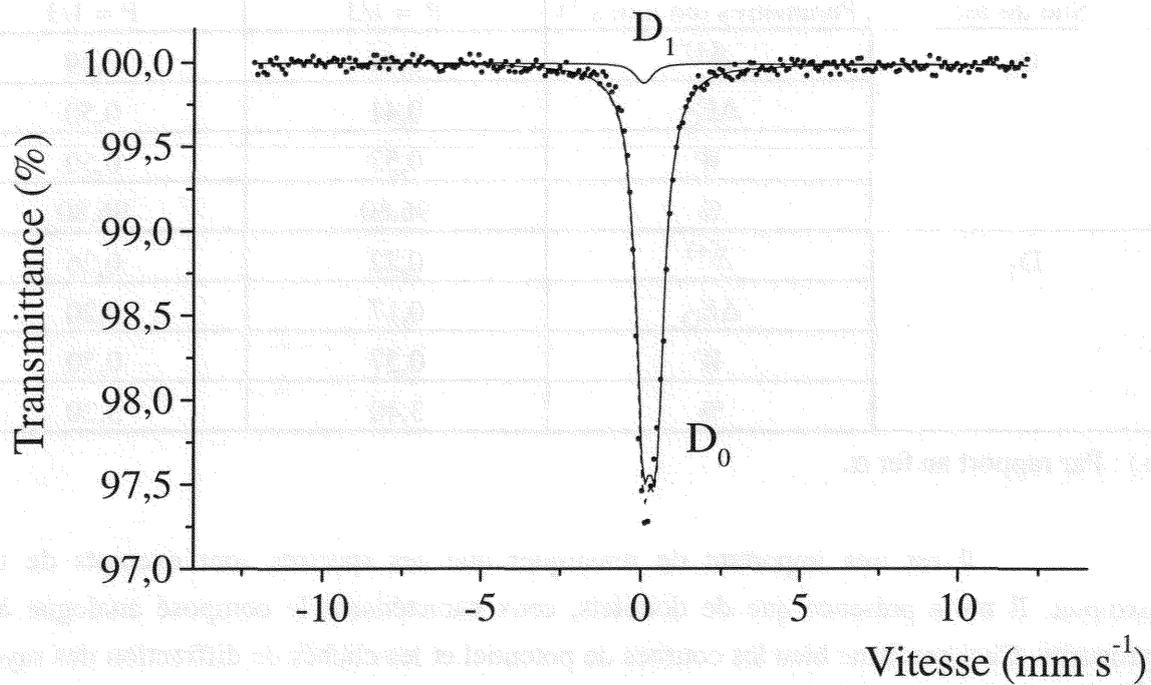
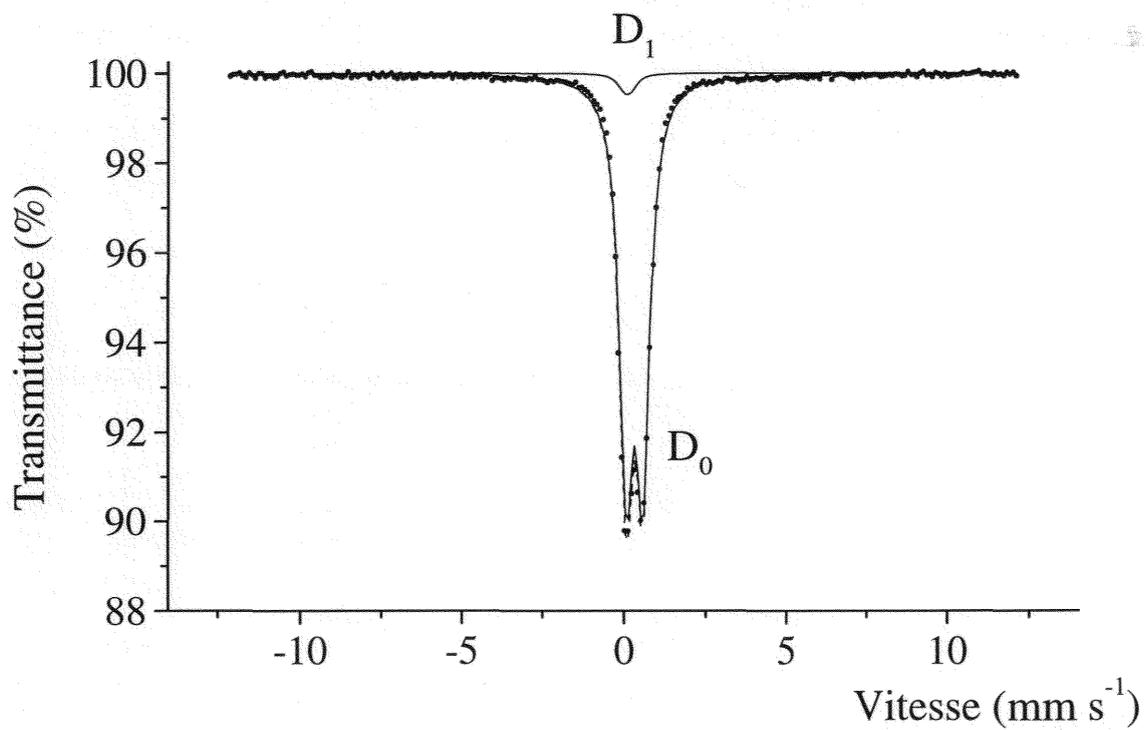
<sup>22</sup> "Physical Chemistry", E.A. Moelwyn-hughes, 2° revised edition, Pergamon Press, (1961).

<sup>23</sup> G.S. Zhdanov, "Crystal physics", Olivier and Boyd, (1965).

<sup>24</sup> "Handbook of chemistry and physics", 68° edition, (1987-1988), R.C. West editor, CRC Press Inc.. Les valeurs répertoriées dans cet ouvrage sont extraites des notes techniques du N.B.S. n°270-3 à 270-8.

<sup>25</sup> "Applied X-rays", G.L. Clark, 4° edition, Mc Graw-Hill, (1955).

<sup>26</sup> Ph. Refait et J.M.R. Génin, Hyp. Int., 69, (1991), pp 827-830.

Figure V-11 : Spectres Mössbauer à 15 K des produits finals pour  $P' = P = 1/3$ .(a) :  $P' = 1/3$ , (Ni).(b) :  $P = 1/3$ , (Mg).

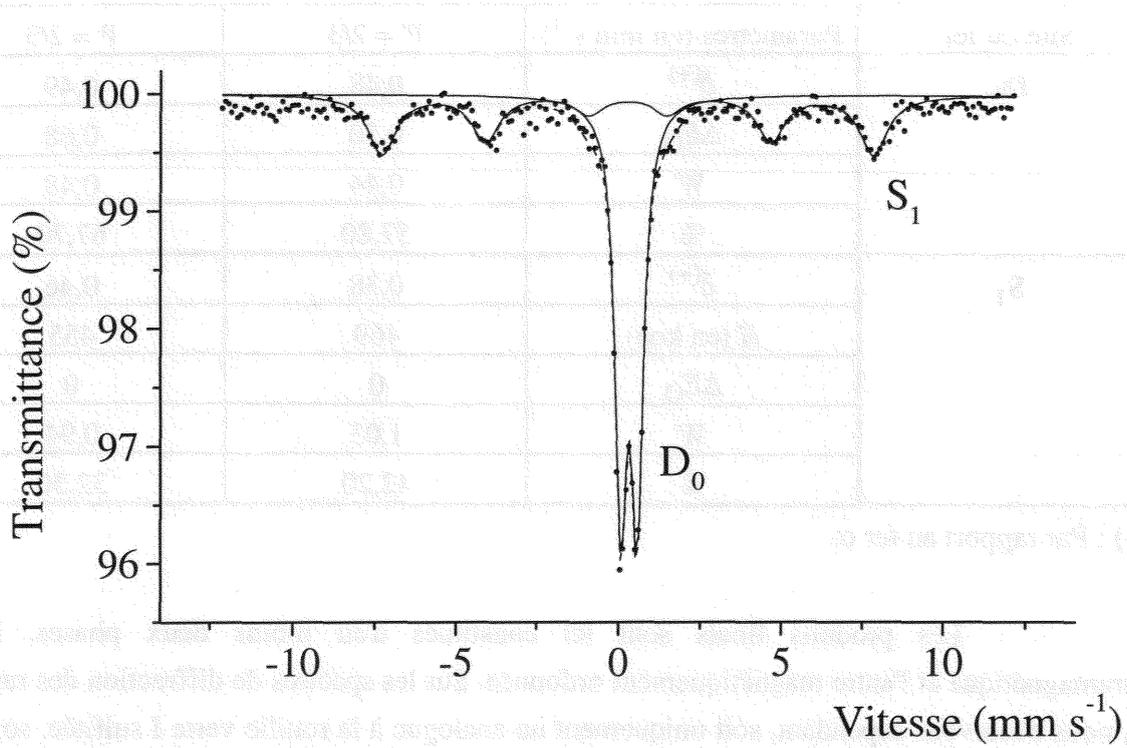
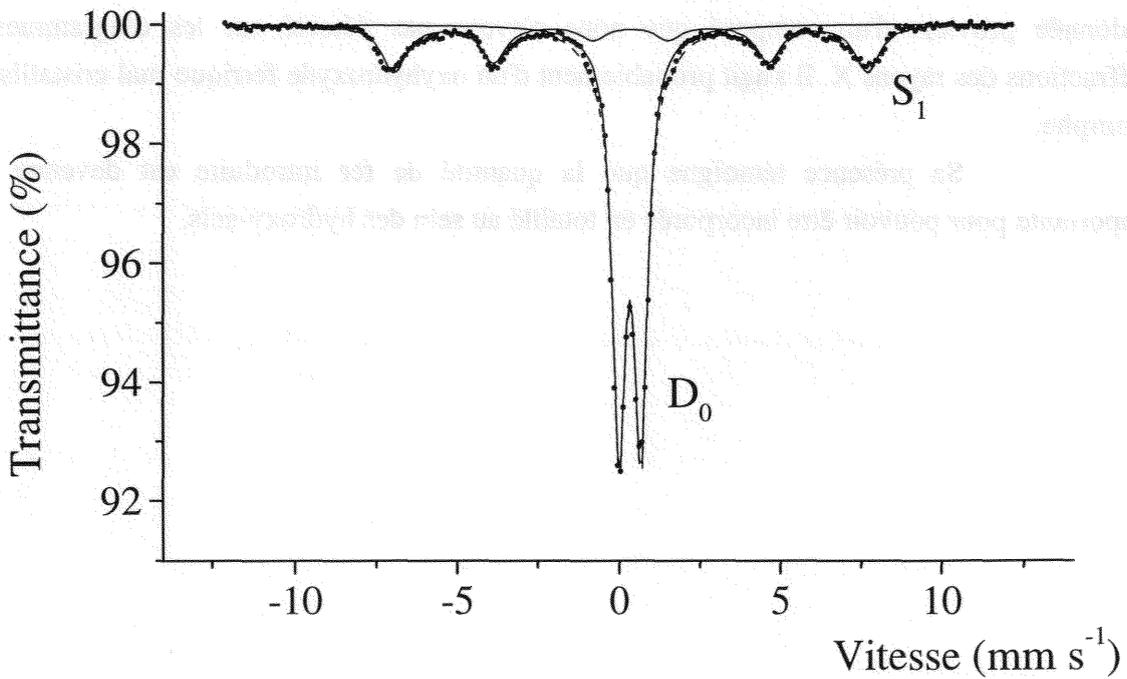
**Tableau V-10 : Paramètres hyperfins à 15 K des produits finals pour  $P' = P = 1/3$ .**

Site du fer	Paramètres (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$P' = 1/3$	$P = 1/3$
$D_0$	$\delta^{(+)}$	0,44	0,49
	$\Delta E_O$	0,41	0,50
	$W$	0,57	0,50
	%	96,60	96,80
$D_1$	$\delta^{(+)}$	0,22	0,26
	$\Delta E_O$	0,17	0,20
	$W$	0,57	0,50
	%	3,40	3,20

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Il est très important de remarquer que ces spectres sont exempts de tout sextuplet. Il n'y a présence que de doublets, ceux caractérisant le composé analogue à la pyroaurite. Ceci confirme bien les courbes de potentiel et les clichés de diffraction des rayons X, qui nous montraient déjà la présence d'une phase unique.

Nous allons pouvoir observer ce qui se passe pour les produits finals qui ont été formés lorsque les rapports  $P$  et  $P'$  sont supérieurs à  $1/3$ , donc en excès de fer (II).

Figure V-12 : Spectres Mössbauer à 15 K des produits finals pour  $P' = P = 2/3$ .(a) :  $P' = 2/3$ , (Ni).(b) :  $P = 2/3$ , (Mg).

**Tableau V-11 : Paramètres hyperfins à 15 K des produits finals pour  $P' = P = 2/3$ .**

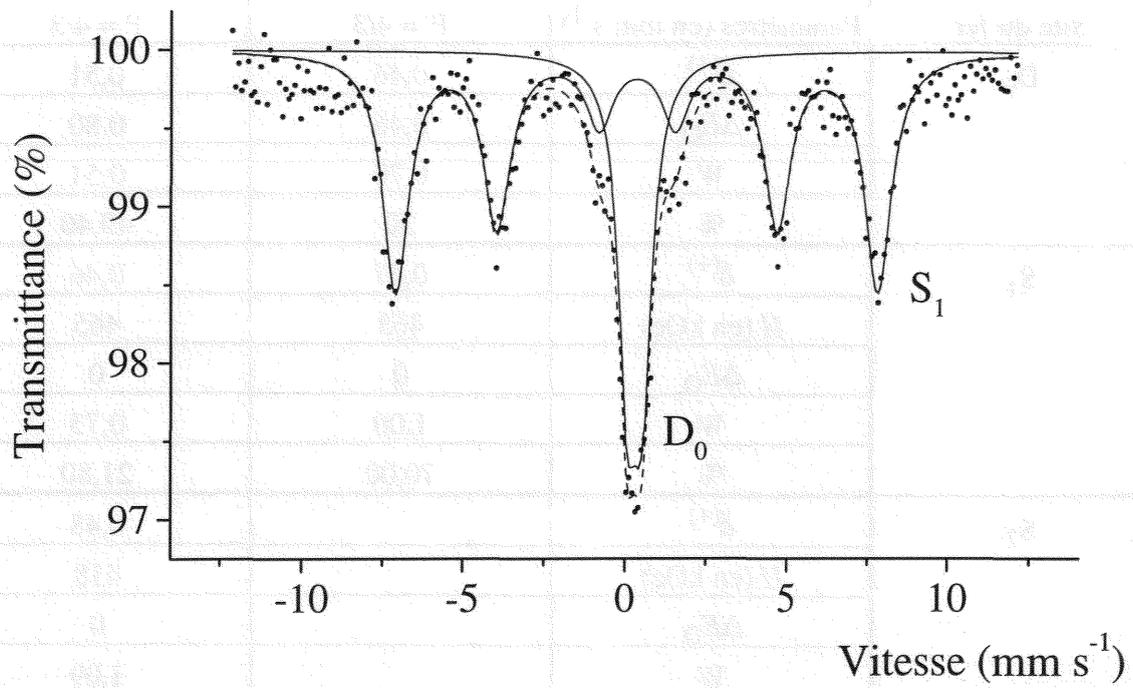
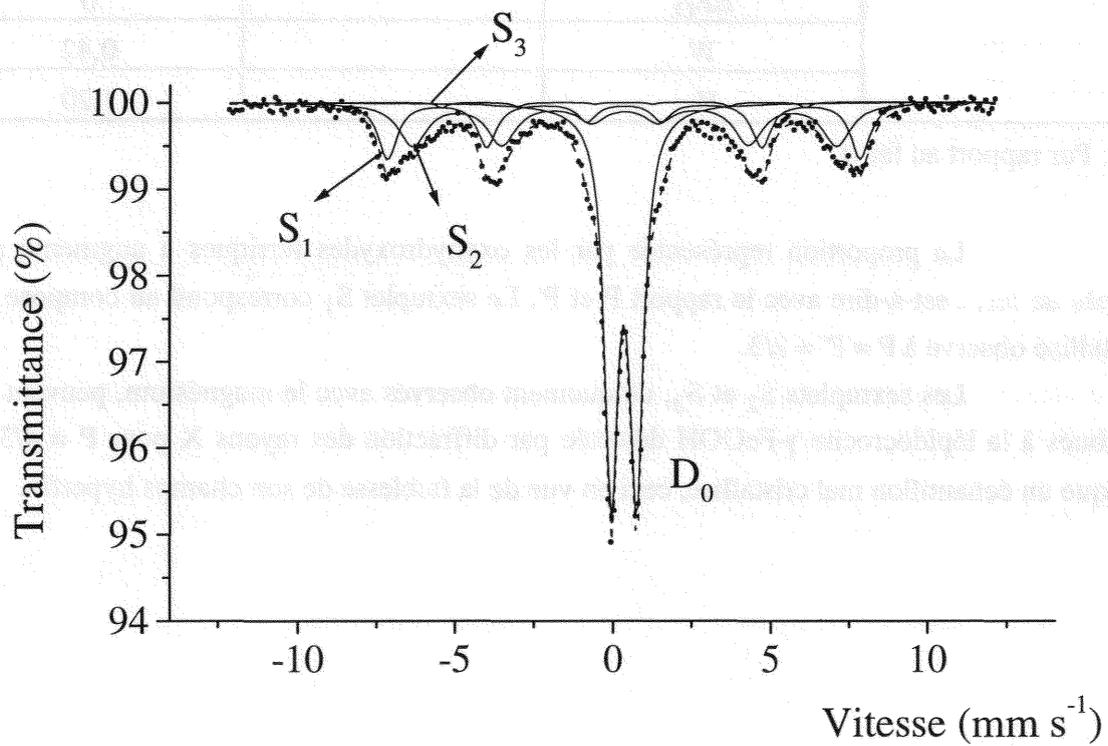
Site du fer	Paramètres (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$P' = 2/3$	$P = 2/3$
$D_0$	$\delta^{(+)}$	0,48	0,49
	$\Delta E_O$	0,50	0,68
	$W$	0,44	0,48
	%	57,80	67,70
$S_1$	$\delta^{(+)}$	0,38	0,46
	$H$ (en koe)	469	455
	$\Delta E_O$	0	0
	$W$	1,03	0,94
	%	42,20	32,30

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Les produits finals sont ici constitués d'au moins deux phases, l'une paramagnétique et l'autre magnétiquement ordonnée. Sur les spectres de diffraction des rayons X, nous observons cependant, soit uniquement un analogue à la rouille verte I sulfitée, soit un mélange d'analogues à la rouille verte I sulfitée et à la rouille verte II sulfatée.

Or ces hydroxy-sels demeurent paramagnétiques à 15 K, comme on l'a vu sur les spectres précédents ( $P = P' = 1/3$ ) pour les hydroxy-sulfites, et comme il le sera démontré dans le chapitre VI pour les hydroxy-sulfates. Autrement dit, la composante magnétiquement ordonnée provient d'un composé que nous n'avons pas détecté sur les diagrammes de diffractions des rayons X. Il s'agit probablement d'un oxyhydroxyde ferrique mal cristallisé ou amorphe.

Sa présence témoigne que la quantité de fer introduite est devenue trop importante pour pouvoir être incorporée en totalité au sein des hydroxy-sels.

Figure V-13 : Spectres Mössbauer à 15 K des produits finals pour  $P' = P = 4/3$ .(a) :  $P' = 4/3$ , (Ni).(b) :  $P = 4/3$ , (Mg).

**Tableau V-12 : Paramètres hyperfins à 15 K des produits finals pour  $P' = P = 4/3$ .**

Site du fer	Paramètres (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$P' = 4/3$	$P = 4/3$
D <sub>0</sub>	$\delta^{(+)}$	0,46	0,51
	$\Delta E_{\text{O}}$	0,46	0,80
	$W$	0,70	0,51
	%	30	49,40
S <sub>1</sub>	$\delta^{(+)}$	0,47	0,46
	$H$ (en kOe)	463	465
	$\Delta E_{\text{O}}$	0	0
	$W$	1,00	0,73
	%	70,00	21,80
S <sub>2</sub>	$\delta^{(+)}$		0,48
	$H$ (en kOe)		418
	$\Delta E_{\text{O}}$		0
	$W$		1,09
	%		27,60
S <sub>3</sub>	$\delta^{(+)}$		0,45
	$H$ (en kOe)		358
	$\Delta E_{\text{O}}$		0
	$W$		0,42
	%		1,20

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

La proportion représentée par les oxyhydroxydes ferriques a augmenté avec l'excès de fer, c'est-à-dire avec le rapport  $P$  et  $P'$ . Le sextuplet  $S_1$  correspond au composé mal cristallisé observé à  $P = P' = 2/3$ .

Les sextuplets  $S_2$  et  $S_3$ , uniquement observés avec le magnésium, peuvent être attribués à la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  détectée par diffraction des rayons X pour  $P = 4/3$ .  $S_3$  indique un échantillon mal cristallisé, ceci en vue de la faiblesse de son champs hyperfin.

### V-3-4 : Analyse par spectroscopie Raman :

Nous allons simplement chercher ici à confirmer la composition des produits, leur nature mono- ou poly-phasée, par l'intermédiaire du microscope optique d'un grossissement de 1 500. S'ils paraissent monophasés, nous essaierons de le confirmer par la présence d'un seul type de spectre Raman et s'ils paraissent poly-phasés, nous essaierons de le confirmer par la présence de spectres distincts.

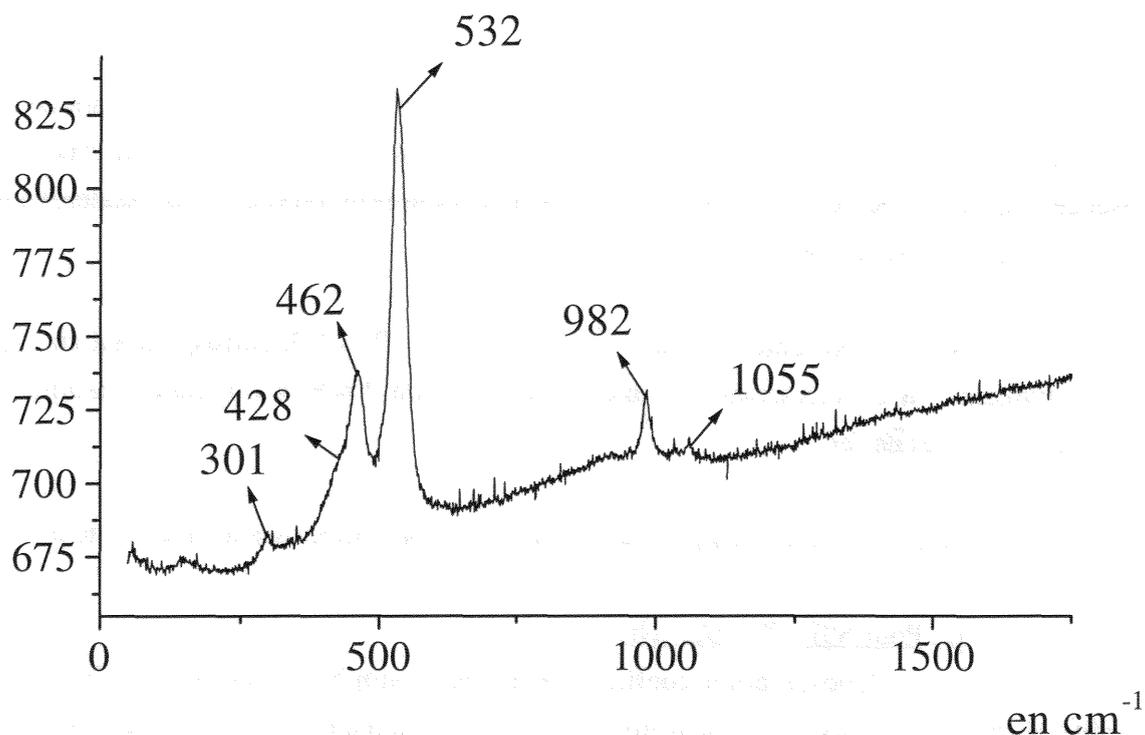
Nous ne présenterons que les analyses à  $P = P' = 1/3$ , correspondant au rapport cations divalents sur cations trivalents stœchiométrique et à  $P = P' = 2/3$ , caractéristique de la présence d'un excès de fer.

Dans un premier temps nous allons étudier les composés à base de nickel.

a) : Pour S'II : P' = 1/3, (Ni) :

L'observation confirme la nature monophasée du produit. Nous avons effectué, à divers endroits de l'échantillon, des spectres Raman, tous identiques. Nous vous présentons l'un de ces spectres sur la figure suivante. Il est similaire à un spectre de rouille verte, avec deux bandes, l'une pour l'environnement du cation divalent à  $462 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre pour le cation trivalent à  $532 \text{ cm}^{-1}$ <sup>27</sup>. La différence d'aire entre les deux pics n'est pas directement due à la différence du nombre des cations divalents et trivalents présents dans notre composé, mais simplement liée à leurs sensibilités de réponse à l'excitation du Laser.

<sup>27</sup> D. Thierry, D. Person, C. Leygraf, D. Delichère, S. Joiret, C. Pallotta and A. Hugot-Le Goff, J. Electrochem. Soc., 135, (1988), pp 305-310.



**Figure V-14 : Spectre Raman du produit final pour  $P' = 1/3$ , (Ni).**

Sur ce spectre, en plus des deux pics du composé de type rouille verte, on distingue d'autres pics. Les premiers se situent à 301 et 428  $\text{cm}^{-1}$ , et pourraient correspondre à des traces de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Un troisième pic, situé à 982  $\text{cm}^{-1}$ , provient des ions sulfate et le dernier à 1055  $\text{cm}^{-1}$ , provient des ions sulfites. Il est normal de constater la présence de sulfites à cet endroit, mais plutôt étonnant de constater la présence simultanée de sulfates. Ceci est d'autant plus étonnant que les diagrammes de diffraction des rayons X de ce produit ne présentent que des pics appartenant à un composé de type rouille verte I. Il est de nouveau important de préciser que le pic attribué aux sulfates est plus important car ceux-ci sont beaucoup plus sensibles à l'excitation que les sulfites.

Passons à l'examen du composé final obtenu lorsque nous nous situons au delà de la stœchiométrie.

b) : Pour S'III :  $P' = 2/3$ , (Ni) :

Le produit paraît biphasé au microscope, avec certaines particules de couleur verdâtre et d'autres de couleur rougeâtre. Ceci est confirmé à l'aide de l'effet Raman par la présence de deux types de spectre, le premier relatif aux particules vertes et le second aux particules rouilles.

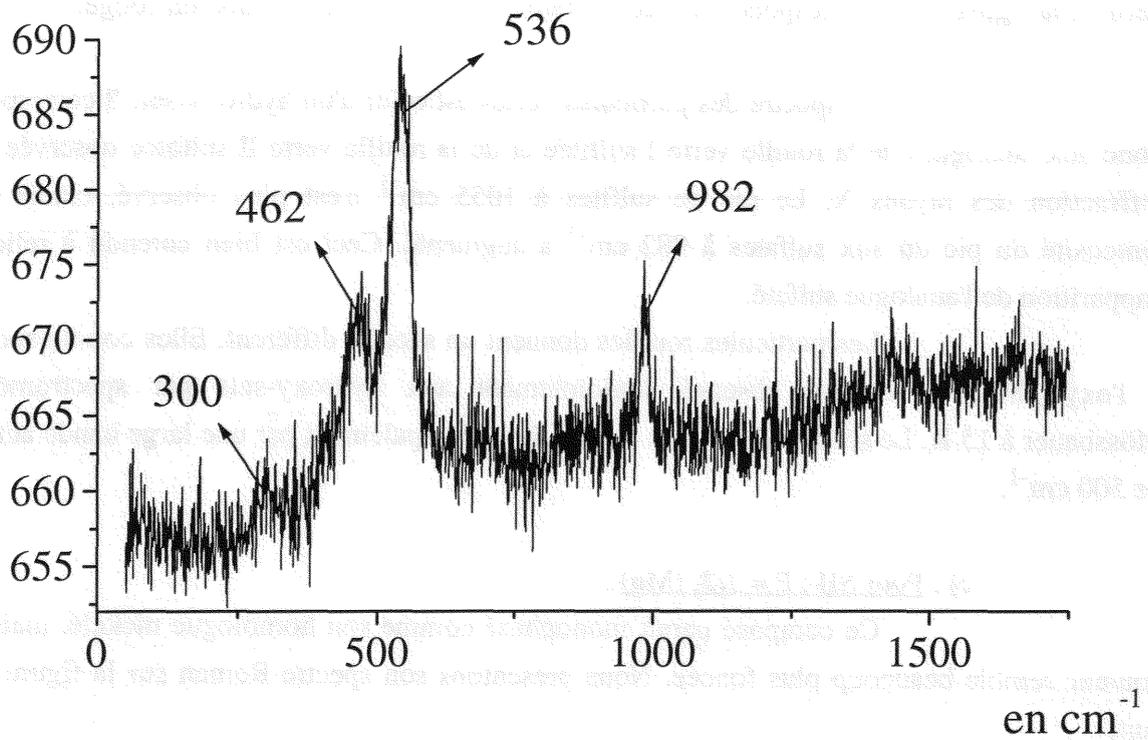


Figure V-15 : Spectre Raman du produit final pour  $P' = 2/3$ , (particule verte).

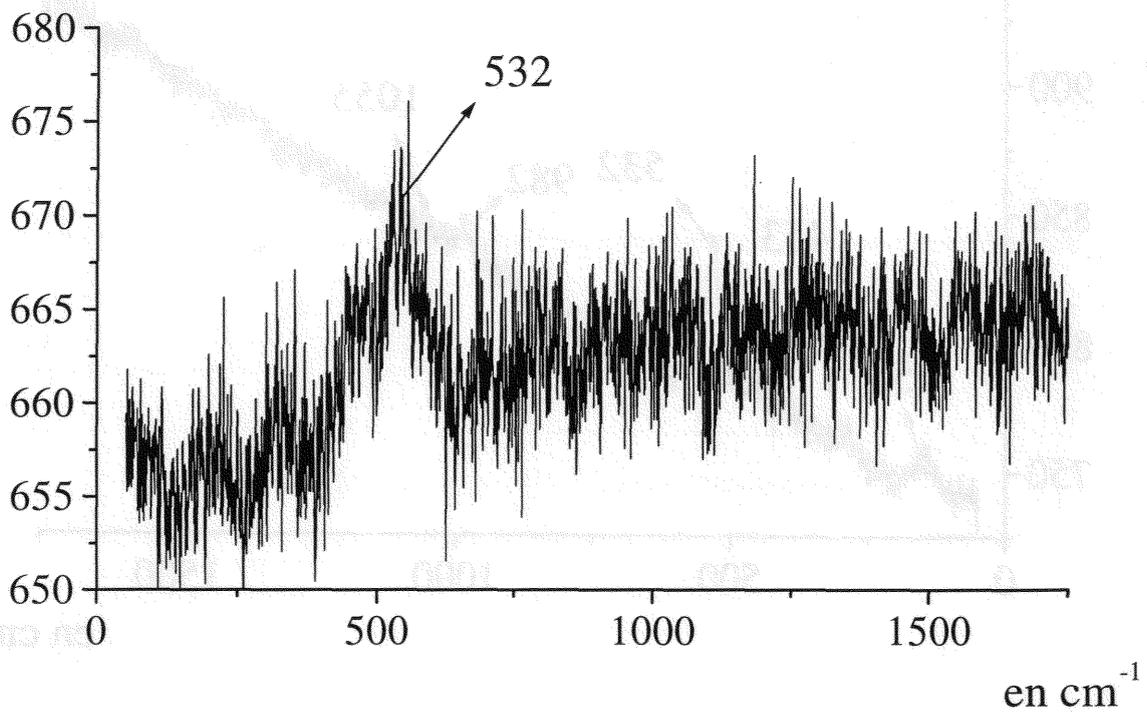


Figure V-16 : Spectre Raman du produit final pour  $P' = 2/3$ , (particule rouille).

La figure V-15 correspond au spectre Raman d'une particule paraissant verte et la figure V-16 correspond au spectre Raman d'une particule paraissant rouge.

Le spectre des particules vertes est celui d'un hydroxy-sel. Il correspond donc aux analogues de la rouille verte I sulfitée et de la rouille verte II sulfatée observée par diffraction des rayons X. Le pic de sulfites à  $1055\text{ cm}^{-1}$  n'est plus observé, tandis que l'intensité du pic dû aux sulfates à  $982\text{ cm}^{-1}$  a augmenté. Ceci est bien entendu à relier à l'apparition de l'analogue sulfaté.

Les particules rouilles donnent un spectre différent. Elles correspondent à l'oxyhydroxyde ferrique observé conjointement aux hydroxy-sels par spectrométrie Mössbauer à 15 K. Le spectre Raman se caractérise principalement par une large bande autour de  $500\text{ cm}^{-1}$ .

c) : Pour SII :  $P = 1/3$ , (Mg) :

Ce composé paraît monophasé comme son homologue nickelé, mais sa couleur semble beaucoup plus foncée. Nous présentons son spectre Raman sur la figure qui suit.

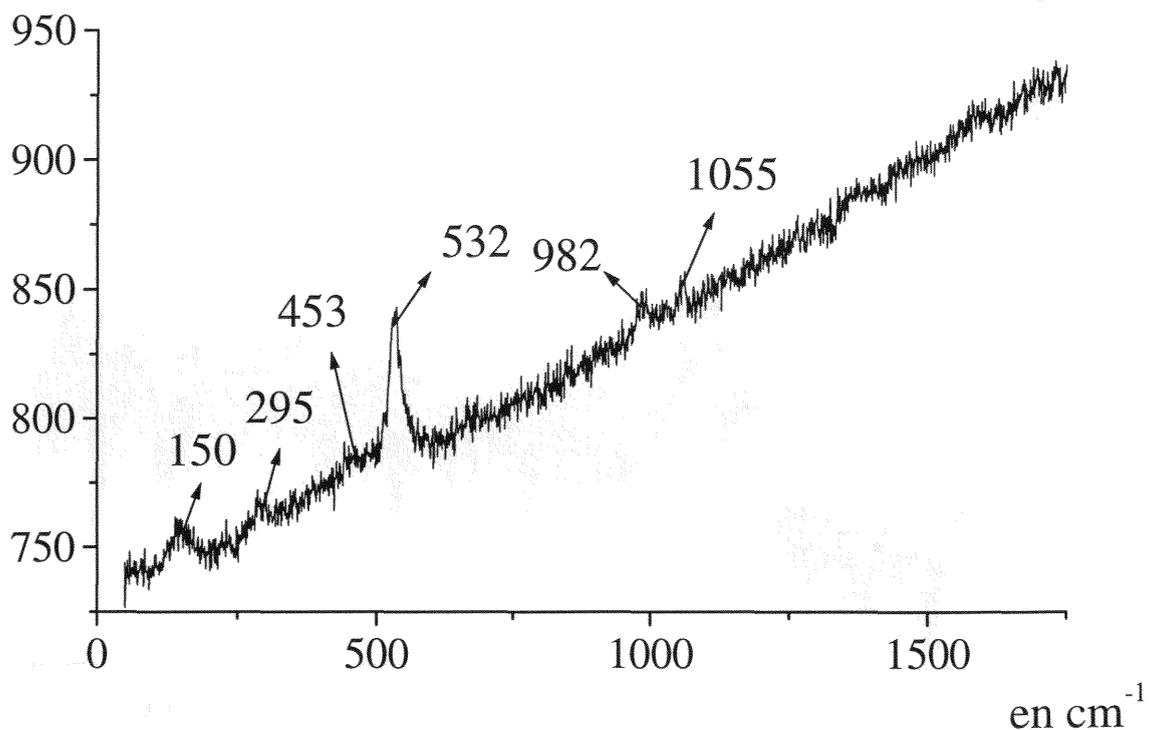


Figure V-17 : Spectre Raman du produit final pour  $P = 1/3$ .

Ce spectre peut être considéré comme celui d'un composé de type rouille verte avec ses deux bandes à  $453$  et  $532\text{ cm}^{-1}$ , le signal provenant du cation divalent  $\text{Mg}^{(\text{II})}$  étant beaucoup plus faible que celui émanant de  $\text{Ni}^{(\text{II})}$  ou  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ .

Sur ce spectre nous distinguons de nouveau les deux pics attribués aux sulfates et aux sulfites à  $982$  et  $1055\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

Il reste un pic à  $295\text{ cm}^{-1}$  pouvant appartenir à un oxyhydroxyde ferrique et un dernier à  $150\text{ cm}^{-1}$  qui n'est pas expliqué ici.

Passons à l'étude du produit final obtenu lorsque l'on se situe au delà de la stœchiométrie.

d) : SIII : P = 2/3, (Mg) :

De nouveau ce composé paraît biphasé mais de manière moins net qu'avec les composés à base de nickel. Il y a donc deux sortes de spectres, un relatif à un produit de type rouille verte, présenté sur la figure V-18, et un autre similaire à celui des particules rouilles observées en présence de nickel à  $P' = 2/3$ , correspondant à un oxyhydroxyde ferrique mal cristallisé (figure V-19).

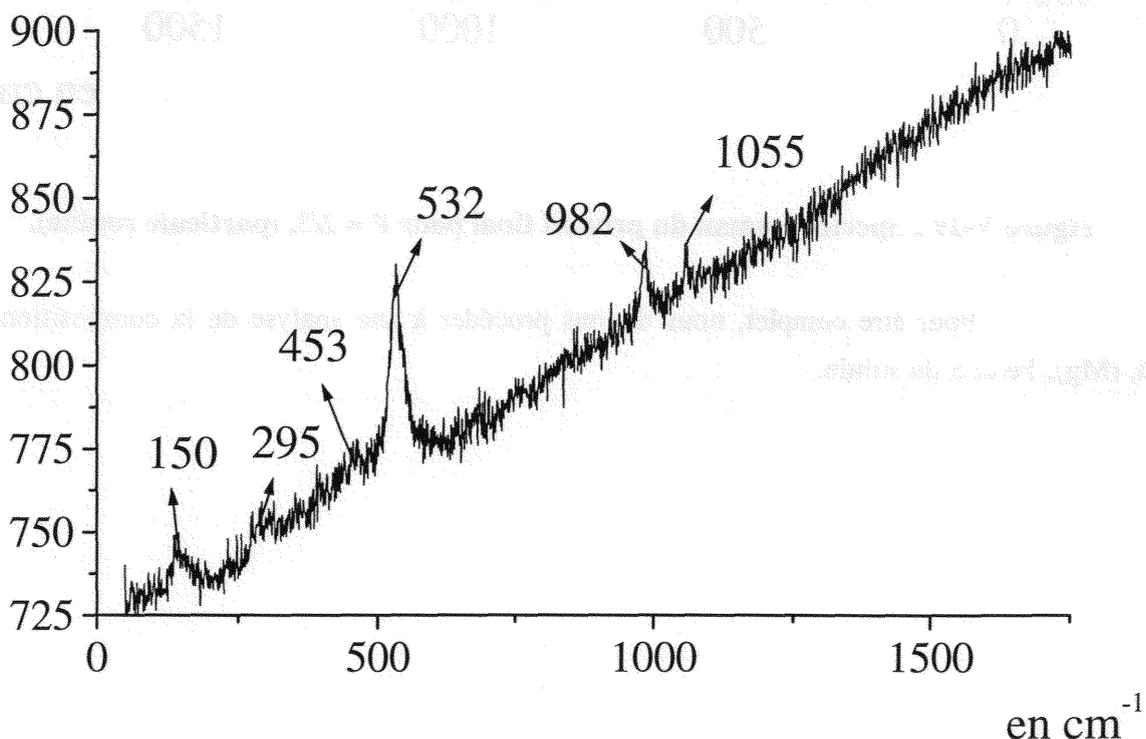
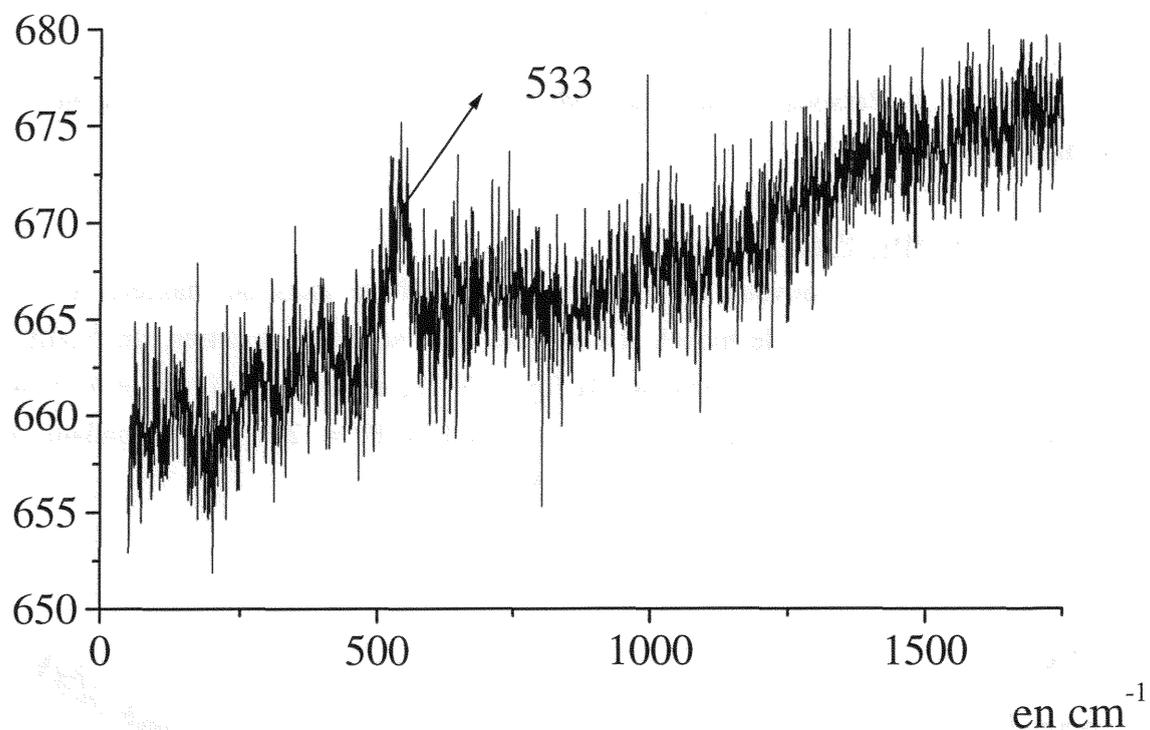


Figure V-18 : Spectre Raman du produit final pour  $P = 2/3$ , (particule verte).

Il est facile de voir ici que nous avons le même genre de spectre que sur la figure V-17, ce spectre est donc celui d'un hydroxy-sel avec le pic du sulfite qui paraît légèrement moins intense que sur le spectre précédent.

Nous présentons l'autre spectre relatif à ce même échantillon.



**Figure V-19 : Spectre Raman du produit final pour  $P = 2/3$ , (particule rouille).**

Pour être complet, nous devons procéder à une analyse de la composition en Ni, (Mg), Fe et S du solide.

### V-3-6 : Analyse de la composition du solide :

Ces analyses seront de natures différentes, avec la spectroscopie de photo-électrons (XPS) qui permettra une analyse de surface de l'échantillon et l'utilisation de la torche à plasma (ICP) qui permettra quant à elle une analyse globale.

Afin d'avoir les produits les plus purs possible, nous avons lavé plusieurs fois les échantillons avec de l'eau MilliQ bouillante.

#### a) : Analyse à la torche à plasma :

Cette technique ne permettant d'analyser que des phases liquides, il convient dans un premier temps, de procéder à une minéralisation de nos échantillons. Le but de cette étape est de dissoudre toute la matrice solide pour mettre en solution la totalité des éléments chimiques présents. Le protocole utilisé fait l'objet de la norme européenne ISO ITC 1901SC31WG1 N162.

Pour chaque échantillon, 0,5 gramme de poudre est introduit dans un bêcher en Téflon avec 5 ml d'acide fluorhydrique (qualité "pour analyses" de chez MERCK) et 2 ml d'acide perchlorique (qualité "pour analyses" de chez MERCK). Les préparations sont couvertes avec des lentilles en Téflon et laissées telles qu'elles toute une nuit. Elles sont ensuite chauffées sur un banc de sable 2 heures à reflux. Les lentilles de Téflon sont retirées et on laisse évaporer les acides jusqu'à obtention d'un "gâteau". Ce gâteau est repris avec 5 ml d'acide chlorhydrique (qualité "pour analyses" de chez MERCK) afin de dissoudre le résidu. Ce minéralisat est filtré sur papier et complété à 100 ml. Ce protocole est réalisé en deux fois pour la moitié des échantillons avec un blanc pour chaque série, afin de permettre de dépister la présence possible d'éléments perturbateurs au dosage des espèces. Afin de permettre de vérifier si le protocole induit bien une dissolution totale des échantillon et une récupération complète des éléments, nous avons pratiqué un doublon sur certains échantillons.

Les éléments dosés sont Fe, S, Ni et Mg. Les minéralisats sont dosés par ICP en visée axiale, avec des dilutions au  $1/50^{\text{ème}}$  ou au  $1/100^{\text{ème}}$  lorsque cela est nécessaire. La gamme d'étalonnage multi-éléments est préparée dans 5 % d'acide chlorhydrique. Une réacidification des minéralisats est préconisée pour un travail à pourcentage en acide constant et égal à celui de la gamme étalon. En effet, des variations de teneur en acide dans les échantillons auraient une grande influence sur le signal réponse.

Les résultats sont présentés dans le tableau V-13 qui suit, les concentrations sont données en micromol  $l^{-1}$ .

**Tableau V-13 : Résultats du dosage de la minéralisation.**

Eléments dosés	Fe (micromol l <sup>-1</sup> )	S (micromol l <sup>-1</sup> )	Ni (micromol l <sup>-1</sup> )	Mg (micromol l <sup>-1</sup> )
Blanc n°1	0	5	0	17
Blanc n°2	0	4	0	13
P' = 1/3	85	48	275	12
P' = 2/3	71	30	114	18
P = 1/3	65	34,5	0	194
P = 2/3	211	53	0	320
λ (en nm)	238,204	180,731	221,647	280,270

Il convient à présent de tirer un certain nombre de résultats de ce tableau. Pour l'instant nous ne chercherons pas à introduire de fourchettes d'erreur, nous examinerons les résultats ainsi obtenus. Cependant il faut tout de même vérifier que nous sommes bien en deçà des limites de détection de la méthode :

- Pour le fer :  $3 \mu\text{g.l}^{-1} : 55,847 \text{ g mol}^{-1} = 0,05 \mu\text{mol l}^{-1}$ .
- Pour le soufre  $50 \mu\text{g.l}^{-1} : 32,06 \text{ g mol}^{-1} = 1,55 \mu\text{mol l}^{-1}$ .
- Pour le nickel  $0,34 \mu\text{g.l}^{-1} : 58,7 \text{ g mol}^{-1} = 0,005 \mu\text{mol l}^{-1}$ .
- Pour le magnésium  $0,01 \mu\text{g.l}^{-1} : 24,305 \text{ g mol}^{-1} = 0,0004 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

Nous sommes donc bien en deçà des seuils de limite de détection de l'appareillage.

L'analyse des blancs permet de déceler des éléments polluants. Le fer et le nickel ne sont présents dans aucun des deux blancs. Le soufre et le magnésium sont cependant introduits par les acides. On calcule :

- Pour le soufre :  $5 \mu\text{mol l}^{-1}$  dans blanc n°1 et  $4 \mu\text{mol l}^{-1}$  dans blanc n°2, il vient  $(5 + 4) / 2 = 4,5 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

- Pour le magnésium :  $17 \mu\text{mol l}^{-1}$  dans blanc n°1,  $13 \mu\text{mol l}^{-1}$  dans blanc n°2,  $12 \mu\text{mol l}^{-1}$  dans l'échantillon P' = 1/3 et  $18 \mu\text{mol l}^{-1}$  dans l'échantillon P' = 2/3, il vient  $(17 + 13 + 12 + 18) / 4 = 15 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

On détermine ensuite :

- Pour l'échantillon P' = 1/3, où l'on attend un hydroxy-sel de formule théorique  $\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3.n\text{H}_2\text{O}$  :

$$\text{Ni} / \text{Fe} = 275 / 85 = 3,23 \text{ pour } 3 \text{ prévu.}$$

$$\text{Ni} / \text{S} = 275 / (48 - 4,5) = \mathbf{6,32} \text{ pour } \mathbf{6} \text{ prévu.}$$

$$\text{Fe} / \text{S} = 85 / 43,5 = \mathbf{1,95} \text{ pour } \mathbf{2} \text{ prévu.}$$

$$(\text{Ni} + \text{Fe}) / \text{S} = (275 + 85) / 43,5 = \mathbf{8,27} \text{ pour } \mathbf{8} \text{ prévu.}$$

- Pour l'échantillon  $P = 1/3$ , où l'on attend un hydroxy-sel de formule théorique  $\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  :

$$\text{Mg} / \text{Fe} = (194 - 15) / 65 = \mathbf{2,75} \text{ pour } \mathbf{3} \text{ prévu.}$$

$$\text{Mg} / \text{S} = 179 / (34,5 - 4,5) = \mathbf{5,96} \text{ pour } \mathbf{6} \text{ prévu.}$$

$$\text{Fe} / \text{S} = 65 / 30 = \mathbf{2,16} \text{ pour } \mathbf{2} \text{ prévu.}$$

$$(\text{Mg} + \text{Fe}) / \text{S} = (179 + 65) / 30 = \mathbf{8,13} \text{ pour } \mathbf{8} \text{ prévu.}$$

- Pour l'échantillon  $P' = 2/3$  :

D'après le diagramme de diffraction des rayons X pour cet échantillon nous trouvons un mélange de composés de type rouille verte I et rouille verte II.

$$\text{Ni} / \text{Fe} = 114 / 71 = \mathbf{1,6} \text{ pour } \mathbf{1,5} \text{ prévu.}$$

$\text{Ni} / \text{S} = 114 / (30 - 4,5) = \mathbf{4,47}$  compris entre **6** et **4**, compatible avec le mélange de  $\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$ .

$\text{Fe} / \text{S} = 71 / 25,5 = \mathbf{2,78}$  ce qui confirme la présence d'un oxyhydroxyde ferrique. Ce rapport vaut **2** quelque soit l'hydroxy-sel, et une valeur supérieure témoigne donc d'un excès de fer.

- Pour l'échantillon  $P = 2/3$  :

D'après le diagramme de diffraction des rayons X et le spectre Mössbauer à 15 K cet échantillon est un mélange d'un composé de type rouille verte I et d'un oxyhydroxyde ferrique. Donc les seuls rapports intéressants sont :

$$\text{Mg} / \text{Fe} = (320 - 15) / 210 = \mathbf{1,45} \text{ pour } \mathbf{1,5} \text{ prévu.}$$

$\text{Mg} / \text{S} = 305 / (53 - 4,5) = \mathbf{6,28}$  pour **6** prévu, sachant que la totalité du magnésium est dans l'hydroxy-sel de formule  $\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

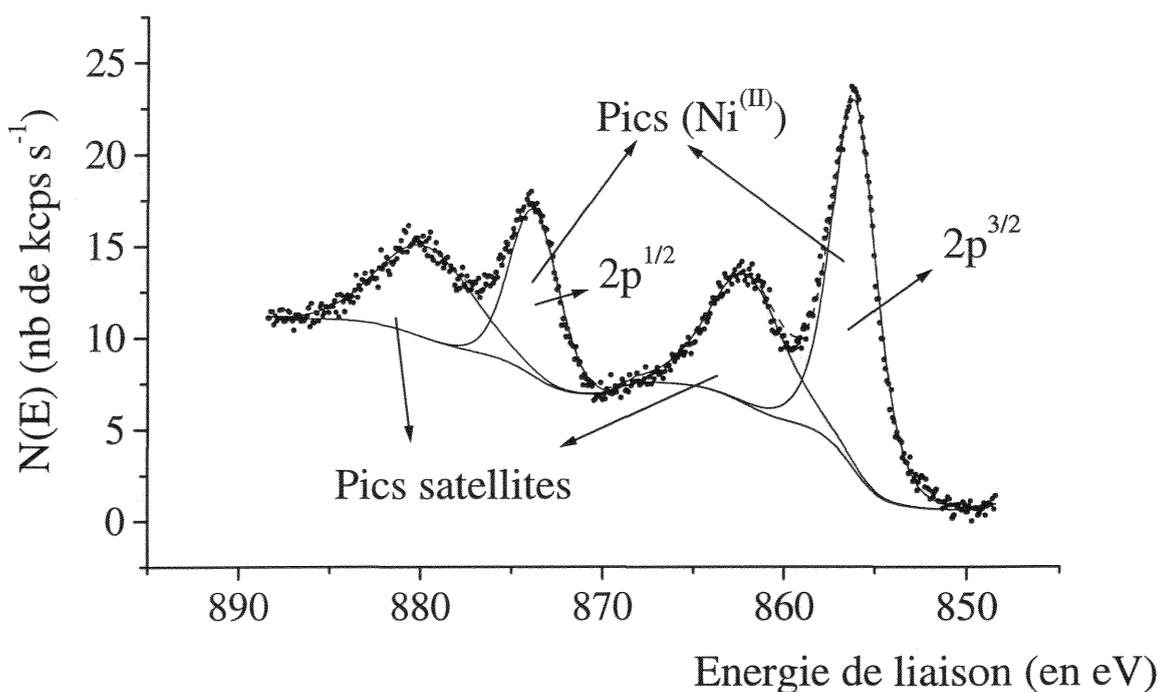
Si nous regardons les différents résultats, pour estimer les intervalles d'erreur, nous remarquons que les erreurs relatives n'excèdent pas 10 %, ce qui est tout à fait compatible avec la somme d'erreurs introduites par l'ICP, les dilutions, la pesée des éléments, l'homogénéité des échantillons, etc...

b) : Analyse par XPS :

Après avoir vérifié, dans le volume, les différents rapports présents au sein des hydroxy-sels de type rouille verte I sulfatée, nous voulons voir si il est possible de les retrouver en surface.

Avant de donner un tableau récapitulatif des différentes abondances des éléments, nous allons donner les spectres les plus intéressants, qui vont permettre de préciser la méthode de déconvolution utilisée. Il faut préciser qu'à l'inverse de l'ICP, la spectroscopie de photo-électrons permet de déterminer le degré d'oxydation de chaque élément.

Le premier spectre sera celui du  $\text{Ni}^{(\text{II})}$  2p qui est composé de deux pics  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$  ainsi que des pics satellites provenant d'un phénomène de "shake up" (éjection d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction, état quantique bien défini). Le spectre est recentré par rapport à l'oxygène 1s de  $\text{OH}^-$  à 531,5 eV, ce qui permet d'éliminer les effets de charge. La base du spectre est obtenue grâce à la méthode de Shirley<sup>28</sup>, qui permet une bonne quantification de l'espèce analysée.



**Figure V-20 : Spectre du  $\text{Ni}^{(\text{II})}$  2p dans l'hydroxy-sulfite  $\text{Ni}^{(\text{II})}$ - $\text{Fe}^{(\text{III})}$ .**

Le spectre suivant est celui de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  2p qui est composé de deux pics  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$ . On devrait aussi pouvoir distinguer pour cette espèce des pics satellites, mais ils sont confondus avec le bruit de fond. La ligne de base n'est donc pas connue, ce qui rend délicat toute tentative de quantification, phénomène souvent observé<sup>29</sup>.

<sup>28</sup> D.A. Shirley, Phys. Rev., B5, (1972), p 4709.

<sup>29</sup> H.E. Bishop, Surf. Interface Anal., 3, (1981), p 272.

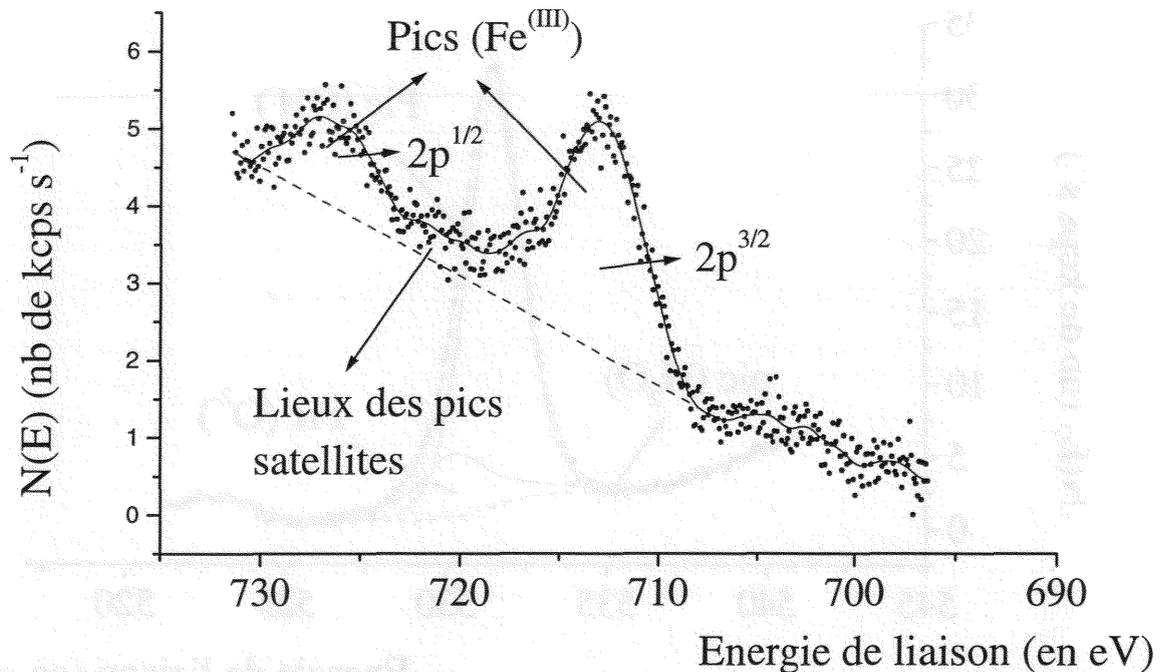
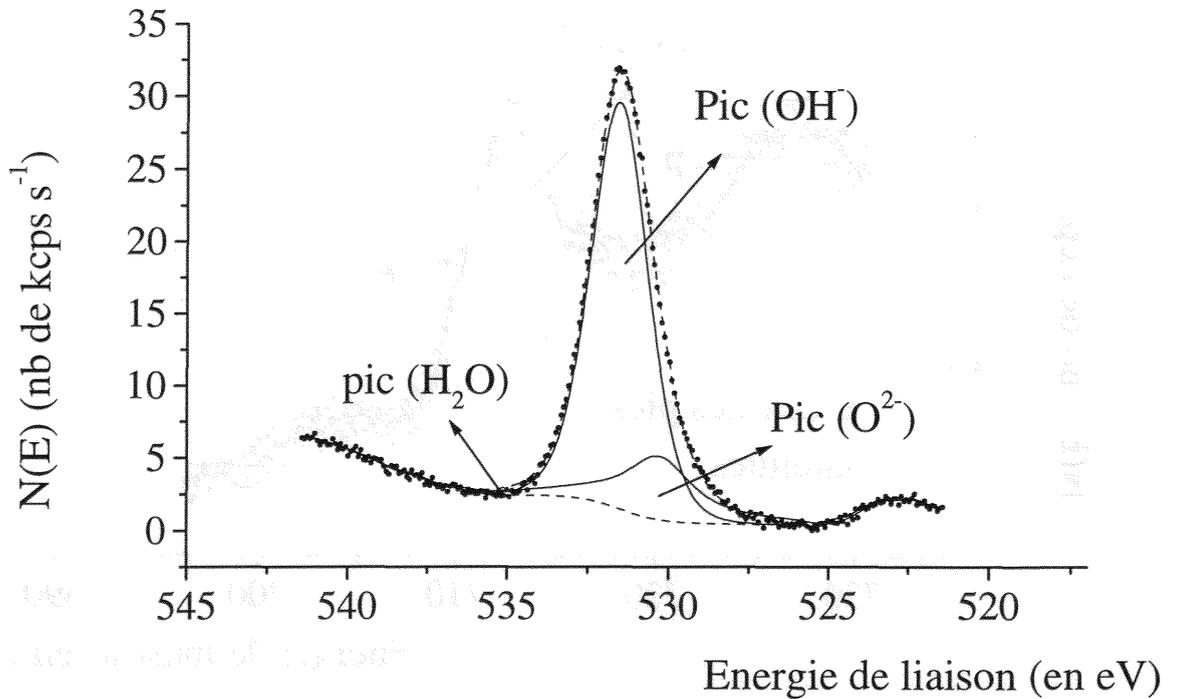


Figure V-21 : Spectre du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  2p dans l'hydroxy-sulfite  $\text{Ni}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$ .

Le spectre suivant est celui de l'oxygène 1s, ajusté au moyen de trois pics différents. Le premier pic est celui donné par l'oxygène présent dans  $\text{H}_2\text{O}$ , le deuxième pic est celui donné par l'oxygène présent dans  $\text{OH}^-$  et le troisième celui donné par  $\text{O}^{2-}$ . La ligne de base étant donnée par la méthode de Shirley, la quantification est possible.

L'étude de l'oxygène montre qu'en surface il n'y a présence d'aucune molécule d'eau. Nous pensons que les molécules d'eau se désorbent lors de la mise sous vide. En effet, vu le vide poussé régnant à l'intérieur de l'enceinte il n'est pas rare de voir les molécules d'eau d'hydratation extraites d'un cristal. Ceci est confirmé par des temps de dégazage très importants pour les échantillons (de l'ordre du quart d'heure), lors de l'expérience.



**Figure V-22 : Spectre de l'oxygène 1s.**

Le spectre suivant est très important, car il va nous permettre de confirmer le décalage à opérer suite aux effets de charge. Ce spectre est celui du carbone 1s. En effet, nous retrouvons bien le pic correspondant au carbone de contamination de l'échantillon à 284,6 eV. L'autre pic de contamination est celui dû au porte échantillon; il s'agit du carbone de contamination qui ne subit pas d'effet de charge, car directement au contact du porte-échantillon. Ainsi avec le décalage effectué à cause des effets de charge, celui-ci se situe à une énergie de liaison "erronée", pour un carbone de contamination.

Enfin, signalons l'absence de pic de  $\text{CO}_3^{2-}$ , confirmant l'absence de cet anion dans les inter-couches des hydroxy-sels analysés.

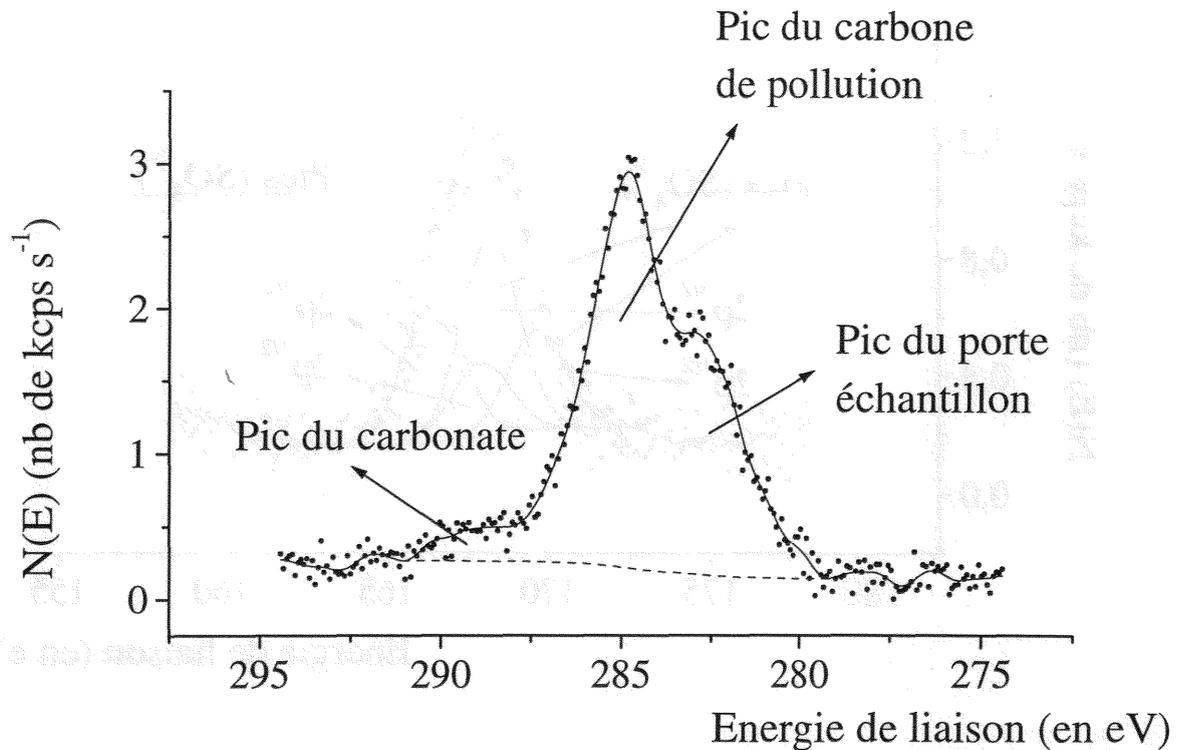


Figure V-23 : Spectre du carbone 1s.

Avant de parler du soufre, précisons que nous avons effectué une recherche du sodium 1s à 1072,5 eV et que pour tous les échantillons cette recherche fut négative. Ceci permet de dire que les échantillons ont parfaitement été lavés car nous ne retrouvons pas de trace de sodium pouvant provenir de la thénardite, qui est présente sur certain de nos diagrammes de diffraction des rayons X.

Les spectres S 2p des échantillons nickelés sont présentés ci-après. On note que l'importance des pics  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$  caractéristiques de  $SO_4^{2-}$  augmente avec P, c'est-à-dire avec la proportion en analogue de la rouille verte II sulfatée du produit final. Le sulfate représente 100 % du pic du soufre pour  $P = 4/3$ , en accord avec la disparition de l'analogue de la rouille verte I sulfitée. Par contre,  $SO_4^{2-}$  est déjà présent à  $P = 1/3$ , lorsque seul l'analogue de la rouille verte I est formé, comme précédemment observé au moyen de la spectrométrie Raman.

Pour les échantillons contenant du magnésium, les spectres S2p sont similaires, bien qu'aucun analogue de la rouille verte II sulfatée ne soit présent.

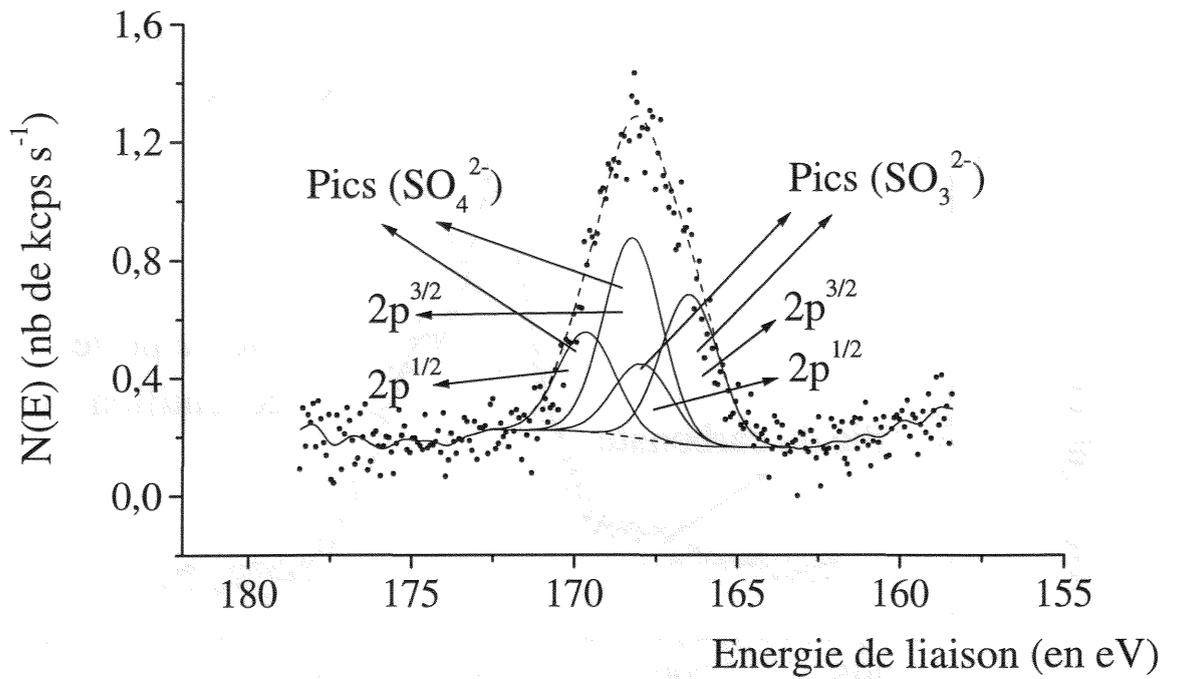


Figure V-24 : Spectre du soufre 2p pour  $P' = 1/3$ .

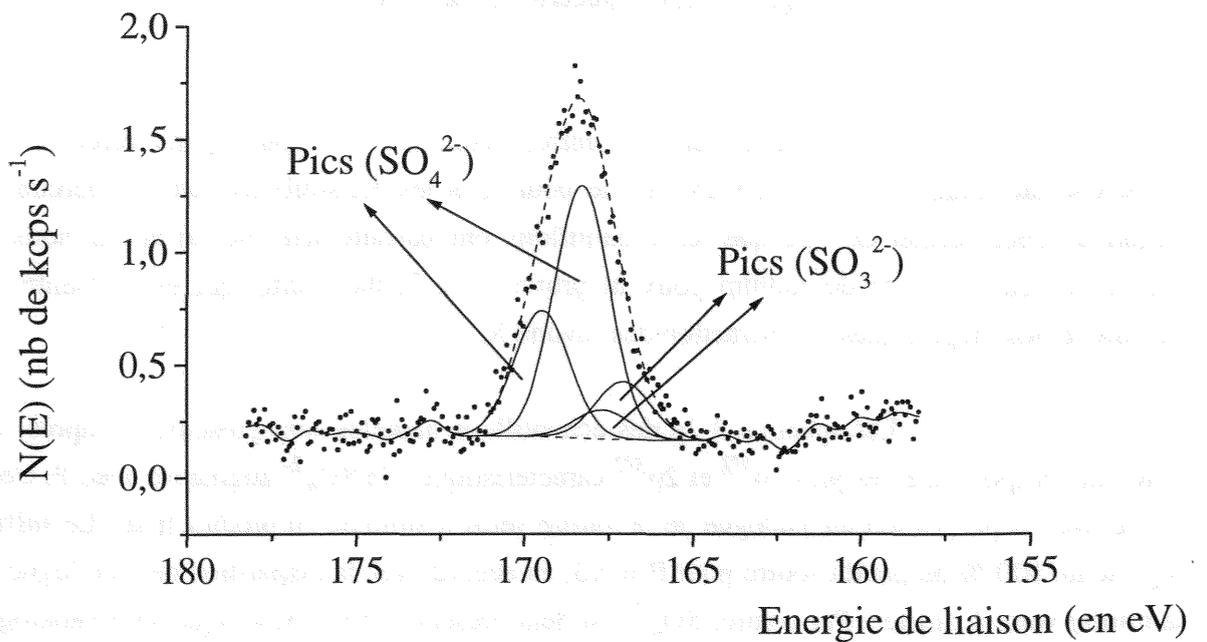


Figure V-25 : Spectre du soufre 2p pour  $P' = 2/3$ .

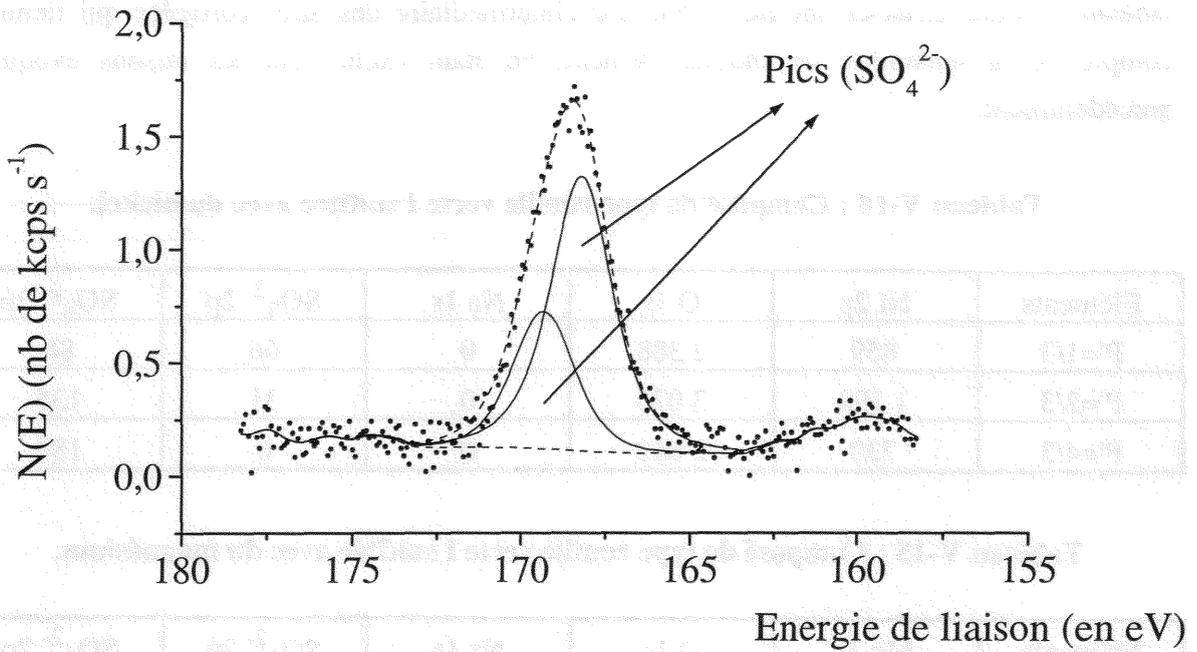


Figure V-26 : Spectre du soufre 2p pour  $P' = 4/3$ .

Il ne reste à présenter que le spectre du magnésium 1s.

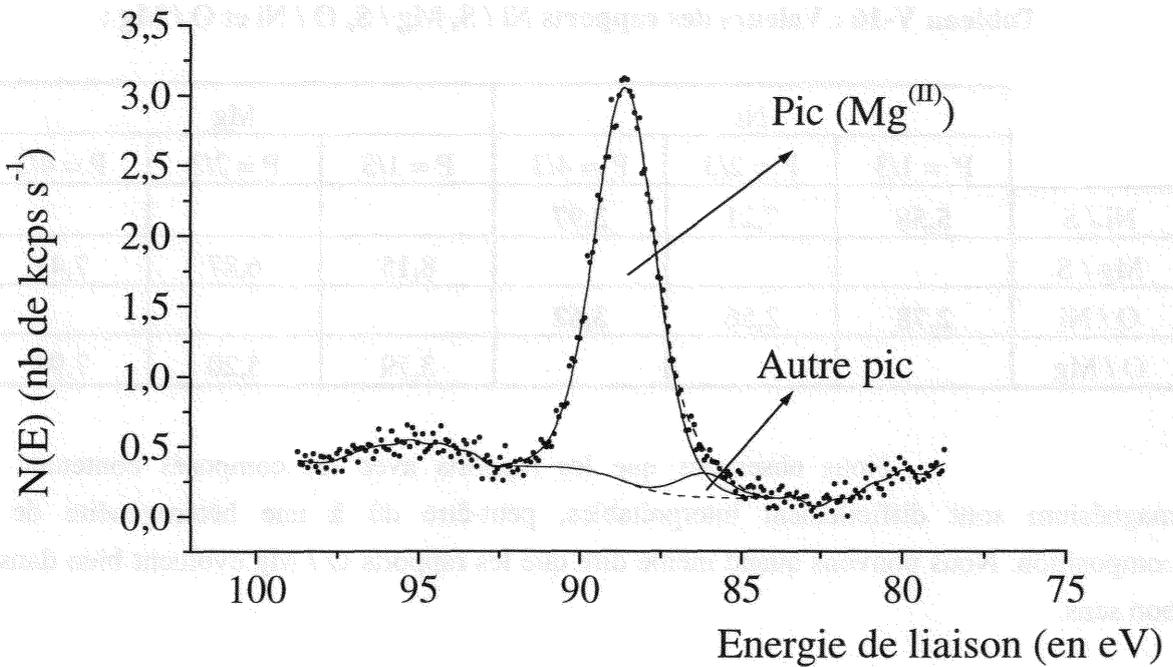


Figure V-27 : Spectre du magnésium 1s.

Nous pouvons maintenant présenter les résultats quantitatifs dans le tableau suivant. Ceux-ci ont été établis par l'intermédiaire des aires corrigées qui tiennent compte de la sensibilité de chaque élément, Fe étant exclu pour les raisons évoquées précédemment.

**Tableau V-14 : Composé de type rouille verte I sulfitée avec du nickel.**

Eléments	Ni 2p	O 1s	Na 1s	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 2p	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2p
P'=1/3	859	2 388	0	66	88
P'=2/3	1 198	3 075	0	31	135
P'=4/3	730	2 642	0	0	184

**Tableau V-15 : Composé de type rouille verte I sulfitée avec du magnésium.**

Eléments	Mg 1s	O 1s	Na 1s	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 2p	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2p
P=1/3	913	3 460	0	21	91
P=2/3	681	3 541	0	14	85
P=4/3	393	3 119	0	0	53

Nous allons essayer de faire les rapports pouvant être intéressants.

**Tableau V-16 : Valeurs des rapports Ni / S, Mg / S, O / Ni et O / Mg :**

	Ni			Mg		
	P' = 1/3	P' = 2/3	P' = 4/3	P = 1/3	P = 2/3	P = 4/3
Ni / S	<b>5,58</b>	7,21	<b>3,97</b>			
Mg / S				8,15	6,87	7,41
O / Ni	<b>2,78</b>	2,56	<b>3,62</b>			
O / Mg				3,79	5,20	7,94

Nous observons que les rapports avec les composés contenant du magnésium sont difficilement interprétables, peut-être dû à une hétérogénéité de la composition. Nous pouvons quand même dire que les rapports O / Mg évoluent bien dans le bon sens.

Par contre, avec le nickel certains rapports apparaissent tout-à-fait intéressants.

Les diagrammes de diffraction des rayons X nous ont montré que pour  $P' = 1/3$  nous avons un composé analogue à la rouille verte I sulfitée tandis que pour  $P' = 4/3$  nous avons un composé analogue à la rouille verte II sulfatée.

- Pour l'échantillon  $P' = 1/3$  avec  $\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  pour formule théorique :

Ni / S = **5,58** pour **6** prévu.

O / Ni = **2,78** pour **3,16** prévu.

- Pour l'échantillon  $P' = 4/3$  avec  $\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  pour formule théorique :

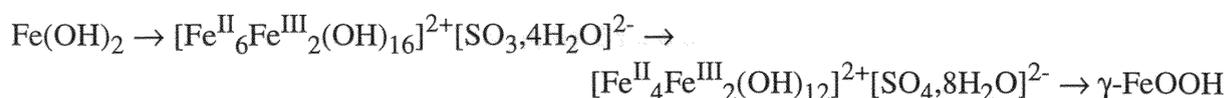
Ni / S = **3,97** pour **4** prévu.

O / Ni = **3,62** pour **4** prévu.

Bien entendu, il est difficile de certifier que la composition en surface reflète la composition globale, et les composés  $\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  semble en être un exemple; quoiqu'il en soit, cette composition de surface est pour les composés nickelés voisins de celle qui est attendue.

## V-4 : Conclusion.

Nous avons étudié l'influence du nickel (magnésium) sur la transformation :



Il a été mis en évidence que le nickel ne modifie pas ce mécanisme global, contrairement au magnésium. Ainsi :

- A la stœchiométrie  $P = P' = 1/3$  :

En présence de nickel ou de magnésium, se forme un composé analogue à la rouille verte I sulfitée. Nous avons cependant montré que les composés nickelés et magnésés contiennent des sulfates, provenant vraisemblablement de leur vieillissement à l'air.

- Au delà de la stœchiométrie  $P = P' = 2/3$  :

En présence de nickel : Formation d'un mélange d'analogues à la rouille verte I sulfitée et à la rouille verte II sulfatée.

En présence de magnésium : Formation d'un composé unique analogue à la rouille verte I sulfitée.

- Très au delà de la stœchiométrie  $P = P' = 4/3$  :

En présence de nickel : Formation d'un composé analogue à la rouille verte II sulfatée.

En présence de magnésium : Formation d'un mélange d'un composé analogue à la rouille verte I sulfitée et d'un oxyhydroxyde ferrique.

Cette différence de comportement sera expliquée grâce à l'étude du comportement de la rouille verte II sulfatée vis-à-vis du magnésium.

La présence inattendue de sulfate dans les composés nickelés et magnésés, due très certainement à la longue exposition à l'air de nos échantillons, pourrait s'expliquer par l'existence de composés mixtes  $\text{SO}_3^{2-}\text{-SO}_4^{2-}$  provenant d'une oxydation *in situ* du sulfite en

sulfate, où un oxygène de la couche d'hydroxyde est intégré à un ion sulfate, comme le montre la figure V-28.

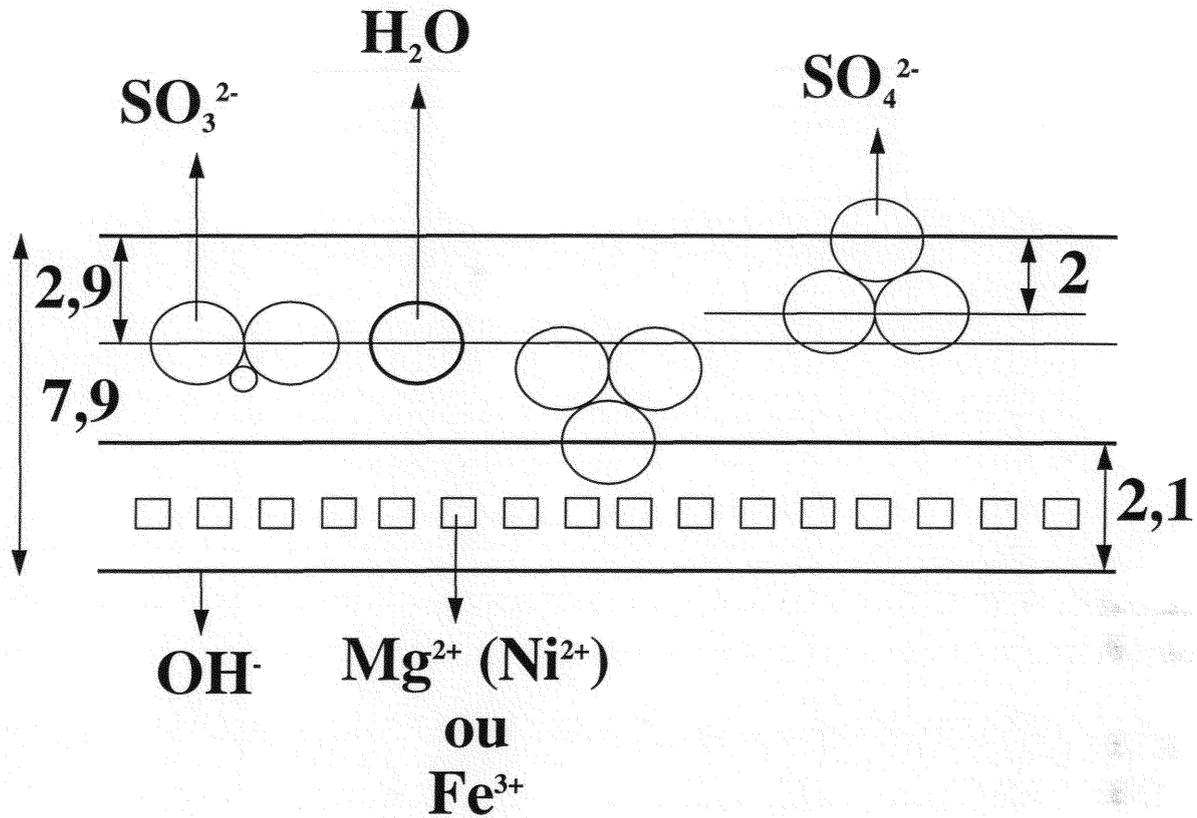


Figure V-27 : Transformation *in situ* des sulfites en sulfates dans les hydroxy-sels.



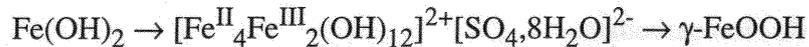
# CHAPITRE VI



## VI

### LA SUBSTITUTION DU FER PAR LE NICKEL OU LE MAGNESIUM DANS LA ROUILLE VERTE II SULFATEE

Nous procédons à la même étude que lors du chapitre précédent, en nous intéressant à l'influence du nickel (II) et du magnésium (II) sur la transformation :



qui a été étudiée au chapitre III.

Ceci nous permettra d'obtenir des produits analogues à la rouille verte II sulfatée mais contenant du nickel ou du magnésium, qui stabiliseront l'hydroxy-sulfate.

Cette étude est complémentaire de celle décrite au chapitre précédent. Comme nous l'avons vu, la rouille verte II sulfatée est indissociable de l'étude de l'évolution de la rouille verte I sulfatée au cours du temps.

Temps (h)	Fe (g)	Ni (g)	Mg (g)
0	0,000	0,000	0,000
1	0,005	0,005	0,005
2	0,010	0,010	0,010
3	0,015	0,015	0,015
4	0,020	0,020	0,020
5	0,025	0,025	0,025
6	0,030	0,030	0,030
7	0,035	0,035	0,035
8	0,040	0,040	0,040
9	0,045	0,045	0,045
10	0,050	0,050	0,050

A voir pour les valeurs correspondantes à  $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  heures.

de la rouille verte II sulfatée, nous avons étudié au chapitre VIII, sous divers aspects, l'évolution de la rouille verte I sulfatée au cours du temps. Cette étude est complémentaire de celle décrite au chapitre précédent. Comme nous l'avons vu, la rouille verte II sulfatée est indissociable de l'étude de l'évolution de la rouille verte I sulfatée au cours du temps.

## VI-1 : Introduction.

Un certain nombre d'auteurs<sup>1, 2</sup> ont étudié de façon détaillée l'insertion d'ions sulfate dans des composés semblables à la pyroaurite. Leurs travaux indiquent que des hydroxy-sulfates conservant la structure rhomboédrique de la pyroaurite peuvent être obtenus. C'est notamment le cas lorsque le cation divalent est  $Mg^{2+}$ . A titre d'illustration, les principaux pics du composé synthétisé par S. Miyata<sup>1</sup>,  $Mg^{II}_6Fe^{III}_2(OH)_{16}SO_4 \cdot nH_2O$  sont présentés dans le tableau suivant, indexés dans un système hexagonal permettant d'observer les extinctions spécifiques d'un réseau rhomboédrique ( $h - k + l \neq 3n$ ). Les distances interréticulaires sont légèrement supérieures à celles de la pyroaurite, car l'encombrement de l'ion sulfate est supérieur à celui de l'ion carbonate.

**Tableau VI-1 : Composé magnésium, aluminium, sulfate.**

$d_{Obs.}$ (en nm)	$I/I_0$	$d_{calc.}$ (en nm)	hkl
1,700	3	1,730	
0,864	100	0,866	003
0,4267	32	0,4329	006
0,2583	25	0,2590	102
0,2354	14	0,2349	105
0,2013	8	0,2038	108
0,1527	27	0,1527	110
0,1502	15	0,1503	113
0,1434	3	0,1437	116
0,1317	1	0,1315	202
0,1278	1	0,1280	205

Avec pour les raies calculées  $a = 0,305$  nm et  $c = 2,597$  nm.

Cependant, nous savons que la rouille verte II sulfatée possède une structure différente de celle de la pyroaurite, structure étudiée au chapitre VIII. nous devons donc en conclure qu'il existe pour les hydroxy-sulfates  $M^{(II)}-M^{(III)}$  deux variétés structurales, l'une de type

<sup>1</sup> S. Miyata and A. Okada, Clays and Clay Min., 25, (1977), pp 14-18.

<sup>2</sup> H.C.B. Hansen and R.M. Taylor, Clay Miner., 26, (1991), pp 311-327.

pyroaurite (RV1), l'autre de type RV2. La stabilité respective des deux variétés est probablement liée, entre autres, à la nature du cation divalent. Nous pouvons également penser que le mode de synthèse peut influencer sur l'obtention de l'une ou l'autre des variétés. Confirmer ou infirmer ces hypothèses sera bien entendu un de nos objectifs.

Les conditions expérimentales sont similaires à celle du chapitre précédent. La concentration en soude est égale à  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ , la température du bain thermostaté est égale à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et les sels à base de sulfate sont identiques. Nous avons aussi utilisé les rapports P, P' ainsi que R.

Mais comme nous désirions étudier uniquement l'influence des paramètres P et P', nous avons fixé R à la valeur  $R = R_c$  correspondant aux conditions stœchiométriques de la réaction de formation de la rouille verte II sulfatée, ici  $R_c = 0,6$ . Nous avons effectué différentes expériences pour différentes valeurs de P et P', en l'occurrence P où P' = 1/2 et 1. Le choix de 1/2 est motivé par le fait que le rapport  $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$  au sein de la rouille verte II sulfatée possède cette valeur.

	P = 1/2	P = 1	P' = 1/2	P' = 1
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				

## VI-2 : Présentation des résultats.

Les réactions d'oxydation se produisant à  $P = \text{Fe} / \text{Mg}$  ou  $P' = \text{Fe} / \text{Ni}$  aux valeurs 1/2 et 1 sont étudiées. Dans chaque cas, les évolutions du potentiel électrochimique au cours du temps sont enregistrées. Le produit final des différentes réactions est analysé par diverses méthodes d'investigations.

### VI-2-1 : Courbes $E_h(t)$ :

Les courbes expérimentales obtenues aux différents rapports  $P$  et  $P'$  sont présentées sur les figures qui suivent. Les valeurs de potentiel indiquées font référence à l'électrode standard à hydrogène. Sur les courbes de potentiel sont indiqués divers points particuliers.

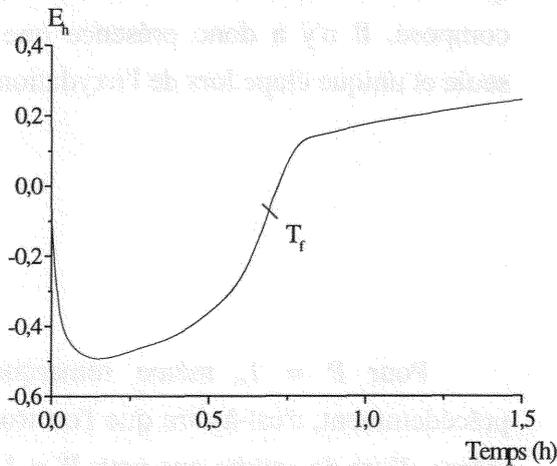
On peut tout d'abord faire une remarque sur l'ensemble des quatre courbes, car le potentiel évolue globalement de la même manière, c'est-à-dire que le potentiel électrochimique croît du domaine  $[- 0,6 \text{ V}; - 0,4 \text{ V}]$ , caractéristique des composés ferreux, vers le domaine  $[0,2 \text{ V}; 0,3 \text{ V}]$ , caractéristique des composés ferriques.

Nous complétons les résultats électrochimiques par la donnée des pH finals des diverses solutions.

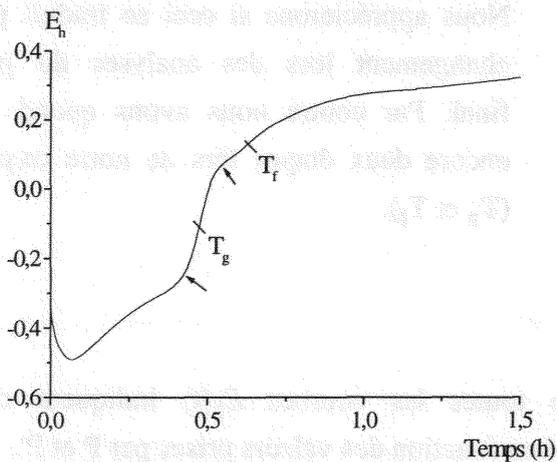
**Tableau VI-2 : pH final des solutions.**

P	pH	P'	pH
1/2	9,5	1/2	9,2
1	8,2	1	8
P = P' = $\infty$ (rouille verte)		pH = 4	

Figure VI-1 : Courbes de potentiel en présence de nickel.



(a) :  $P' = 1/2$ .

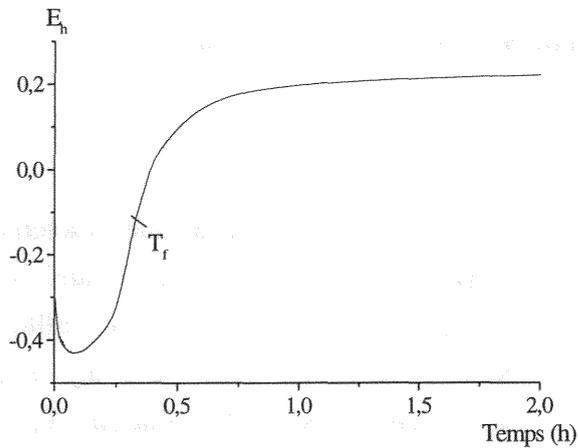


(b) :  $P' = 1$ .

Pour  $P' = 1/2$  on se situe exactement au rapport cations trivalents sur cations divalents présent au sein de la rouille verte. Nous remarquons donc qu'il n'y a qu'une seule étape lors de l'oxydation ( $T_f$ ). Cette étape correspond à l'oxydation de l'ensemble des ions ferreux en ions ferriques.

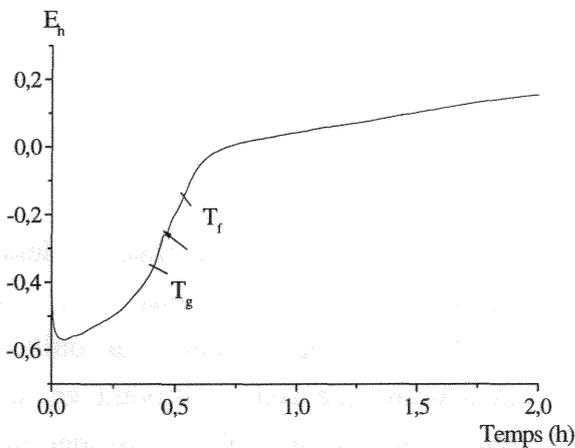
Pour  $P' = 1$  on se situe au dessus du rapport cations trivalents sur cations divalents présents au sein de la rouille verte, c'est-à-dire que l'on a introduit en solution plus de  $Fe^{2+}$  susceptible de s'oxyder en  $Fe^{3+}$ . Nous avons donc plusieurs étapes lors de l'oxydation ( $T_g$  et  $T_f$ ).

Figure VI-2 : Courbe de potentiel en présence de magnésium.



(a) :  $P = 1/2$ .

Pour  $P = 1/2$  on retrouve la même caractéristique que pour  $P' = 1/2$ , c'est-à-dire que l'on se situe à la stœchiométrie du composé. Il n'y a donc présence que d'une seule et unique étape lors de l'oxydation ( $T_f$ ).



(b) :  $P = 1$ .

Pour  $P = 1$ , même remarque que précédemment, c'est-à-dire que l'on trouve la même allure de courbe que pour  $P' = 1$ . Mais il faut remarquer que le saut indiqué par la flèche paraît plus marqué qu'avec le nickel. Nous apprécierons si ceci se traduit par un changement lors des analyses du produit final. Par contre nous avons quand même encore deux étapes lors de notre oxydation ( $T_g$  et  $T_f$ ).

Nous avons pu remarquer que toutes les courbes  $E_h(t)$  indiquent des cheminements différents lors des oxydations, ceci en fonction des valeurs prises par  $P$  et  $P'$ .

Pour  $P = P' = 1/2$ , la courbe  $E_h(t)$  de la réaction ne présente qu'une seule étape. Il n'y a donc qu'une seule transformation, oxydation de l'hydroxyde initial en produit final, quelqu'il soit.

Pour  $P = P' = 1$ , la courbe  $E_h(t)$  de la réaction semble présenter deux étapes distinctes, mais la durée de la seconde étape est extrêmement réduite.

Pour essayer de comprendre ces différents comportements en fonction des valeurs de  $P$  et  $P'$  nous allons analyser les produits finals obtenus. Mais avant d'entreprendre l'étude par diffraction des rayons X, il est intéressant de noter en premier lieu, comme pour les composés obtenus en milieu sulfite du chapitre précédent, que la couleur des produits obtenus évolue d'une couleur verte ( $P = P' = 1/2$ ) vers une couleur verte-brune ( $P' = 1$ ) ou nettement brune ( $P = 1$ ), c'est-à-dire de la couleur des rouilles vertes vers la couleur des oxyhydroxydes ferriques.

### VI-2-2 : Analyse par diffraction des rayons X des produits finals :

Comme pour les échantillons sulfités (chapitre V) nous avons opéré un vieillissement dans une étuve à une température de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant une durée de deux mois, pour augmenter la cristallinité.

Les Diagrammes obtenus sont présentés sur les figures qui suivent.

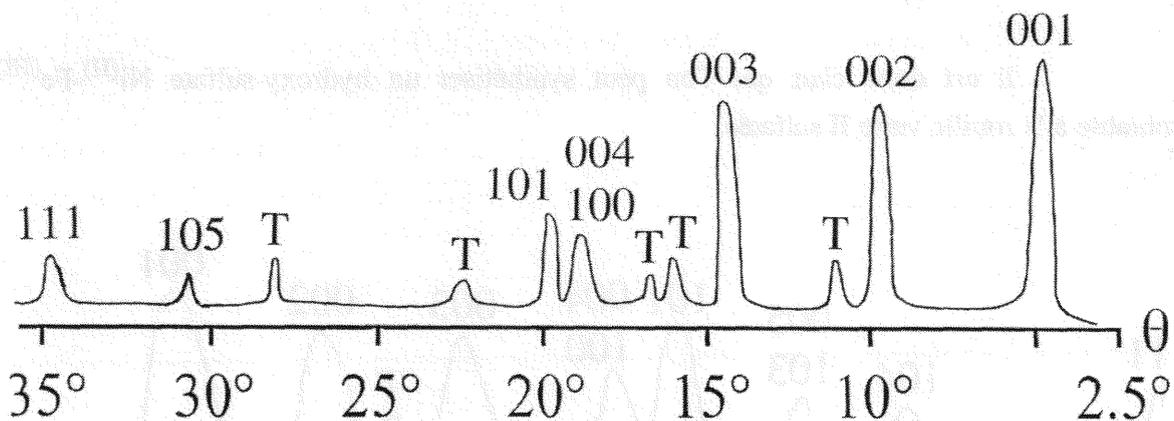


Figure VI-3 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P' = 1/2$ , (Ni).

Tableau VI-3 : Indexation des pics de diffraction du produit final P' = 1/2.

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM <sup>3, 4</sup>	$hkl^{(+)}$	$I/I_1$
1,086	1,090	001 RV2	100
0,542	0,548	002 RV2	80
0,466	0,466	111 Thén	25
0,362	0,365	003 RV2	80
0,318	0,318	131 Thén	20
0,307	0,307	040 Thén	15
0,277	0,275	004, 100 RV2	50
0,265	0,266	101 RV2	60
0,233	0,233	222 Thén	15
0,186	0,186	153 Thén	15
0,171	0,171	105 RV2	25
0,157	0,157	111 RV2	25

(+) : RV2 désigne la rouille verte II sulfatée et *Thén* la thénardite.  $hkl$  de RV2 selon Bernal et *coll.* (1959);  $a = 0,344$  nm et  $c = 1,09$  nm.

Il est donc clair que l'on peut synthétiser un hydroxy-sulfate  $Ni^{(II)}-Fe^{(III)}$  semblable à la rouille verte II sulfatée.

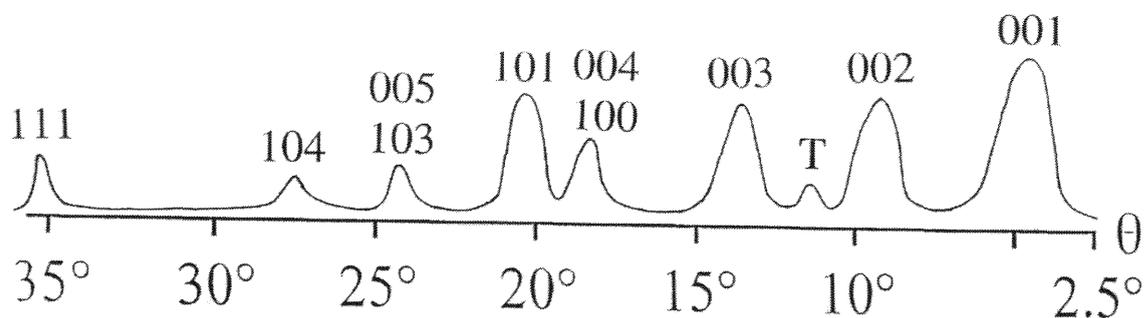


Figure VI-4 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour P = 1/2, (Mg).

<sup>3</sup> Fiche ASTM n° 5-0631 pour la thénardite.

<sup>4</sup> Fiche ASTM n° 13-92 pour la rouille verte II sulfatée.

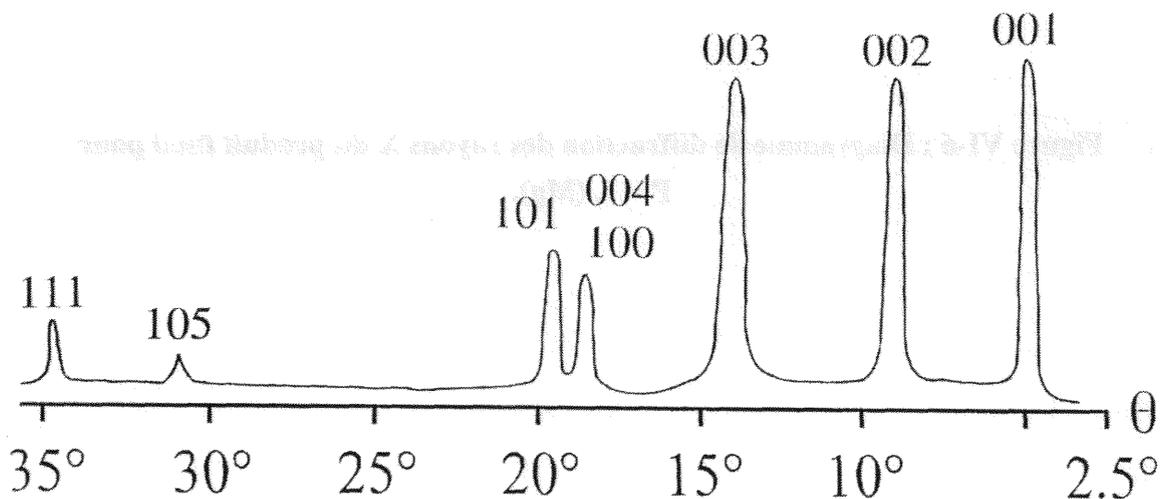
Tableau VI-4 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour  $P = 1/2$ .

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	$I/I_1$
1,104	1,090	001 RV2	100
0,557	0,548	002 RV2	80
0,466	0,466	111 Thén	10
0,369	0,365	003 RV2	70
0,277	0,275	004, 100 RV2	30
0,260	0,266	101 RV2	60
0,217	0,219	005, 103 RV2	20
0,194	0,194	104 RV2	10
0,154	0,157	111 RV2	20

Il est également possible de synthétiser un hydroxy-sulfate  $Mg^{(II)}-Fe^{(III)}$  semblable à la rouille verte II sulfatée. Mais il faut remarquer que ce composé est extrêmement mal cristallisé, les pics de diffraction présentant une largeur très importante.

Ce phénomène n'est pas rencontré dans le cas des hydroxy-sulfites  $Mg^{(II)}-Fe^{(III)}$  précédemment étudiés, ni dans celui des hydroxy-carbonates  $Mg^{(II)}-Fe^{(III)}$  (S.H. Drissi, Thèse, 1995). Il ne se présente pas non plus dans le cas des hydroxy-sulfates  $Ni^{(II)}-Fe^{(III)}$  et  $Fe^{(II)}-Fe^{(III)}$ . Il s'agit donc bien d'un comportement spécifique à l'hydroxy-sulfate  $Mg^{(II)}-Fe^{(III)}$ .

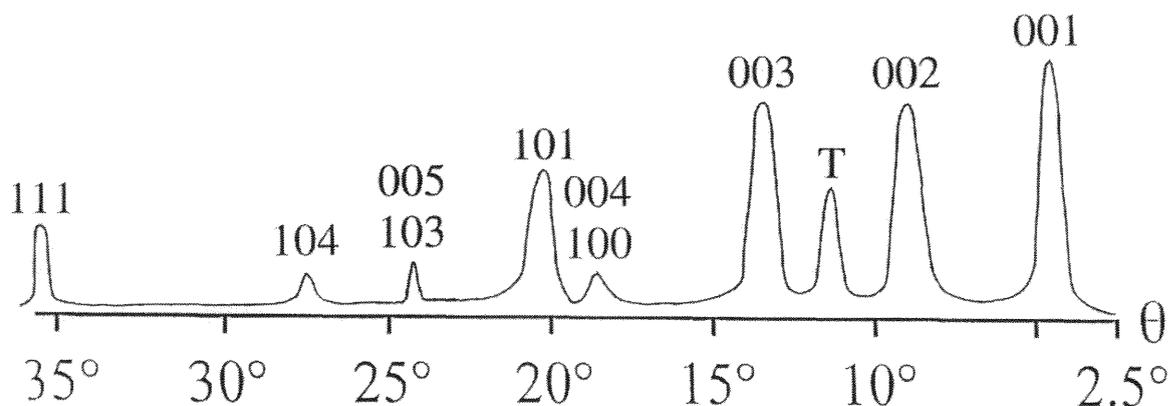
Sachant qu'un autre type de structure a été observé pour ce composé, comme évoqué précédemment, nous pouvons supposer que la structure de type rouille verte II sulfatée n'est pas aussi favorable au composé du magnésium qu'elle peut l'être aux composés du fer ou du nickel.

Figure VI-5 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour  $P' = 1$ , (Ni).

**Tableau VI-5 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour P' = 1.**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	I/I <sub>1</sub>
1,109	1,090	001 RV2	100
0,554	0,548	002 RV2	90
0,370	0,365	003 RV2	90
0,279	0,275	004, 100 RV2	40
0,268	0,266	101 RV2	50
0,171	0,171	105 RV2	25
0,157	0,157	111 RV2	20

Avec ce diagramme nous voyons que, bien qu'étant au-dessus de la stœchiométrie de la rouille verte II, nous ne voyons sur le diagramme que les pics de diffraction d'un hydroxy-sulfate. Etant donné les résultats du chapitre précédent, nous devons nous attendre cependant à la présence d'oxyhydroxydes ferriques mal cristallisés.



**Figure VI-6 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit final pour P = 1, (Mg).**

**Tableau VI-6 : Indexation des pics de diffraction du produit final pour P = 1.**

$d_{hkl}$ (en nm)	$d_{hkl}$ (en nm) ASTM	hkl	$I/I_1$
1,080	1,090	001 RV2	100
0,548	0,548	002 RV2	80
0,466	0,466	111 Thén	30
0,369	0,365	003 RV2	80
0,277	0,275	004, 100 RV2	10
0,259	0,266	101 RV2	60
0,217	0,219	005, 103 RV2	10
0,194	0,194	104 RV2	10
0,154	0,157	111 RV2	30

Le résultat est similaire au cas du nickel : seules apparaissent les pics d'un hydroxy-sulfate. Notons que ce composé est mieux cristallisé que celui obtenu à  $P = 1/2$ .

Si l'on admet que la présence de  $Mg^{(II)}$  n'est pas favorable à l'obtention d'une structure de type rouille verte II, conférant plutôt une stabilité supérieure à une structure différente, ce dernier résultat s'explique : en augmentant la proportion en fer, on augmente l'affinité du composé pour la structure de type rouille verte II sulfatée.

### VI-2-3 : Analyse par spectrométrie Mössbauer à 15 K :

Comme lors du chapitre précédent nous allons nous placer à basse température afin de pouvoir lever les différentes dégénérescences pouvant exister, ceci dans le but de voir si nos produits finals sont des mélanges de phases. Il convient donc d'élargir notre domaine de vitesse à  $[- 12,5 \text{ mm s}^{-1}; + 12,5 \text{ mm s}^{-1}]$ .

Dans un premier temps nous montrons les spectres obtenus pour  $P' = 1/2$  et  $P = 1/2$ , qui doivent caractériser la stœchiométrie de formation du composé de type rouille verte II.

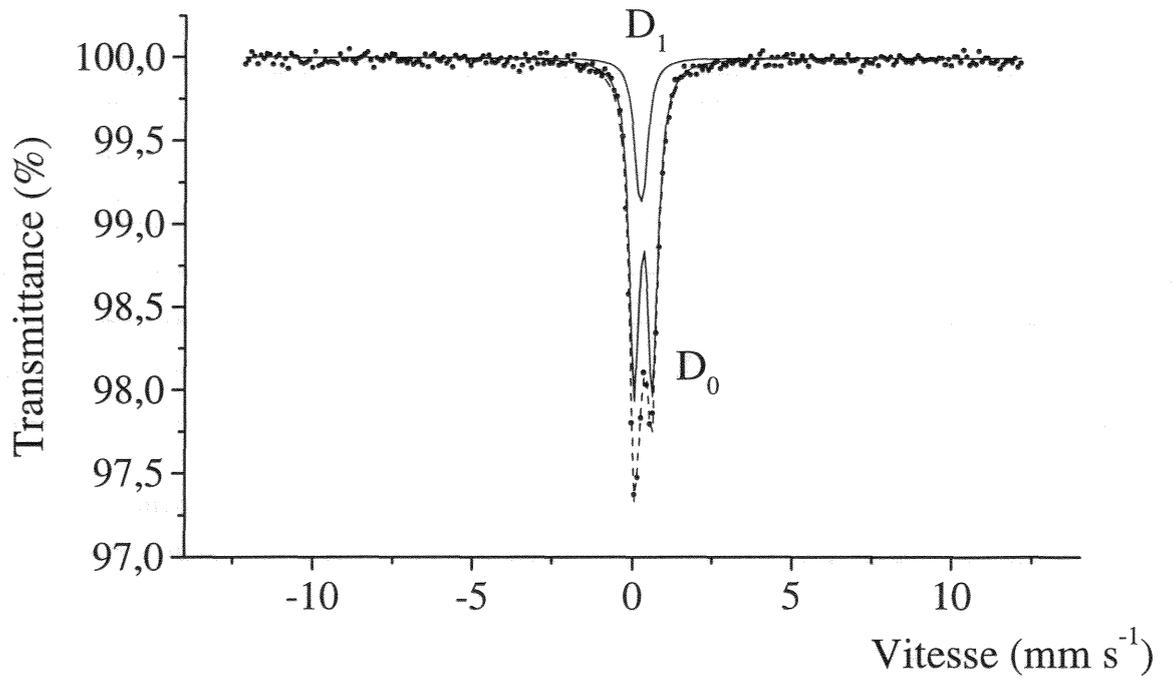
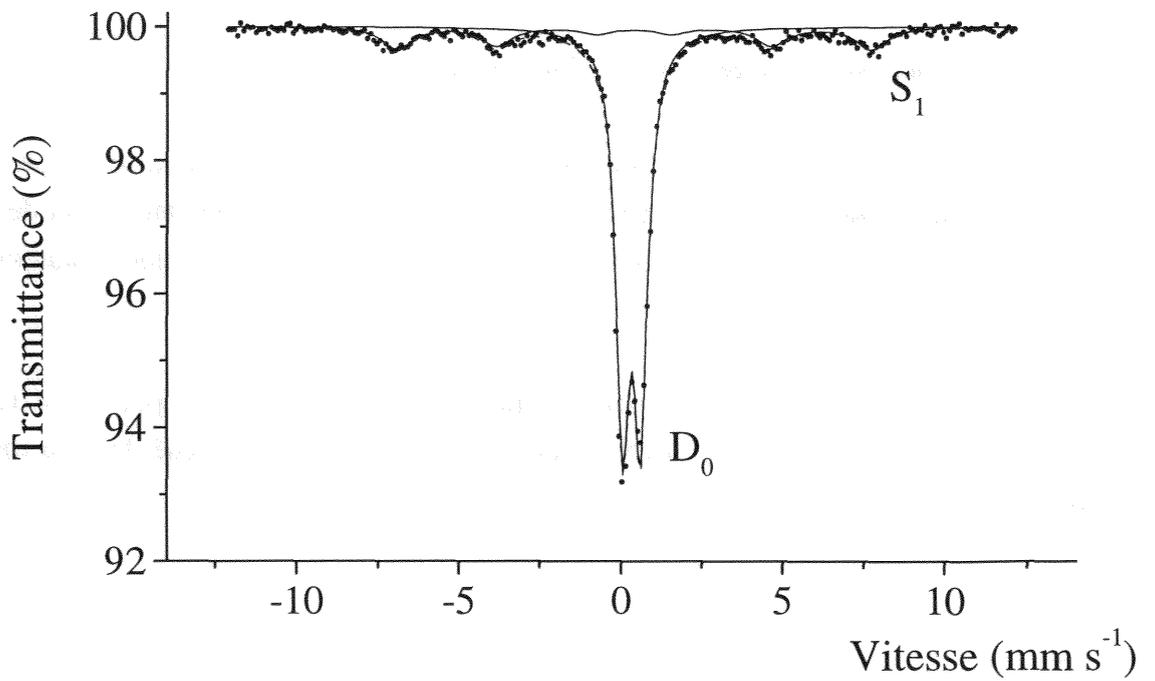
Figure VI-7 : Spectres Mössbauer à 15 K du produit final pour  $P' = P = 1/2$ .(a) :  $P' = 1/2$ , (Ni).(b) :  $P = 1/2$ , (Mg).

Tableau VI-7 : Paramètres hyperfins à 15 K du produit final pour  $P' = P = 1/2$ .

Site du fer	Paramètres (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$P' = 1/2$	$P = 1/2$
$D_0$	$\delta^{(+)}$	0,47	0,48
	$\Delta E_O$	0,56	0,55
	$W$	0,37	0,51
	%	78,3	77
$D_1$	$\delta^{(+)}$	0,38	
	$\Delta E_O$	0,17	
	$W$	0,37	
	%	21,7	
$S_1$	$\delta^{(+)}$		0,49
	$H$ (en kOe)		455
	$\Delta E_O$		0
	$W$		1,18
	%		23

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

La première remarque qui vient à l'esprit en observant ces deux spectres, est que le composé final contenant du magnésium ne se comporte pas de la même façon que le composé final contenant du nickel. Pourtant on se situe à la stœchiométrie de formation du composé de type rouille verte II.

Nous voyons que le composé avec du nickel est constitué d'une seule phase, car on retrouve les deux doublets quadrupolaires du composé de type rouille verte II. Le composé avec du magnésium est quant à lui constitué de deux phases. La première, caractérisée par le doublet quadrupolaire  $D_0$ , très proche de celui présent dans le composé avec du nickel, provient du composé de type rouille verte II. La seconde phase, caractérisée par le sextuplet  $S_1$ , est un oxyhydroxyde ferrique.

Si l'on admet que la totalité du magnésium est dans le composé de type hydroxy-sulfate, et que les facteurs Mössbauer sont les mêmes pour l'oxyhydroxyde ferrique et l'hydroxy-sulfate, on peut alors calculer le rapport  $\text{Mg}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  propre à l'hydroxy-sulfate.

Pour 10 Fe au total, et donc 20 Mg (car  $P = 1/2$ ), nous avons 2,3 Fe dans l'oxyhydroxyde ferrique et 7,7 Fe dans l'hydroxy-sulfate, d'où :

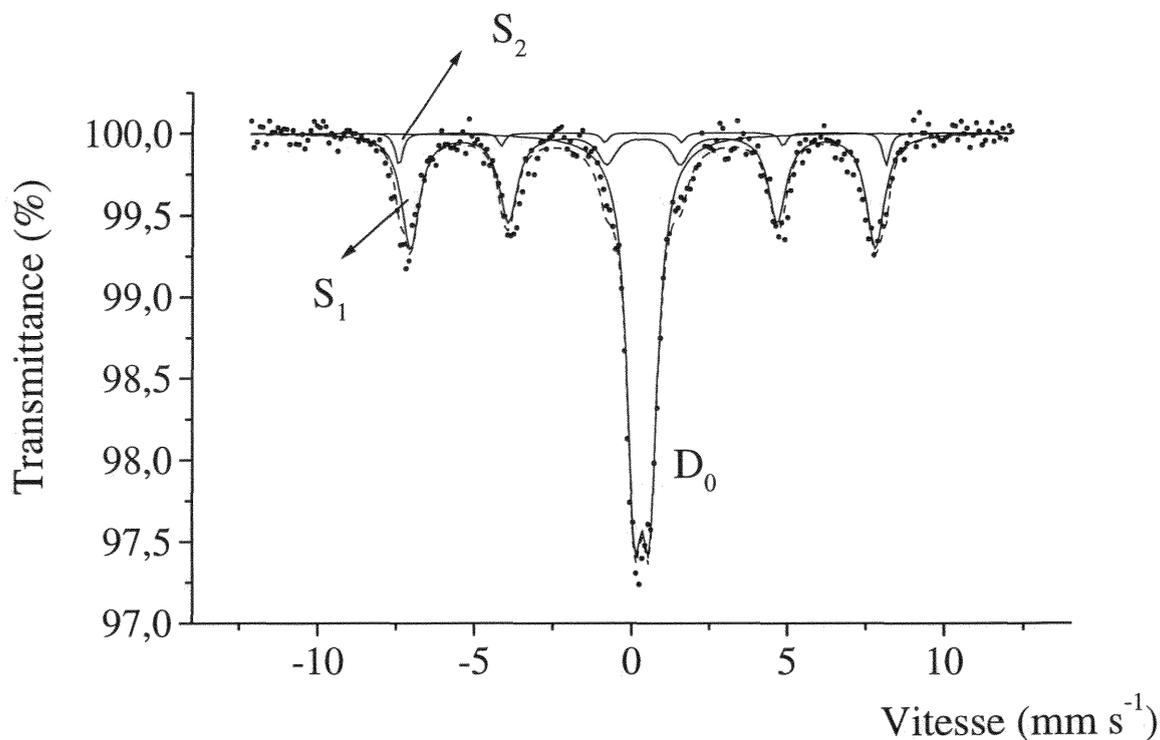
$$\text{Mg}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}} = 20 / 7,7 \approx 2,6$$

Le rapport  $\text{Mg}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  de l'hydroxy-sulfate tend donc à se rapprocher d'un rapport 3/1, comme observé dans l'hydroxy-carbonate (c'est-à-dire la pyroaurite) et dans l'hydroxy-sulfite. Ceci expliquerait alors les résultats obtenus lors du chapitre V.

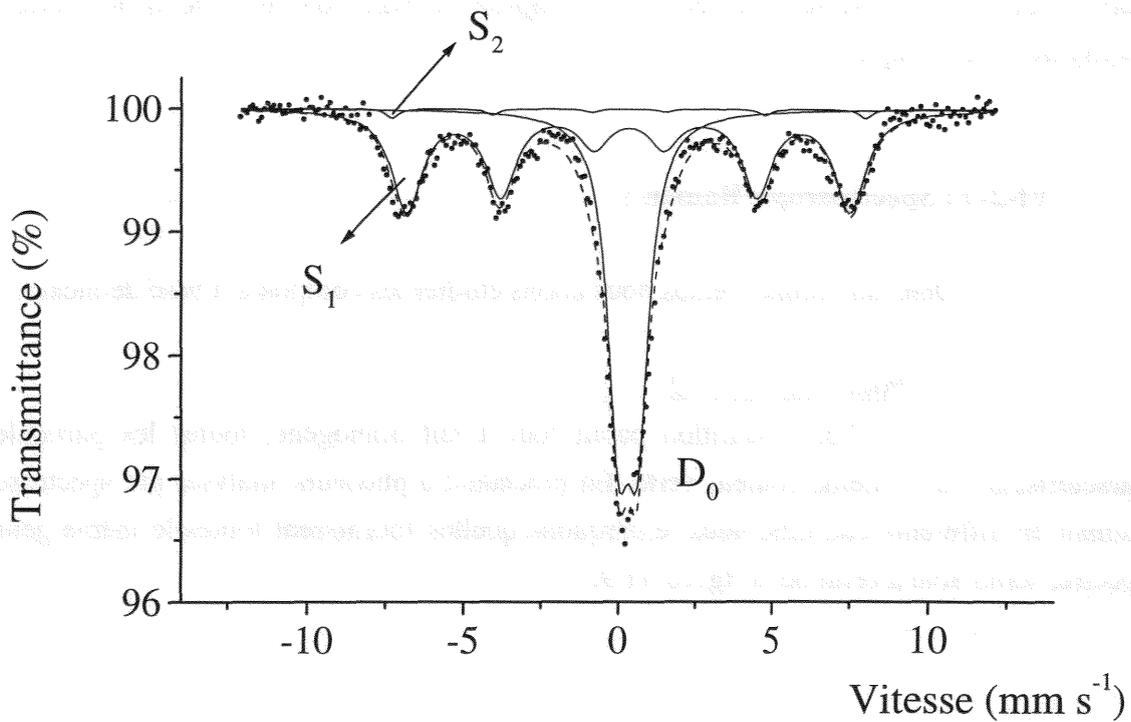
En milieu sulfite il est normal qu'on ne passe pas par un composé de type rouille verte II lors de l'oxydation de l'hydroxyde mixte  $\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  mais directement à un composé ferrique. En effet dans ce cas, les deux composés intermédiaires ont le même rapport cations trivalents sur cations divalents de 1/3, et donc l'un ne peut s'oxyder en l'autre de manière spontanée.

Nous allons pouvoir examiner ce qui se passe pour les rapports P et P' supérieurs.

Figure VI-8 : Spectres Mössbauer à 15 K du produit final pour  $P' = P = 1$ .



(a) :  $P' = 1$ , (Ni).



(b) :  $P = 1$ , (Mg).

Tableau VI-8 : Paramètres hyperfins à 15 K du produit final pour  $P' = P = 1$ .

Site du fer	Paramètres (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$P' = 1$	$P = 1$
$D_0$	$\delta^{(+)}$	0,48	0,47
	$\Delta E_0$	0,48	0,61
	$W$	0,60	0,84
	%	52,8	47
$S_1$	$\delta^{(+)}$	0,47	0,45
	$H$ (en koe)	460	445
	$\Delta E_0$	0	0
	$W$	0,68	1,19
	%	43,1	51,1
$S_2$	$\delta^{(+)}$	0,46	0,45
	$H$ (en koe)	482	445
	$\Delta E_0$	0	0
	$W$	0,37	0,49
	%	4,1	1,9

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Cette fois, nous sommes au-dessus de la stœchiométrie, et les produits finals sont biphasés. Une phase correspond au composé de type rouille verte II et l'autre à un oxyhydroxyde ferrique.

#### VI-2-4 : Spectroscopie Raman :

Dans un premier temps nous allons étudier les composés à base de nickel.

a) : Pour G'II : P' = 1/2 :

Cet échantillon paraît tout à fait homogène, toutes les particules se caractérisant par la même couleur verte. En procédant à plusieurs analyses par spectroscopie Raman en différents endroits, nous remarquons qu'elles fournissent toutes le même genre de spectre, semblable à celui de la figure VI-9.

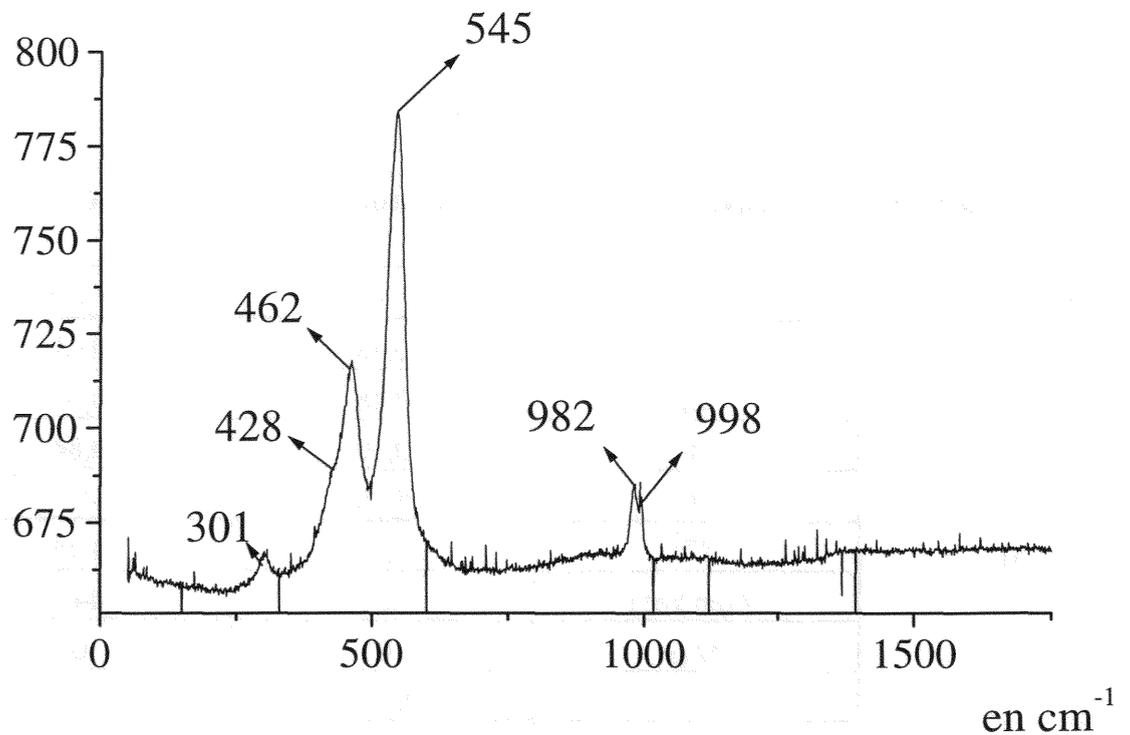


Figure VI-9 : Spectre Raman du produit final pour P' = 1/2.

Ce spectre est tout à fait conforme à un spectre d'hydroxy-sel avec les deux pics correspondant aux environnements des cations divalents et des cations trivalents. Le

pic correspondant aux ions ferriques se trouve cependant à une longueur d'onde de  $545 \text{ cm}^{-1}$  légèrement supérieure à celle que l'on trouve habituellement pour les hydroxy-sels.

Sur ce spectre, en plus des deux pics de l'hydroxy-sel, on distingue d'autres pics. Les premiers étant ceux à  $301$  et  $428 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent comme dans le milieu sulfaté à des traces de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Les autres pics sont observés à  $982$  et  $998 \text{ cm}^{-1}$  et correspondent aux ions sulfate.

La vibration est de type  $\text{C}_{3v}$  et non  $\text{T}_d$  comme elle devrait l'être, c'est-à-dire que la vibration est de type triangulaire au lieu de tétraédrique. Ceci s'explique en considérant que la "tête" du tétraèdre du sulfate n'est plus libre, c'est-à-dire qu'un oxygène du sulfate établit des liaisons privilégiées, probablement avec les  $\text{OH}^-$  de la couche d'hydroxyde adjacente.

Passons à l'examen du composé final obtenu lorsque nous nous situons au delà de la stœchiométrie.

b) : Pour  $G'III : P' = 1$  :

Le produit présente deux sortes de particules, certaines ayant une teinte assez proche du vert et d'autres ayant une teinte plus proche du rouge. Cet état de fait est confirmé par la présence de deux types de spectres Raman.

Le premier, celui présenté à la figure VI-10, est celui d'un hydroxy-sel, facilement reconnaissable à la présence des deux mêmes pics que ceux présentés précédemment à  $462$  et  $545 \text{ cm}^{-1}$ . Celui-ci comportant toujours à  $998 \text{ cm}^{-1}$  le pic provenant des ions sulfate.

Le second, présenté à la figure VI-11, est quant à lui plus délicat à interpréter car obtenu avec un fort bruit de fond. Cependant, il semble rester un environnement ferrique à  $545 \text{ cm}^{-1}$ . On peut distinguer un léger pic à  $290 \text{ cm}^{-1}$  attribuable à un oxyhydroxyde ferrique. Un autre pic est présent à  $671 \text{ cm}^{-1}$  attribuable quant à lui à de la magnétite, cette magnétite provenant de la transformation de l'oxyhydroxyde ferrique sous l'influence du laser.

Ces deux spectres sont présentés ci-après.

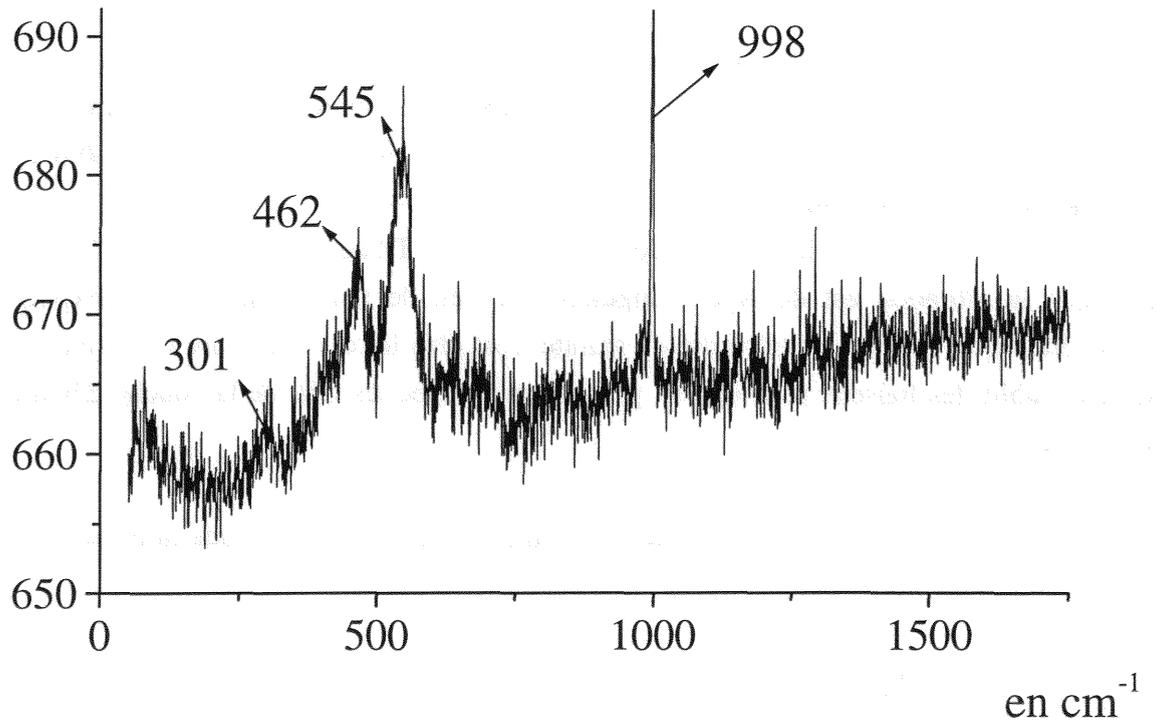


Figure VI-10 : Spectre Raman du produit final pour  $P' = 1$ .

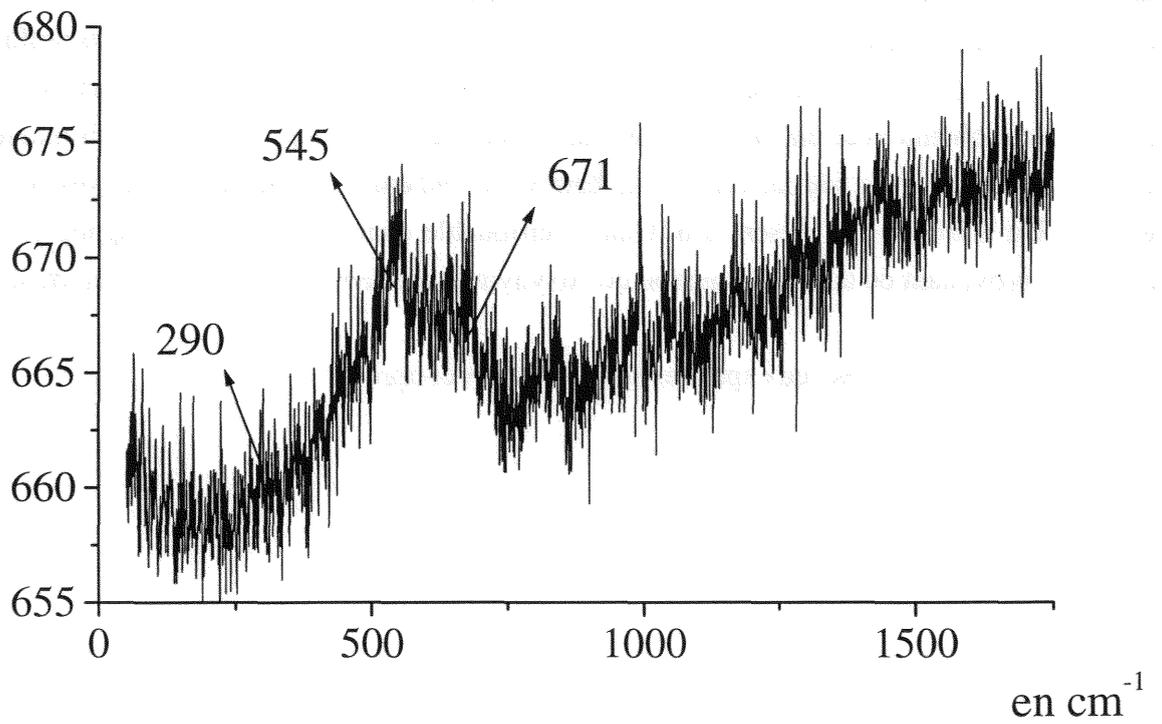
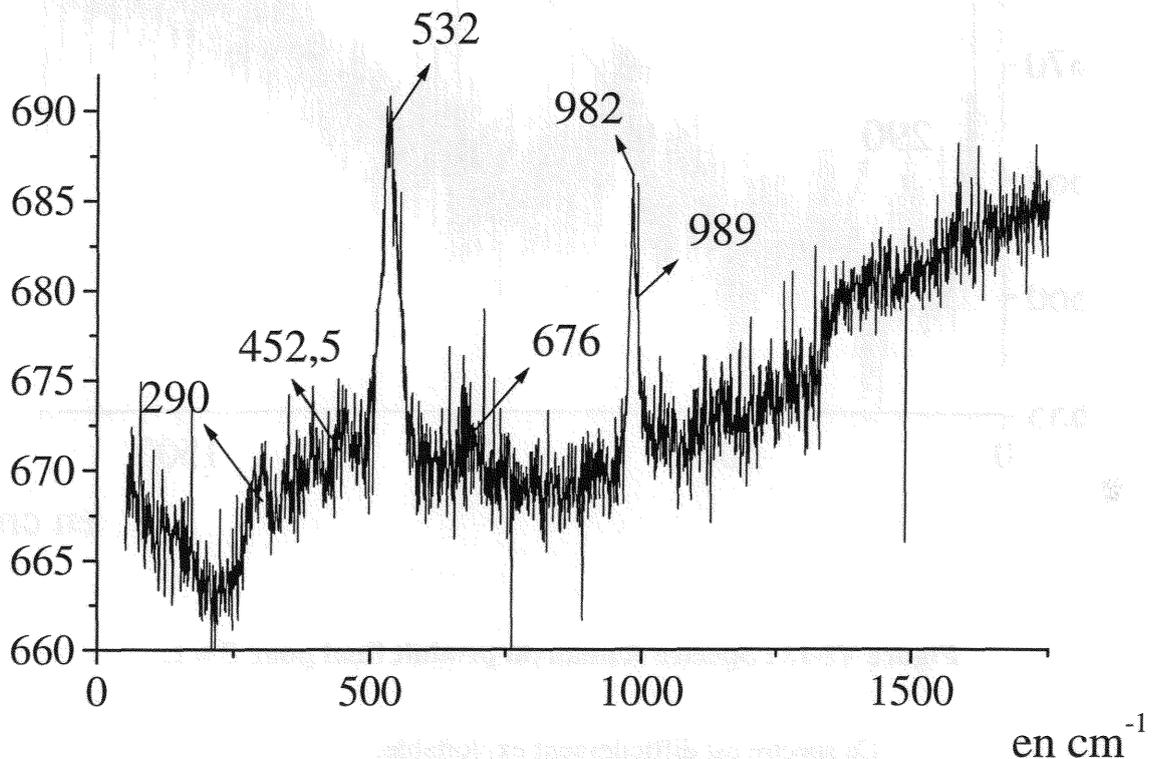


Figure VI-11 : Spectre Raman du produit final pour  $P' = 1$ .

Nous allons poursuivre l'étude par les composés stabilisés à base de magnésium.

c) : Pour GII : P = 1/2 :

Cet échantillon paraît au microscope quelque peu hétérogène, mais chaque analyse Raman effectuée à différents endroits paraît assez semblable au spectre présenté sur la figure VI-12.



**Figure VI-12 : Spectre Raman du produit final pour P = 1/2.**

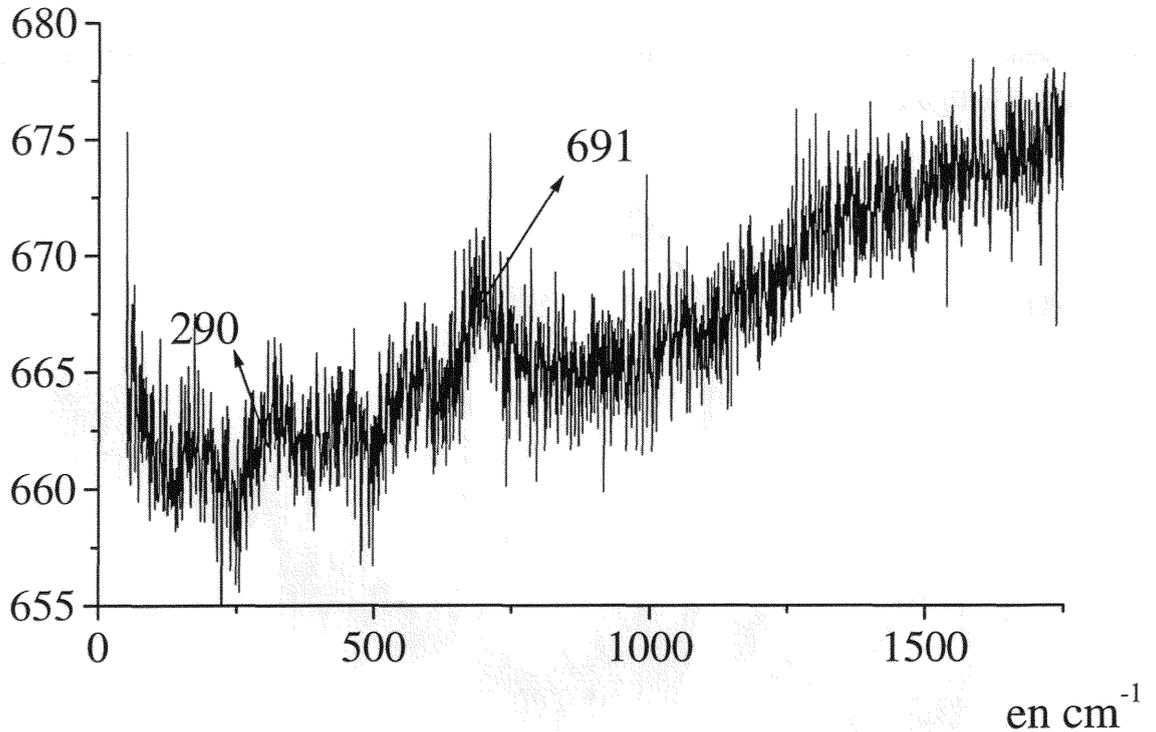
Ce spectre montre le même genre de réponse du composé de type rouille verte, que lors de l'étude du milieu sulfité, avec un pic intense à  $532 \text{ cm}^{-1}$  et un pic faible à  $452,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci confirme le comportement insolite de la vibration du cation magnésium en présence de l'anion sulfate. Ce sulfate est reconnaissable par les pics à  $982$  et  $989 \text{ cm}^{-1}$ .

Il apparaît aussi sur ce spectre la présence d'un oxyhydroxyde ferrique à  $290 \text{ cm}^{-1}$  et le composé l'accompagnant par l'action du laser à  $676 \text{ cm}^{-1}$ , probablement la magnétite.

Ce spectre est très important car il confirme le fait que l'on a dépassé la stœchiométrie de formation du composé stable à base de magnésium, comme l'indique la présence de l'oxyhydroxyde ferrique.

d) : GIII : P = 1 :

Ici, au microscope, il est difficile de juger de la présence d'une ou de deux phases. Un seul spectre Raman de mauvaise qualité, a pu être obtenu.



**Figure VI-13 : Spectre Raman du produit final pour P = 1.**

Ce spectre est difficilement exploitable.

#### **VI-2-5 : Analyse de la composition du solide par torche à plasma :**

La composition de cette seconde série de minéralisation est : un blanc, un échantillon de type rouille verte II avec du nickel à  $P' = 1/2$  et des échantillons de type rouille verte II avec du magnésium à  $P = 1/2$  et 1.

Les éléments totaux dosés sont Fe, S, Ni et Mg. Comme lors du chapitre précédent nous opérons des dilutions au  $1/50^{\text{ème}}$  ou au  $1/100^{\text{ème}}$  lorsque cela est nécessaire, sans oublier la réacidification pour un travail à pourcentage en acide constant et égal à celui de la gamme étalon.

Les résultats sont présentés dans le tableau VI-9 qui suit où les concentrations sont données en  $\mu\text{mol l}^{-1}$ . Ceux concernant le blanc figurent dans le chapitre V.

**Tableau VI-9 : Résultats du dosage de la minéralisation.**

Eléments dosés	Fe	S	Ni	Mg
P' = 1/2	141,5	77	304	14
P = 1/2	156 ± 4	57,5 ± 2	0	325,5 ± 10
P = 1	255 ± 5	47,5 ± 2,5	0	267,5 ± 12
$\lambda$ (en nm)	238,204	180,731	221,647	280,270

On calcule comme précédemment (chapitre V).

- Concentration en soufre résiduelle =  $4,5 \mu\text{mol l}^{-1}$ .
- Concentration en magnésium résiduelle =  $15 \mu\text{mol l}^{-1}$ . (Nous pouvons remarquer que l'on retrouve cette valeur pour l'échantillon nickelé).

a) : Pour Ni, P' = 1/2, de formule théorique  $\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  :

$$\text{Ni} / \text{Fe} = 304 / 141,5 = \mathbf{2,14} \text{ pour } 1 / \text{P}' = \mathbf{2} \text{ introduit au départ.}$$

$$\text{Ni} / \text{S} = 304 / (77 - 4,5) = \mathbf{4,19} \text{ pour } \mathbf{4} \text{ prévu.}$$

$$\text{Fe} / \text{S} = 141,5 / 72,5 = \mathbf{1,95} \text{ pour } \mathbf{2} \text{ prévu.}$$

$$(\text{Ni} + \text{Fe}) / \text{S} = (304 + 141,5) / 72,5 = \mathbf{6,14} \text{ pour } \mathbf{6} \text{ prévu.}$$

Pour cet échantillon on retrouve bien la composition attendue, dérivée de celle de  $\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$ .

b) : Pour Mg, P = 1/2 :

$$\text{Mg} / \text{Fe} = (325,5 - 15) / 156 = \mathbf{1,99} \text{ pour } 1 / \text{P} = \mathbf{2} \text{ introduit au départ.}$$

$\text{Mg} / \text{S} = 310,5 / (57,5 - 4,5) = \mathbf{5,86}$ , ici on ne retrouve pas un rapport de 4 comme précédemment, ce qui corrobore les spectres Mössbauer à 15 K, qui suggérait un rapport de cations trivalents sur cations divalents plus proche de 3 que de 2.

Pour les autres rapports, on a :

$$\text{Fe} / \text{S} = 156 / 53 = \mathbf{2,94}.$$

Notons ici, comme l'a démontré la spectrométrie Mössbauer à 15 K, qu'une partie du fer, 23 %, est comprise dans un oxyhydroxyde ferrique. Si l'on ôte cette contribution on en déduit le rapport Fe / S propre à l'hydroxy-sel :

$$\text{Fe} / \text{S} = (156 - 23 \%) / 53 = \mathbf{2,26} \text{ pour } \text{Fe}^{3+} / \text{SO}_4^{2-} = \mathbf{2} \text{ prévu.}$$

$$\text{On en déduit alors } (\text{Mg} + \text{Fe}) / \text{S} = (310,5 + 120) / 53 = \mathbf{8,12}.$$

Tous ces rapports confirment ce que nous avons déjà prédit pour l'hydroxy-sulfate à base de magnésium avec les spectres Mössbauer à 15 K : nous n'avons plus un rapport de cations trivalents sur cations divalents de 1/2 mais de 1/3, ce qui donne la formule chimique :



Conforme aux différents rapports mesurés ci-dessus.

c) : Pour Mg, P = 1 :

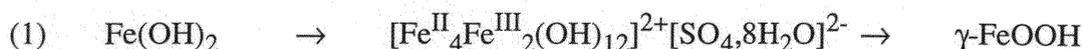
Ici les spectres Mössbauer montre la forte présence d'un composé ferrique donc les seuls rapports intéressant sont les suivant.

$$\text{Mg} / \text{Fe} = (267,5 - 15) / 255 = \mathbf{0,99} \text{ pour } 1 / \text{P} = \mathbf{1} \text{ introduit au départ.}$$

$\text{Mg} / \text{S} = 252,5 / (47,5 - 4,5) = \mathbf{5,87}$  pour 6 prévu, selon la composition donnée ci-dessus.

### VI-3 : Conclusion.

Nous avons étudié l'influence du nickel (magnésium) sur la transformation :



En remplaçant partiellement, comme nous l'avons fait avec la rouille verte I sulfitée, le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4$  de départ, soit par du sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4$ , soit par du sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$ , nous provoquons aussi un arrêt prématuré de la transformation (1). C'est-à-dire qu'en raison de la stabilité du degré d'oxydation du nickel (magnésium), la réaction est interrompue quand tous les ions ferreux sont oxydés. Nous avons pu obtenir un composé  $\text{Ni}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}} (\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}})$  de type rouille verte II qui ne s'oxyde pas à l'air.

Nous avons montré que ces composés sont isostructuraux, mais cela ne signifie pas qu'ils ont tous la même composition chimique. Ainsi, pour les composés nickелеux et les composés ferreux, la formule chimique s'écrit comme :  $[\text{M}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{SO}_4,n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ , avec  $\text{M} = \text{Ni}$  ou  $\text{Fe}$ . Le rapport  $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{M}^{\text{II}}$  de ces composés vaut alors 1/2 et est différent du rapport  $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Mg}^{\text{II}} = 1/3$  du composé magnésé de formule chimique  $[\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{SO}_4,n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . Comme l'anion inséré, le cation divalent peut donc avoir une influence non négligeable sur les propriétés du composé

Enfin, signalons que bien qu'il existe une variété d'hydroxy-sulfate  $\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  cristallographiquement similaire à la pyroaurite<sup>1, 2</sup>, nous avons néanmoins pu synthétiser un composé de type rouille verte II. Il est néanmoins très mal cristallisé, ce qui semble indiquer que la variété de structure pyroaurite est plus simple à former que la variété de type rouille verte II.



# CHAPITRE VII



## VII

# SYNTHESE ET CARACTERISATION DE ROUILLES VERTES INTERCALLANT DES ANIONS COMPORTANT DES ELEMENTS DE LA FAMILLE DU SOUFRE

L'étude cristallographique de la structure de la rouille verte I sulfitée n'est pas abordée ici directement puisqu'elle découle directement de celles de la pyroaurite et des autres rouilles vertes I, qui ont fait l'objet d'études plus détaillées<sup>1, 2</sup>. Par contre l'étude de la structure de la rouille verte II sulfatée, à ce jour non connue, semblait constituer une suite logique de nos travaux.

Jusqu'à présent, une seule rouille verte de type II était répertoriée, la rouille verte II sulfatée. Avant de nous engager dans l'étude de la structure de la rouille verte II sulfatée, nous avons voulu voir si il était possible de synthétiser d'autres rouilles vertes II. En sachant que les anions de type "plan" forment des rouilles vertes I et que la seule rouille verte II connue était obtenue grâce à un anion tétraédrique, plus volumineux; nous avons d'abord essayé de synthétiser des rouilles vertes à base d'anions tridimensionnels plus gros que le sulfate comme les dithionites ( $S_2O_4^{2-}$ ), les métabisulfites ( $S_2O_5^{2-}$ ), les dithionates ( $S_2O_6^{2-}$ ) et même les persulfates ( $S_2O_8^{2-}$ ); tous ces essais se soldèrent par un échec.

Il fallait s'orienter vers des anions tétraédriques et de charge équivalente à celle des sulfates, typiquement les ions séléniate et les thiosulfate. Le choix exclusif de ces deux espèces étant aussi motivé par d'autres propriétés de ces deux anions. Ces propriétés ainsi que les études préliminaires sont présentées dans les paragraphes suivants.

<sup>1</sup> P.P. Stampfl, Corr. Sci., 9, (1969), pp 1185-1187.

<sup>2</sup> Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.M.R. Génin, The corrosion of iron in chloride-containing aqueous media and the role of green rust compound, Corrosion science, soumise novembre (97).

## VII-1 : Etude du milieu aqueux contenant des ions sélénite et séléniate.

### VII-1-1 : Introduction :

L'étude du milieu sélénite-séléniate a deux origines différentes.

Tout d'abord après l'étude très fructueuse du milieu sulfite-sulfate, nous étions désireux de trouver une autre espèce pouvant entraîner les mêmes transformations, à savoir une oxydation de l'hydroxyde ferreux comportant deux étapes intermédiaires et impliquant la formation d'une rouille verte I et d'une rouille verte II. Le choix des ions sélénite et séléniate fut sans équivoque, car ils sont isomorphes<sup>3</sup> à leurs homologues soufrés et font partie de la même famille chimique, l'élément sélénium appartenant comme le soufre à la colonne VI-A de la classification périodique. L'avantage supplémentaire de l'élément sélénium est qu'il possède un numéro atomique plus importante que l'élément soufre, propriété qui peut s'avérer un atout important lors d'une étude structurale basée sur des diagrammes de diffraction des rayons X.

En outre, les ions séléniate posent un problème environnemental important. Espèce dissoute, par conséquent mobile,  $\text{SeO}_4^{2-}$  est véhiculé sans contrôle par les eaux naturelles. Sa réduction en sélénium (0) permet l'obtention d'un solide, et par conséquent l'immobilisation de l'élément polluant. Or les minéraux contenant du fer (II), parmi lesquels les rouilles vertes sont particulièrement réactives, sont susceptibles de réduire les anions séléniate. La démonstration en a été récemment faite, puisqu'on a démontré qu'une rouille verte II sulfatée peut effectivement réduire les séléniates en sélénium (0)<sup>4</sup>. Cette étude est d'ailleurs pas sans rappeler le caractère réducteur de la rouille verte II sulfatée déjà avancé lors de l'étude de la dénitrification des sols, c'est-à-dire la réduction des nitrates en ammonium<sup>5, 6</sup>.

<sup>3</sup> Pellini, Gazz. chim. ital. 40, (1910), pp 37-42.

<sup>4</sup> S.C.B. Myneni, T.K. Tokunaga, G.E. Brown Jr., Science, vol. 278, (1997), pp 1106-1109.

<sup>5</sup> H.C.B. Hansen, C.B. Koch, H. Nancke-Krogh, O.K. Borggaard, J. Sorenson, Environ. Sci. Technol., 30, (1996), p 2053.

<sup>6</sup> C.J. Ottley, W. Davison, W. Edmunds, Geochim. Cosmochim. Acta, 61, (1997), p 1819.

## VII-1-2 : Déroulement des expériences :

Nous utilisons la méthodologie décrite précédemment, en précipitant l'hydroxyde ferreux à l'aide de soude et de sel ferreux. Comme il n'existe pas dans le commerce de sels ferreux incorporant des ions sélénite ou séléniate, nous utiliserons le chlorure ou le sulfate ferreux, en fonction de la rouille verte attendue.

Ainsi les ions sélénite et sulfite ayant la même forme, une éventuelle rouille verte sélénitée serait de type I. Aussi faut-il utiliser la mélanterite  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , les anions sulfate formant une rouille verte II.

A l'inverse les ions séléniate sont similaires aux ions sulfate et la rouille verte correspondante devrait être de type II. Aussi faut-il utiliser le chlorure ferreux  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  les anions chlorure formant une rouille verte I.

Pour une comparaison aisée avec les résultats décrits auparavant, nous avons repris les valeurs choisies pour les différents paramètres :

$$R = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} / [\text{OH}^-]_{\text{init}} = 0,6 \text{ et avec } [\text{NaOH}] = 0,3 \text{ mol l}^{-1} \\ \text{impliquant } [\text{FeCl}_2] = [\text{FeSO}_4] = 0,18 \text{ mol l}^{-1}.$$

Les ions sélénite ou séléniate sont introduits après précipitation de l'hydroxyde ferreux, sous forme d'une solution de sélénite ou séléniate de sodium telle que :

$$[\text{Na}_2\text{SeO}_3] = 0,3 \text{ mol l}^{-1} \text{ et } [\text{Na}_2\text{SeO}_4] = 0,3 \text{ mol l}^{-1}.$$

Les produits utilisés sont  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  anhydre et  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  de chez ALDRICH.

Toutes les expériences que nous avons menées sur l'étude du milieu contenant des ions sélénite se soldèrent par un échec. Il s'avère que dans les conditions expérimentales, en présence de sels ferreux, les ions sélénite sont très instables et se réduisent instantanément en anhydre sélénieux<sup>7, 8, 9</sup>, oxydant les cations ferreux en cations ferriques.

Cette oxydation très violente de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  en  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  ne permet pas la formation d'une rouille verte. Elle s'apparente plutôt à l'action de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui permet la formation de  $\delta\text{-FeOOH}$  à partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

<sup>7</sup> Wagenmann, Ger. 700-497, (1940).

<sup>8</sup> Dostal, Chem. Listy. 49-633, (1955).

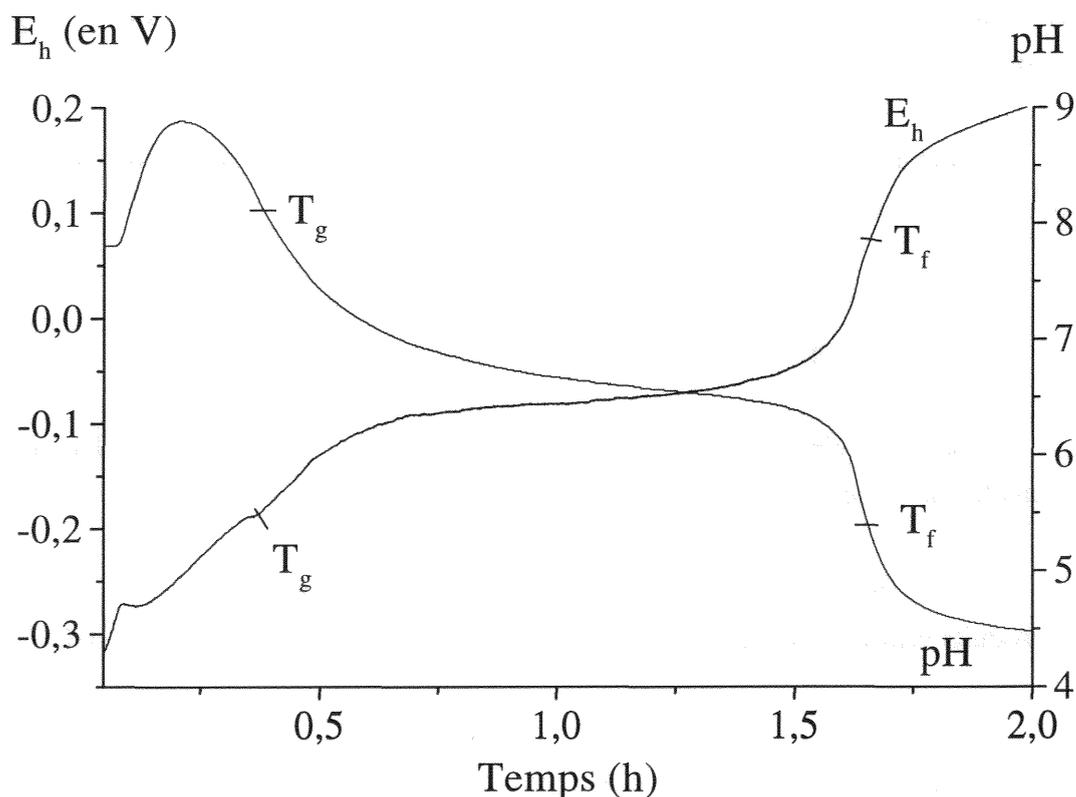
<sup>9</sup> Dostal et Gernohorky, Chem. Listy. 20-702, (1956).

### VII-1-3 : Mise en évidence de la rouille verte II sélénitée :

#### a) : Suivi électrochimique :

Comme précédemment, nous nous basons sur les courbes de potentiel et de pH en fonction du temps. L'apparition de variations brusques du potentiel ou du pH témoigne de la fin d'une étape réactionnelle.

Nous avons effectué différents essais, en faisant varier les paramètres suivants : R, [NaOH] et [Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>], sans que cela change notablement le déroulement du processus. La figure VII-1 présente les courbes obtenues pour les conditions expérimentales décrites plus haut.



**Figure VII-1 : Courbes potentiel pH au cours du temps, pour R = 0,6.**

En observant les courbes de la figure VII-1, il est facile de constater la présence de deux étapes réactionnelles, se terminant à  $T_g$  et  $T_f$ . En  $T_f$  se forme le produit final d'oxydation, un oxyhydroxyde ferrique et en  $T_g$  un produit intermédiaire devant être une rouille verte.

Afin d'identifier le produit présent en  $T_g$ , nous allons entreprendre une campagne d'études par diffraction des rayons X.

b) : Diffraction des rayons X :

Le protocole d'analyse se conforme à celui utilisé pour l'étude du milieu sulfite-sulfate. L'oxydation est arrêtée au point  $T_g$ , et le précipité formé à cet endroit est récupéré par filtration de la solution, à l'abri de l'air, afin de minimiser son oxydation. Puis le composé est étalé sur une lame de verre et analysé sous cette forme par diffraction des rayons X.

Sur la figure VII-2, nous montrons le diagramme obtenu pour  $R = 0,6$ .

Nous pouvons voir deux familles de pics, celles indexées et celles appelées L. Ceci est transcrit dans le tableau VII-1, qui contient les pics expérimentaux référencés par rapport aux pics de la lépidocrocite (fiche A.S.T.M. n° 8-98) et de la rouille verte II sulfatée (fiche A.S.T.M. n° 13-92), la seule connue à ce jour.

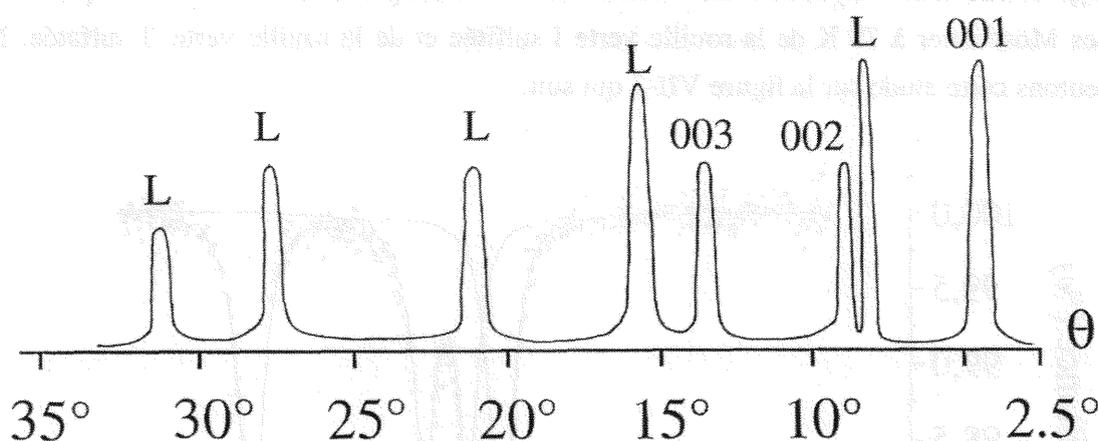


Figure VII-2 : Diagramme de diffraction de rayons X pour  $R = 0,6$ .

Tableau VII-1 : Indexation des pics de diffraction.

$d_{hkl}$ (en nm)	A.S.T.M. $\gamma$ -RV2(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	appartenance	I/I <sub>1</sub>	$\theta$ (en °)
1,131	1,09	001 RV2	100	4,55
0,626	0,626	020 $\gamma$	100	8,20
0,565	0,548	002 RV2	60	9,10
0,376	0,365	003 RV2	60	13,75
0,329	0,329	120 $\gamma$	90	15,80
0,248	0,247	031 $\gamma$	60	21,15
0,194	0,194	051, 200 $\gamma$	60	27,50
0,173	0,173	151 $\gamma$	30	31,15

Nous pouvons alors confirmer que les pics indexés appartiennent bien à un composé de type rouille verte II, tandis que les pics L sont ceux de la lépidocrocite. Nous avons effectué plusieurs analyses, et toutes conduisent au même diagramme.

Le point important de cette étude par diffraction des rayons X est de savoir, si la lépidocrocite apparaît au cours de l'analyse par diffraction, comme cela se passe pour d'autres rouilles vertes, ou si elle est déjà présente dans la suspension avant diffraction.

Pour répondre à cette question, nous allons passer à l'étude par spectrométrie Mössbauer.

c) : Spectrométrie Mössbauer à 78 K :

Nous avons utilisé le cryostat à 78 K, où l'échantillon est définitivement protégé contre toute oxydation. Le déroulement des manipulations est le même que lors des études Mössbauer à 78 K de la rouille verte I sulfitée et de la rouille verte II sulfatée. Nous présentons cette étude sur la figure VII-3 qui suit.

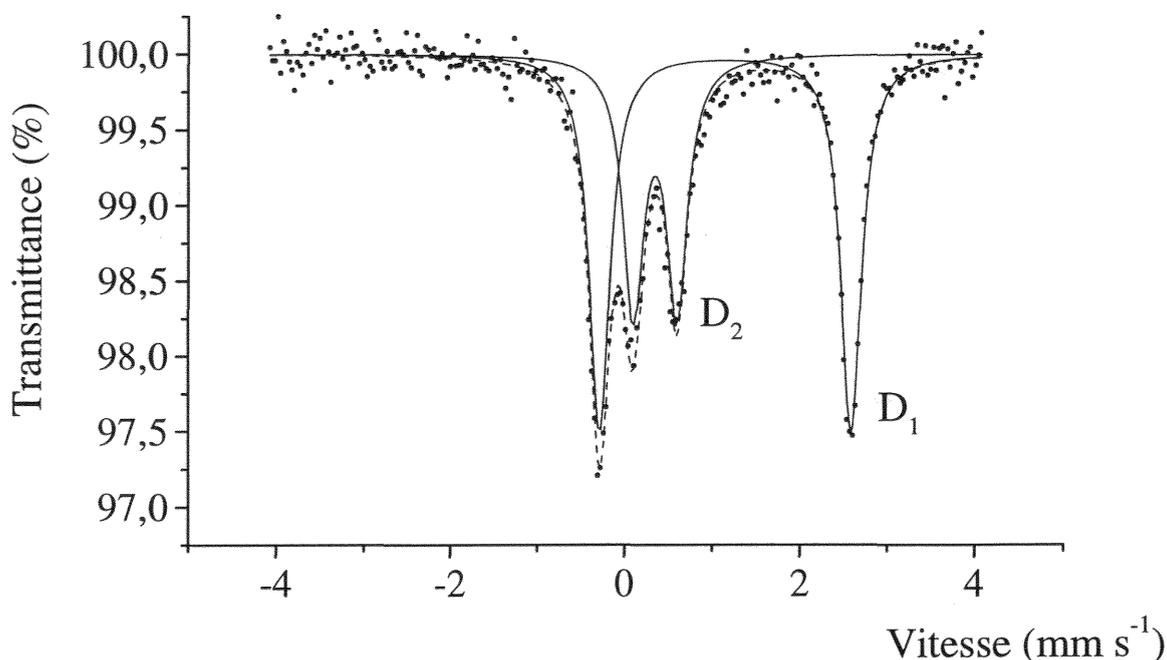


Figure VII-3 : Spectre Mössbauer à 78 K du produit obtenu à  $T_g$  pour  $R = 0,6$ .

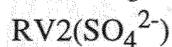
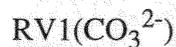
Tableau VII-2 : Paramètres hyperfins à 78 K du produit obtenu à  $T_g$  pour  $R = 0,6$ .

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,27	2,86	0,28	59,9
D <sub>2</sub>	0,47	0,50	0,28	40,1

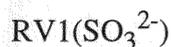
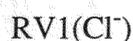
(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Nous voyons bien que ce spectre (parfaitement ajusté et avec des largeurs tout à fait correctes) peut correspondre à une rouille verte, cependant l'abondance inhabituelle du doublet ferrique (40 %) pose problème. Nous avons en effet pour les autres rouilles vertes :

$$\% \text{Fe}^{\text{III}} = 33,4$$



$$\% \text{Fe}^{\text{III}} = 25$$



L'abondance inhabituelle du doublet ferrique pourrait provenir de la présence de lépidocrocite au sein du produit.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous allons effectuer une analyse à 15 K, en-dessous de la température de transition magnétique de la lépidocrocite; nous aurons une levée de dégénérescence, qui se traduira par la transformation du doublet de la lépidocrocite (78 K) en un sextuplet (15 K).

d) : Spectrométrie Mössbauer à 15 K :

L'échantillon précédent nous donne le spectre suivant :

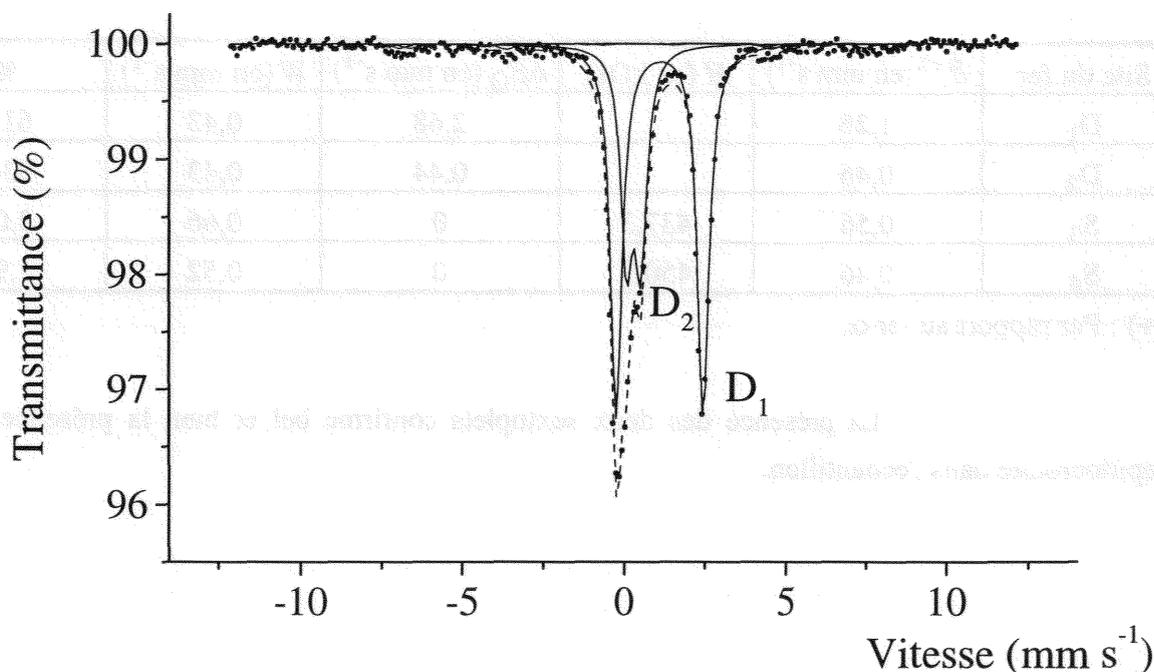


Figure VII-4 : Spectre Mössbauer à 15 K du produit obtenu à  $T_g$  pour  $R = 0,6$ .

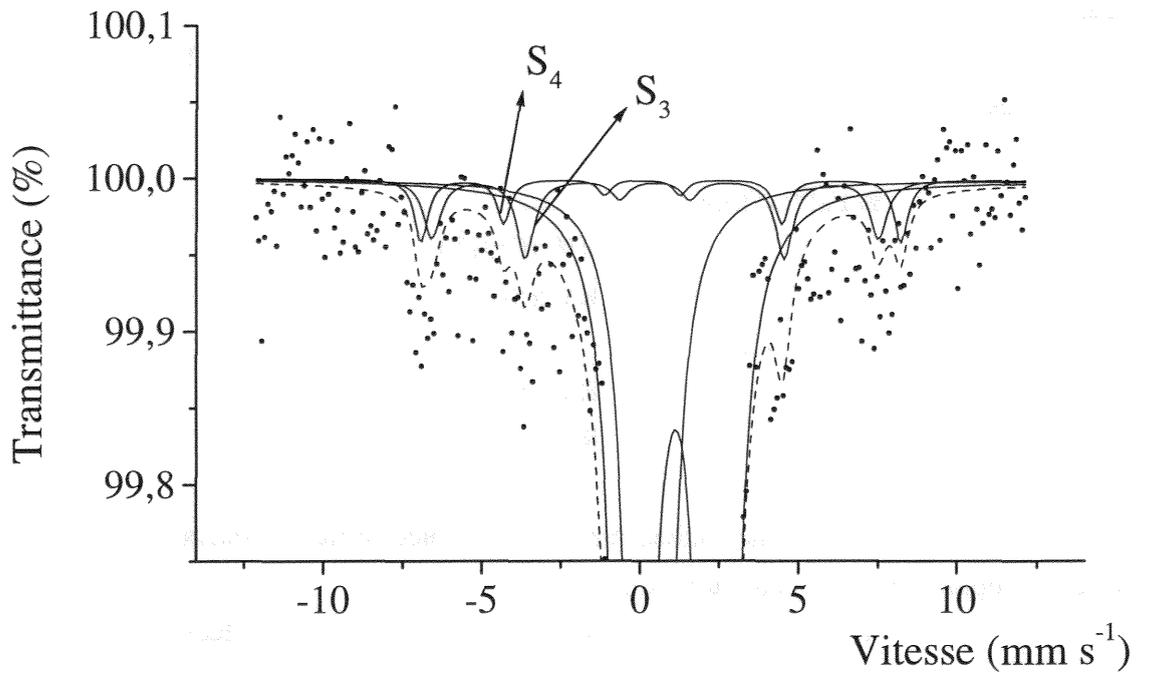


Figure VII-5 : Spectre Mössbauer à 15 K du produit obtenu à  $T_g$  pour  $R = 0,6$ , (échelle transmittance élargie).

Tableau VII-3 : Paramètres hyperfins à 15 K du produit obtenu à  $T_g$  pour  $R = 0,6$ .

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$H$ (en kOe)	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>1</sub>	1,26		2,68	0,43	61,5
D <sub>2</sub>	0,46		0,44	0,43	33,6
S <sub>3</sub>	0,56	437,3	0	0,66	3,00
S <sub>4</sub>	0,46	450,3	0	0,52	1,90

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

La présence des deux sextuplets confirme bel et bien la présence de lépidocrocite dans l'échantillon.

#### VII-1-4 : Suivi de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en milieu sélénaté :

##### a) : Spectrométrie Mössbauer :

Cette étude est importante à double titre; le premier point est de vérifier si la rouille verte conserve le même rapport de cations divalents sur cations trivalents tout au long de l'oxydation, comme c'est le cas pour la rouille verte II sulfatée et le second point est de voir si il est possible de synthétiser la rouille verte seule à un autre endroit qu'en  $T_g$ .

Les points d'analyses seront :

(a) : Vérification de la précipitation de l'hydroxyde ferreux, ce qui est effectivement le cas. Nous ne présenterons pas ce spectre ici car il est déjà présenté sur l'étude de la rouille verte II sulfatée.

(b) : Prélèvement à  $t_0 + 5$  s, où  $t_0$  représente l'instant auquel nous avons introduit le séléniate de sodium.

(c) : Prélèvement à  $t_0 + 2$  mn.

(d) : Prélèvement à  $t_0 + 5$  mn.

(e) : Prélèvement au pic de pH.

(f) : Prélèvement sur le plateau.

(g) : Prélèvement du produit final.

Dans un premier temps nous présentons les divers spectres Mössbauer à 15 K correspondant aux échantillons prélevés aux points énumérés, puis le tableau récapitulatif des différents paramètres hyperfins des composés et enfin une interprétation des différents composés présents dans les échantillons.

Dans le tableau des paramètres hyperfins, nous exprimons le déplacement isomérique en  $\text{mm s}^{-1}$  par rapport au fer  $\alpha$ , l'éclatement quadrupolaire en  $\text{mm s}^{-1}$  et le champs hyperfin en kOe.

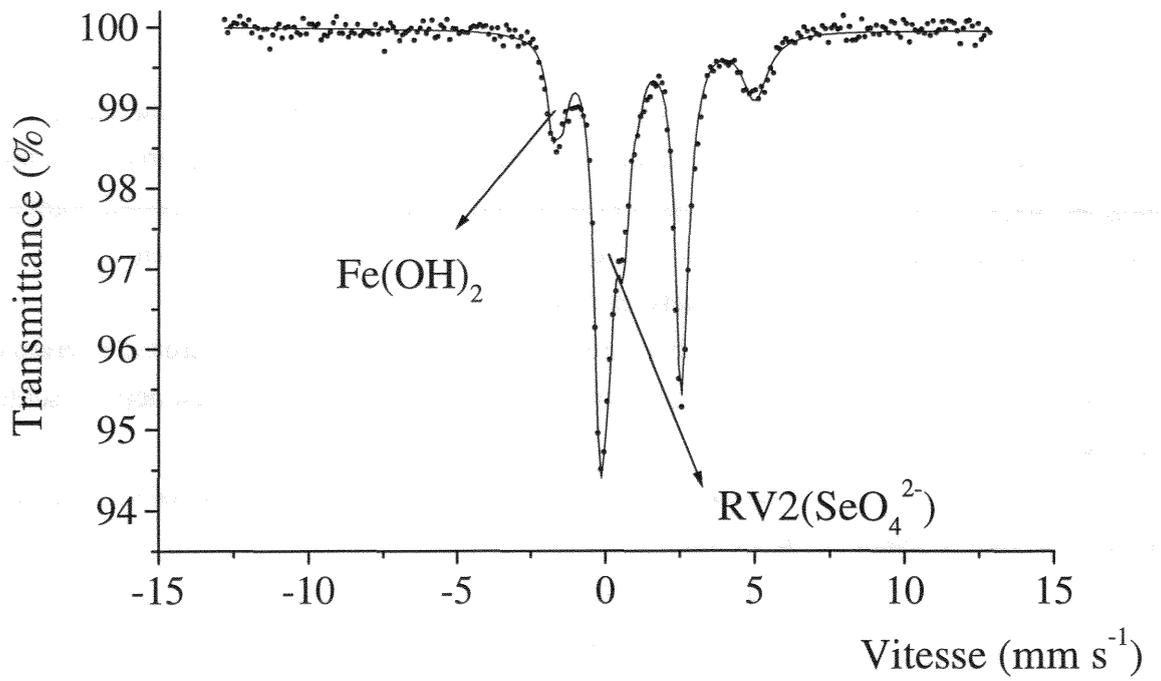


Figure VII-6(b) : Spectre Mössbauer à 15 K du mélange Fe(OH)<sub>2</sub> et RV2(SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

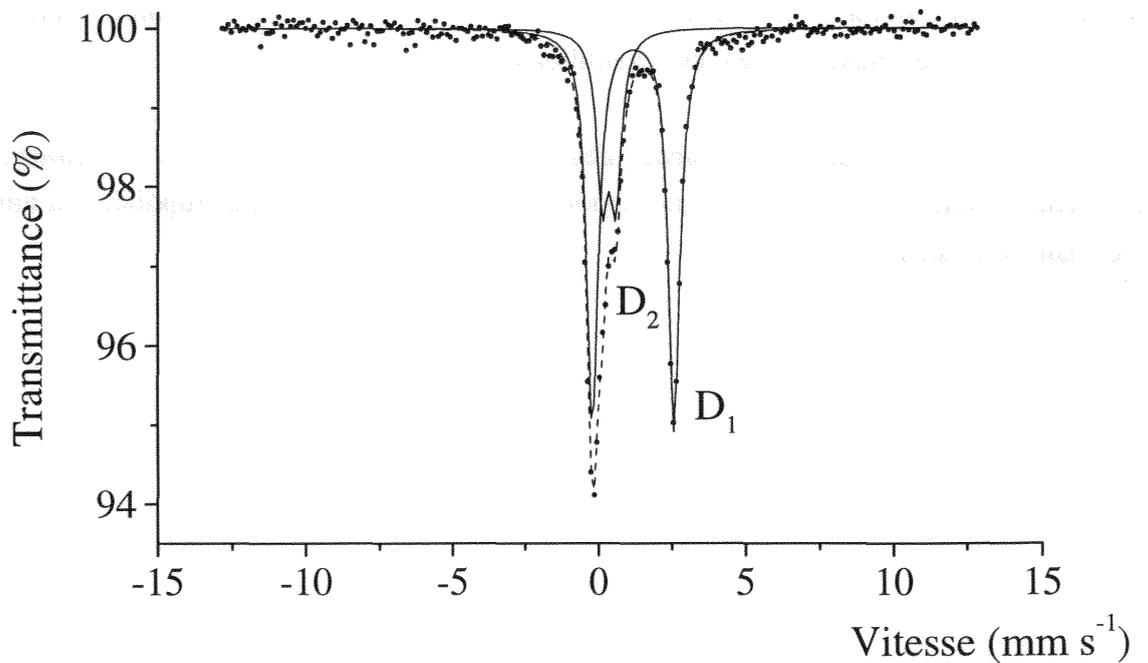


Figure VII-6(c) : Spectre Mössbauer à 15 K de RV2(SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) seule.

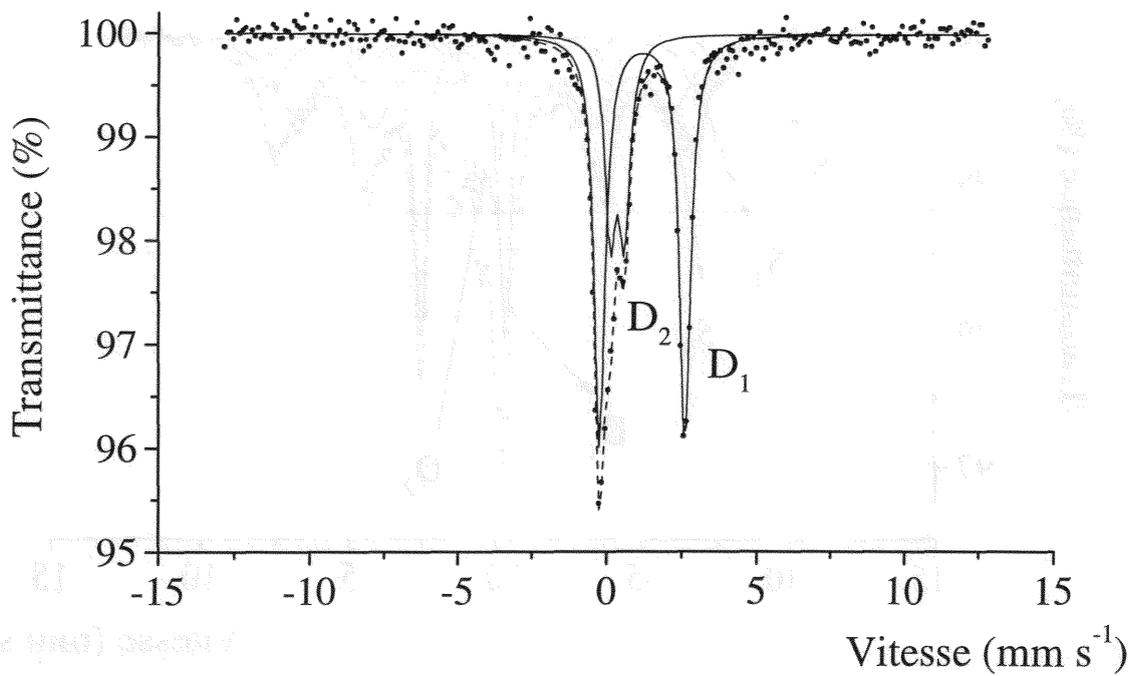


Figure VII-6(d) : Spectre Mössbauer à 15 K de  $\text{RV}_2(\text{SeO}_4)_2$  seule.

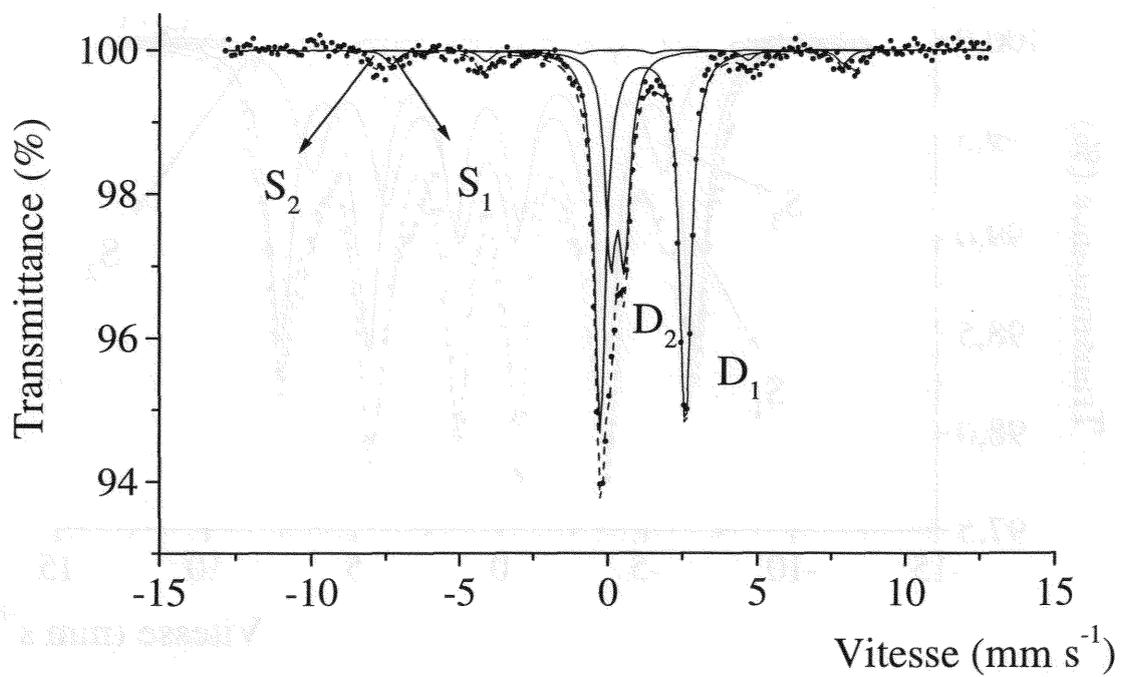


Figure VII-6(e) : Spectre Mössbauer à 15 K du mélange  $\text{RV}_2(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

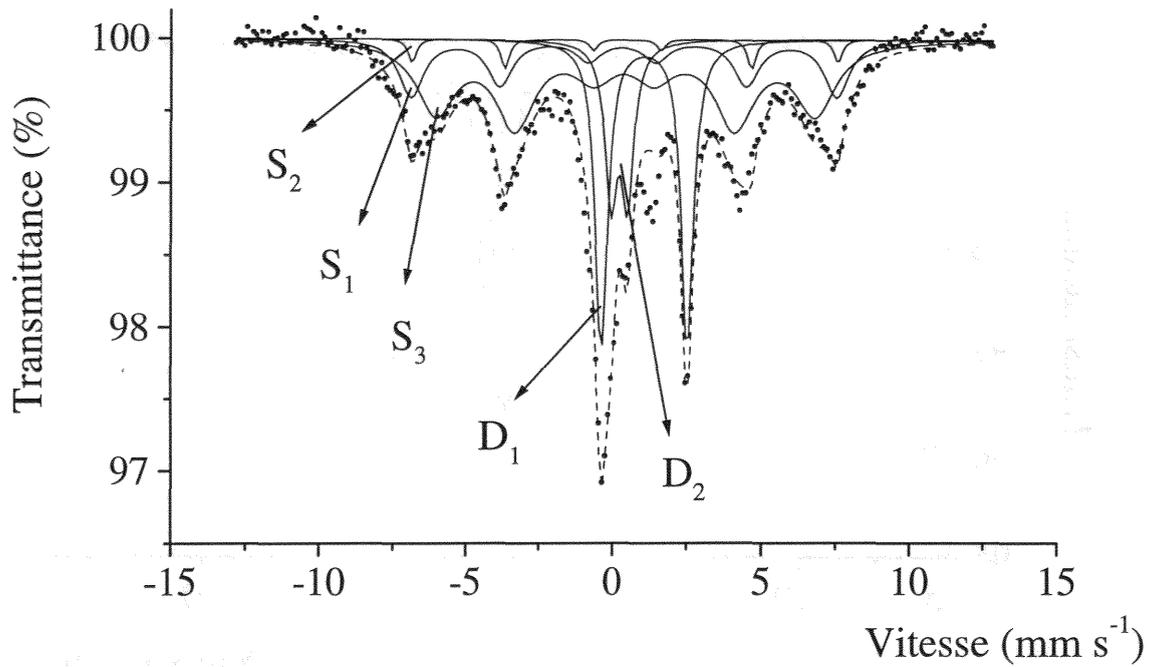


Figure VII-6(f) : Spectre Mössbauer à 15 K du mélange  $\text{RV}_2(\text{SeO}_4^{2-})$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

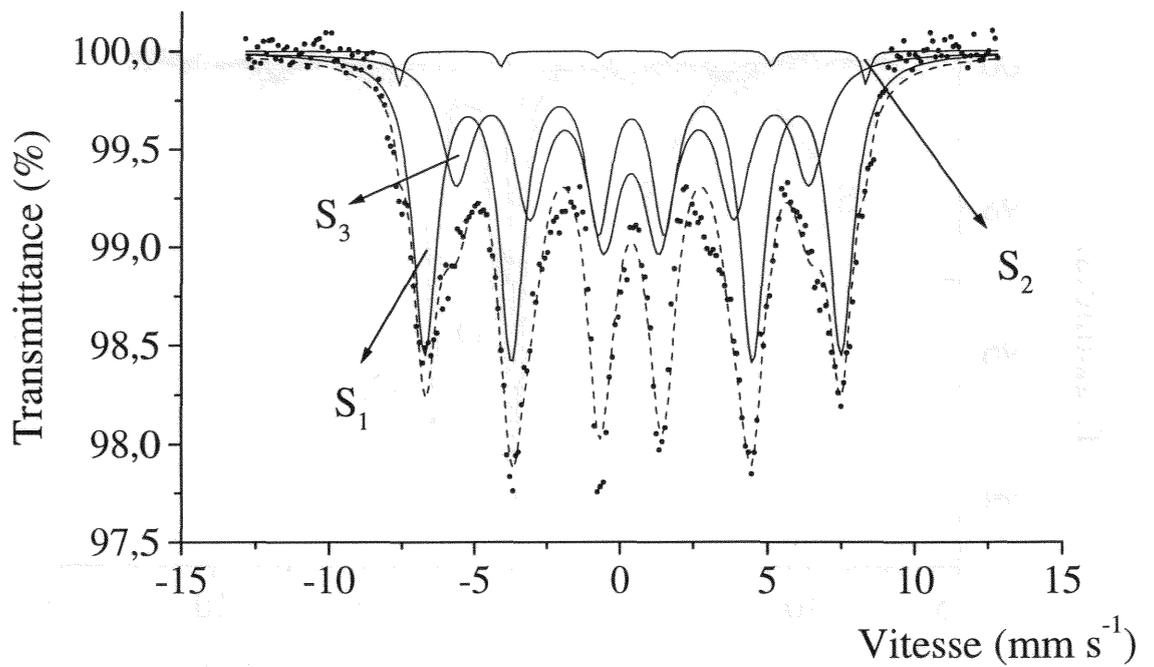


Figure VII-6(g) : Spectre Mössbauer à 15 K du mélange  $\gamma\text{-FeOOH}$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Tableau VII-4 : Paramètres hyperfins à 15 K des différents spectres.

	Spectre (a)				Spectre (b)			
	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%
HF	1,4	-3,1	180	100	1,4	-3,1	180	24,50
D <sub>1</sub>					1,33	2,72		50,50
D <sub>2</sub>					0,51	0,49		25
D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>								<b>2,02</b>
	Spectre (c)				Spectre (d)			
	$\delta$	$\Delta E_O$	$W$	%	$\delta$	$\Delta E_O$	$W$	%
D <sub>1</sub>	1,34	2,75	0,47	70	1,34	2,84	0,45	68,50
D <sub>2</sub>	0,50	0,46	0,47	30	0,51	0,46	0,45	31,50
D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>				<b>2,33</b>				<b>2,17</b>
	Spectre (e)				Spectre (f)			
	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%
D <sub>1</sub>	1,34	2,84		60	1,34	2,88		22,50
D <sub>2</sub>	0,50	0,47		30	0,50	0,51		11,25
D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub>				<b>2</b>				<b>2</b>
S <sub>1</sub>	0,41	0	472,5	5	0,50	0	445	18,50
S <sub>2</sub>	0,44	-0,15	502,5	5	0,54	-0,15	465	3,25
S <sub>3</sub>					0,48	0	398	44,50
	Spectre (g)							
	$\delta$	$\Delta E_O$	$H$	%				
S <sub>1</sub>	0,50	0	441,5	56,5				
S <sub>2</sub>	0,54	-0,15	494,5	1,5				
S <sub>3</sub>	0,48	0	398,5	42				

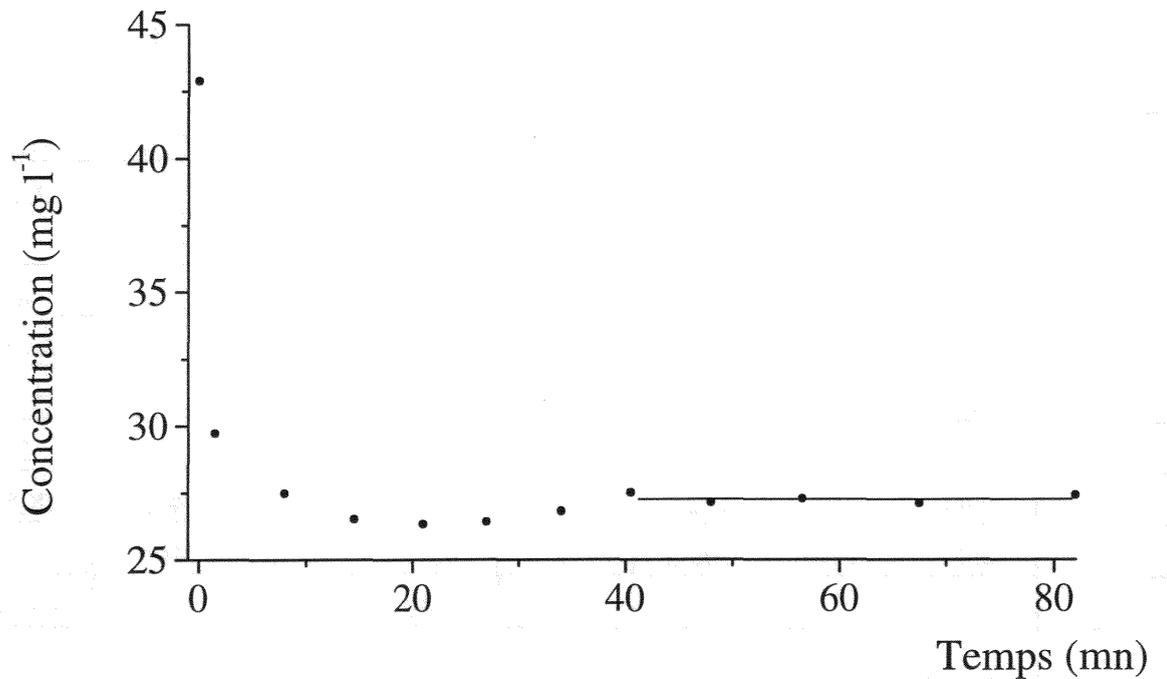
En vue des résultats nous pouvons confirmer certains points, comme le fait que la rouille verte II sélénitée conserve un rapport constant du nombre de cations divalents sur cations trivalents, c'est donc un composé bien défini, comme la  $RV_2(SO_4^{2-})$ .

L'autre point très important est le caractère oxydant de la solution de séléniate sur l'hydroxyde ferreux. En effet lors de l'ajout de la solution de séléniate de sodium nous observons une oxydation quasi immédiate de l'hydroxyde ferreux en rouille verte; sur le spectre à  $t_0 + 5$  s, il reste un peu de  $Fe(OH)_2$ , qui a complètement disparu sur le spectre à  $t_0 + 2$  mn. Il va donc être très intéressant d'observer en chromatographie ionique ce qui se passe pour les ions séléniate en solution.

Auparavant il convient de préciser que le sextuplet  $S_1$  est attribué à la lépidocrocite, le sextuplet  $S_2$  à la goëthite et  $S_3$  sert à rendre compte de la mauvaise cristallinité de l'échantillon.

b) : Chromatographie ionique :

Nous avons suivi la concentration en ions séléniate qui reste en solution.



**Figure VII-7 : Concentration des ions séléniate.**

Cette courbe est tout-à-fait explicite en ce qui concerne le parallèle qui existe entre l'oxydation de l'hydroxyde ferreux et la réduction des sélénates. Ceux-ci n'étant pas réduits en sélénites, car nous n'en n'avons pas trace sur les chromatographes mais plutôt en sélénium qui ne sont pas détectables en chromatographie ionique. Le rejet qui s'effectue après le point  $T_g$ , provient de l'oxydation de la rouille verte sélénatée en oxyhydroxyde ferrique; le même phénomène est présent et expliqué au chapitre suivant. Puis on observe une stabilisation de la concentration en ions séléniate. Nous sommes passé d'une concentration de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$  au départ à une concentration de  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  en fin d'oxydation.

Un autre point important à vérifier est l'action d'une solution de séléniate de sodium sur la rouille verte II sulfatée, afin d'évaluer son caractère oxydant.

### VII-1-5 : Action des sélénates sur la rouille verte II sulfatée :

Pour vérifier cette action, nous allons former de la rouille verte II sulfatée sur laquelle nous ajouterons une solution de séléniate de sodium de concentration  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ .

Nous utilisons pour former la rouille verte II sulfatée les conditions de stœchiométrie, c'est-à-dire  $R = 0,6$  et donc de la mélangite avec de la soude à  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ . Nous ajoutons la solution de séléniate à  $T_g$  et nous récupérons le produit obtenu 10 s après  $T_g$  afin de l'analyser par spectrométrie Mössbauer à 15 K.

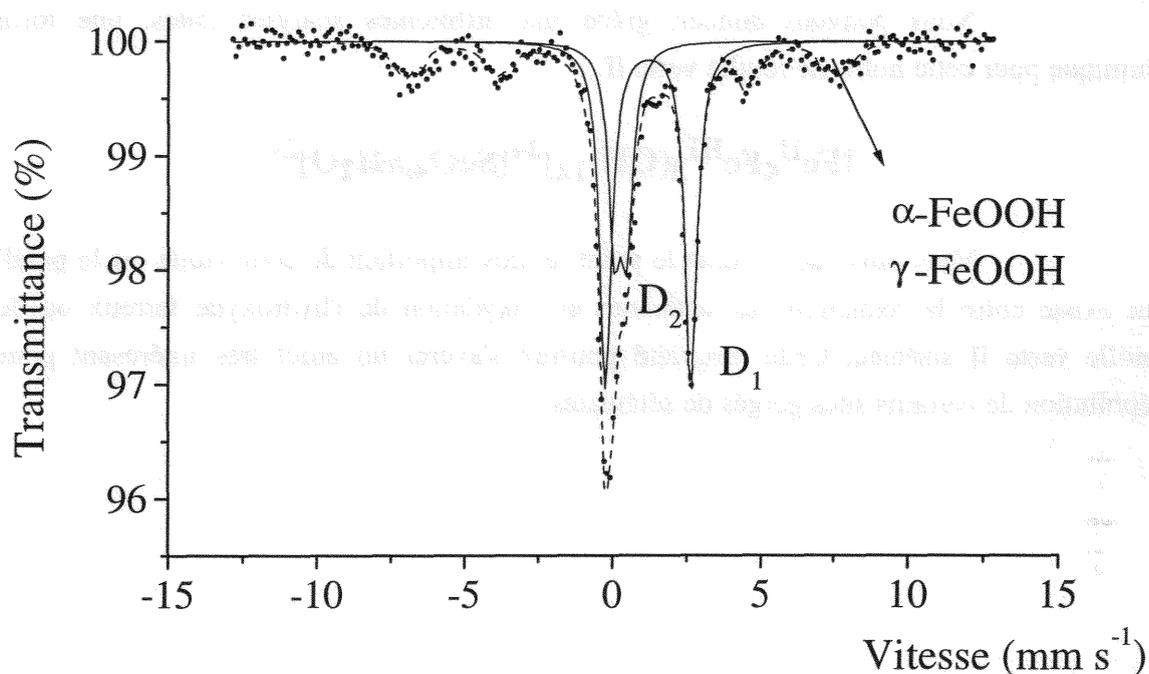


Figure VII-8 : Spectre Mössbauer à 15 K de l'action des ions séléniate sur la rouille verte II sulfatée.

Tableau VII-5 : Paramètres hyperfins à 15 K.

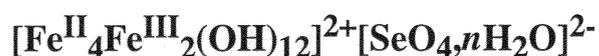
	$\delta$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$H$ (en kOe)	$\Delta E_Q$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
$D_1$	1,35		2,86	49,50
$D_2$	0,42		0,41	26,50
$D_1/D_2$				<b>1,87</b>
$S_1$	0,41	453,5	0	16,25
$S_2$	0,50	479,5	-0,15	4,50
$S_3$	0,50	417	0	3,25

A l'instant du prélèvement, si l'action des sélénates était nulle, nous devrions observer une simple rouille verte. Mais il y a présence sur notre spectre d'un pourcentage non négligeable d'oxyhydroxyde ferrique, ce qui confirme le pouvoir oxydant des sélénates sur la rouille verte II sulfatée.

#### VII-1-6 : Conclusion :

Nous avons découvert une propriété très importante des ions sélénates, ils peuvent former une rouille verte de type II.

Nous pouvons donner, grâce aux différentes analyses faites, une formule chimique pour cette nouvelle rouille verte II :



Mais sans aucun doute le point le plus important de cette étude est le parallèle qui existe entre la réduction des sélénates et l'oxydation de l'hydroxyde ferreux ou de la rouille verte II sulfatée. Cette propriété pourrait s'avérer un atout très intéressant pour la dépollution de certains sites gorgés de sélénates.

## VII-2 : Etude du milieu aqueux contenant des ions thiosulfate.

### VII-2-1 : Introduction :

L'étude du milieu thiosulfate a deux objectifs. Le premier est la découverte éventuelle d'une nouvelle rouille verte II, le second est, comme en milieu sulfite, la compréhension des mécanismes impliquant soufre et fer.

En effet, lors de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieu aqueux contenant des ions sulfites, nous avons montré qu'il y avait une double oxydation, celle du fer et celle du soufre. Le fer passait par les états +2 (dans l'hydroxyde ferreux), à +2,25 (dans la rouille verte I sulfitée), à +2,33 (dans la rouille verte II sulfatée) puis à +3 (dans les oxyhydroxydes ferriques) alors que le soufre passait par les états +4 (dans la rouille verte I sulfitée) à +6 (dans la rouille verte II sulfatée). Comme le soufre est dans l'état +2 dans le thiosulfate, nous voulions savoir s'il était possible d'avoir les divers cheminements précédents avec une étape supplémentaire due aux ions thiosulfate.

### VII-2-2 : Déroulement des expériences :

Comme il n'existe pas dans le commerce de sels ferreux incorporant des ions thiosulfate, nous utiliserons le chlorure ferreux, pour précipiter  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , puis nous ajouterons du thiosulfate de sodium.

Les conditions initiales sont comme précédemment :

$$R = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} / [\text{OH}^-]_{\text{init}} = 0,6 \text{ avec } [\text{NaOH}] = 0,3 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\text{d'où } [\text{FeCl}_2] = 0,18 \text{ mol l}^{-1}.$$

Les ions thiosulfate sont donc introduits après précipitation de l'hydroxyde ferreux, sous forme d'une solution de thiosulfate de sodium avec :

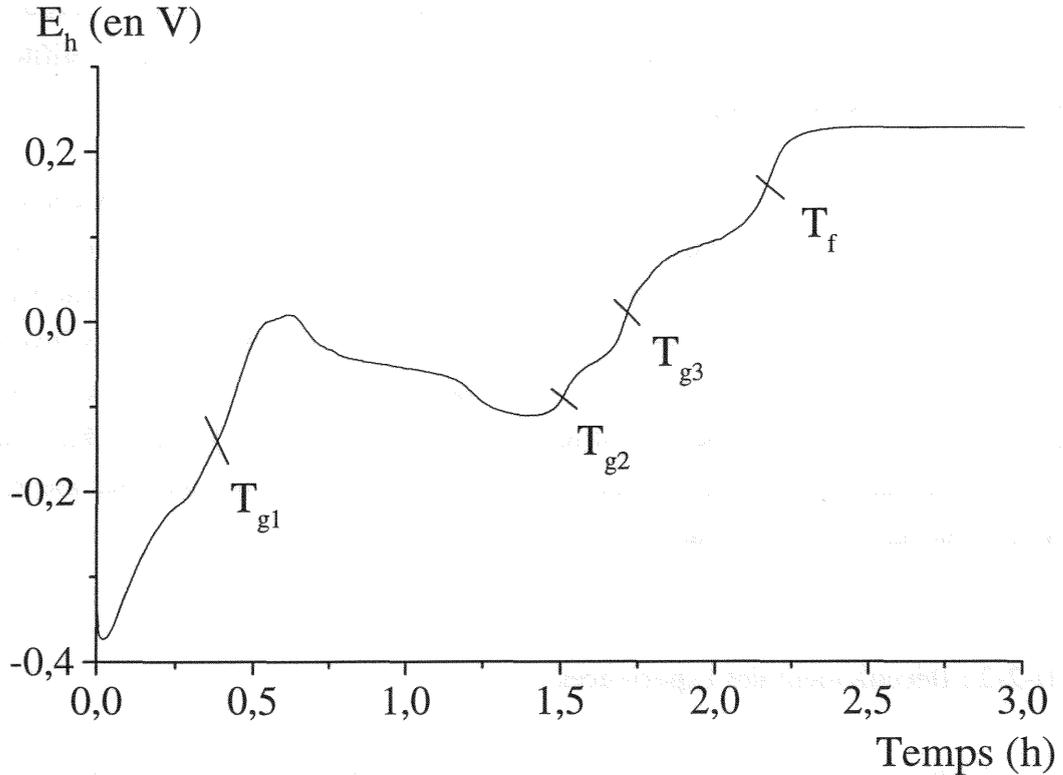
$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0,3 \text{ mol l}^{-1}.$$

Le produit utilisé est le sodium thiosulfate pentahydrate de qualité BioChemika de chez FLUKA.

### VII-2-3 : Mise en évidence de la rouille verte II thiosulfatée :

#### a) : Suivi électrochimique :

Comme pour les autres expériences nous avons suivi le potentiel et le pH au cours du temps. Nous ne présenterons que l'évolution du potentiel afin de ne pas alourdir la figure, le pH présentant une évolution similaire.



**Figure VII-9 : Courbe de potentiel au cours du temps, pour  $R = 0,6$ .**

En observant la courbe présentée sur la figure VII-9, il est facile de constater la présence de nombreux "accidents". Dans un premier temps nous nous intéresserons qu'aux brusques variations repérées sur cette figure, c'est-à-dire aux points  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ,  $T_{g3}$  et  $T_f$ . En  $T_f$  se forme le produit final d'oxydation de type oxyhydroxyde ferrique, aux autres points des produits intermédiaires pouvant être des rouilles vertes.

Afin de pouvoir identifier les divers produits intermédiaires nous allons effectuer les analyses suivantes :

b) : Spectrométrie Mössbauer à 15 K :

Nous nous plaçons à 15 K, afin d'éviter l'oxydation intempestive de l'échantillon, et discerner sans ambiguïté la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) du doublet ferrique des rouilles vertes.

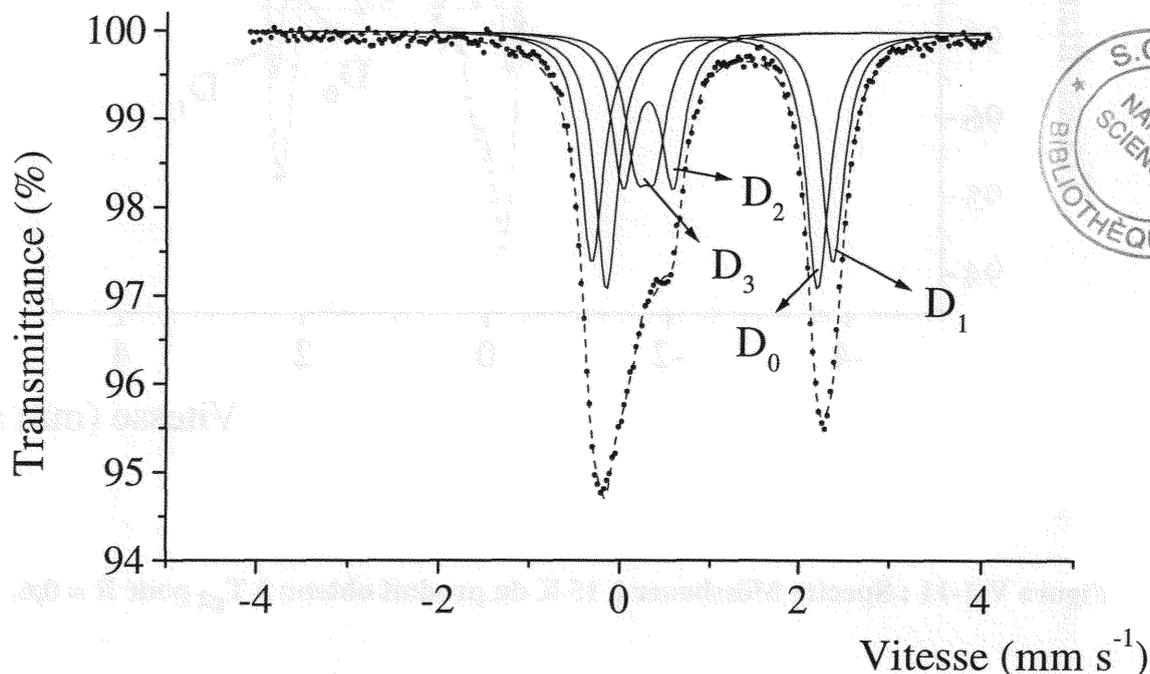


Figure VII-10 : Spectre Mössbauer à 15 K du produit obtenu à  $T_{g1}$  pour  $R = 0,6$ .

Tableau VII-6 : Paramètres hyperfins à 15 K du produit obtenu à  $T_{g1}$  pour  $R = 0,6$ .

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
D <sub>0</sub>	1,31	2,35	0,31	34,5
D <sub>1</sub>	1,32	2,68	0,31	30,90
D <sub>2</sub>	0,54	0,55	0,31	19,80
D <sub>3</sub>	0,51	0,20	0,31	14,80

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Nous avons donc bien le spectre d'une rouille verte avec un pourcentage d'ions ferriques de 34,6 % (D<sub>2</sub> + D<sub>3</sub>). Regardons ce que nous avons en  $T_{g2}$ .

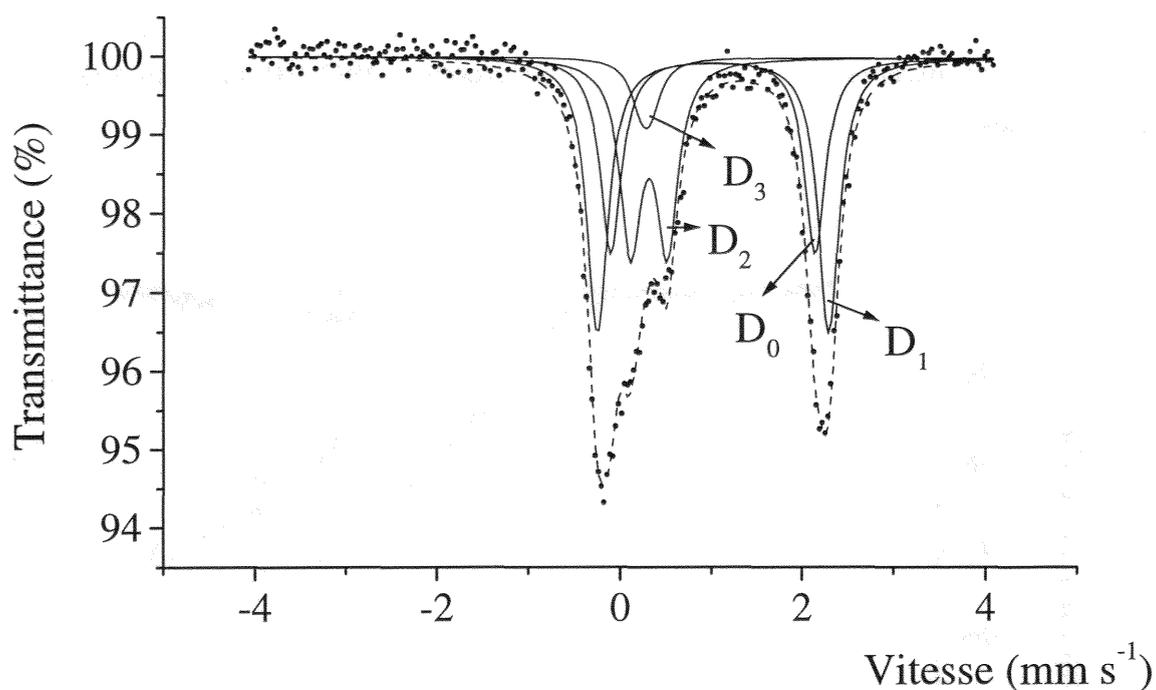


Figure VII-11 : Spectre Mössbauer à 15 K du produit obtenu à  $T_{g2}$  pour  $R = 0,6$ .

Tableau VII-7 : Paramètres hyperfins à 15 K du produit obtenu à  $T_{g2}$  pour  $R = 0,6$ .

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$W$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
$D_0$	1,31	2,24	0,28	28,15
$D_1$	1,32	2,53	0,28	39,45
$D_2$	0,54	0,40	0,28	26,60
$D_3$	0,50	0,10	0,28	5,80

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Avec ce spectre il est facile de voir que nous avons, à quelques détails près, la même chose en  $T_{g1}$  et en  $T_{g2}$ , à savoir une rouille verte. Pour préciser la nature de cette rouille verte, nous devons analyser la solution, pour déterminer quelles espèces du soufre sont présentes. Nous allons pour ce faire, comme lors de l'étude du milieu sulfité, utiliser la chromatographie ionique à haute performance.

c) : Chromatographie ionique à haute performance :

Il est surtout important dans cette partie d'observer l'évolution de la concentration des ions thiosulfate au cours de l'oxydation. Nous suivrons aussi celle des ions chlorure pour confirmer le bon déroulement des dilutions et celle des ions sulfite et sulfate au cas où les ions thiosulfate s'oxyderaient.

Nous ne reviendrons pas sur le cheminement des expériences, déjà exposé au chapitre précédent. Les prélèvements au sein du réacteur ont été effectués approximativement toutes les 15 minutes.

Afin d'apprécier si les prélèvements perturbaient le déroulement de l'oxydation, nous avons procédé à deux expériences. La première a consisté à effectuer des prélèvements aux points indiqués ci-dessus et la seconde à ne faire que quatre prélèvements en  $T_{g1,2,3}$  et  $T_f$ . Nous avons trouvé les mêmes concentrations dans chaque cas, impliquant que les prélèvements n'interfèrent pas avec les mécanismes de l'oxydation.

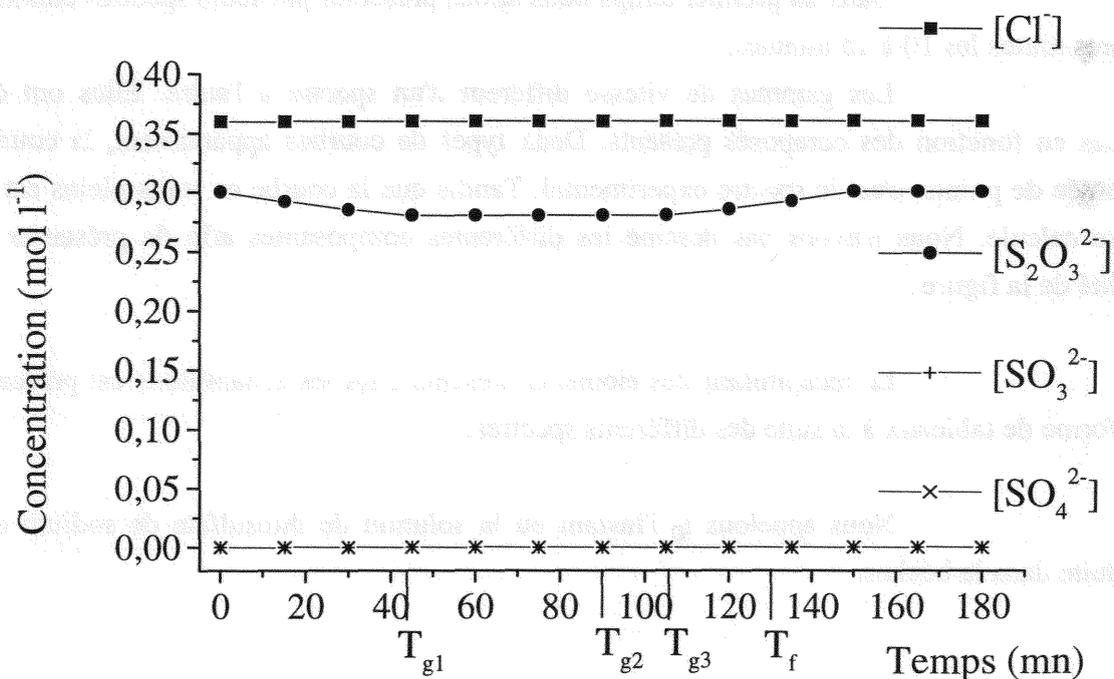


Figure VII-12 : Profil des concentrations des espèces anioniques en solution.

On note d'abord que la concentration en chlorure reste constante, ce qui confirme la régularité des dilutions effectuées. On note ensuite que les ions thiosulfate ne

s'oxydent pas. Ceci élimine la possibilité que se forment rouille verte I sulfitée ou rouille verte II sulfatée.

Enfin nous observons un minimum de la concentration en  $S_2O_3^{2-}$  à  $T_{g1}$ , endroit où se forme la rouille verte, puis une remontée de cette concentration aux environs des points  $T_{g3}$  et  $T_f$ , où se forme le produit final. Nous pouvons certainement rapprocher ce phénomène à celui que C. Bon a observé lors de sa thèse sur l'étude de la concentration en ions sulfate lors de la formation de la rouille verte II. En effet, elle avait également observé ce minimum en  $T_g$ , point où la rouille verte II sulfatée est obtenue seule, puis une remontée de cette concentration lors de l'oxydation de la rouille verte. En résumé, la formation de la rouille verte thiosulfatée consomme une partie des ions thiosulfate, tandis que sa transformation les relâche en solution. Incidemment, nous venons de démontrer l'existence d'une telle rouille verte.

A présent, pour tenter de comprendre la présence des divers accidents de la courbe  $E_h(t)$ , nous allons suivre par spectrométrie Mössbauer à 15 K l'oxydation de Fe(II) en analysant le solide tout au long de l'expérience.

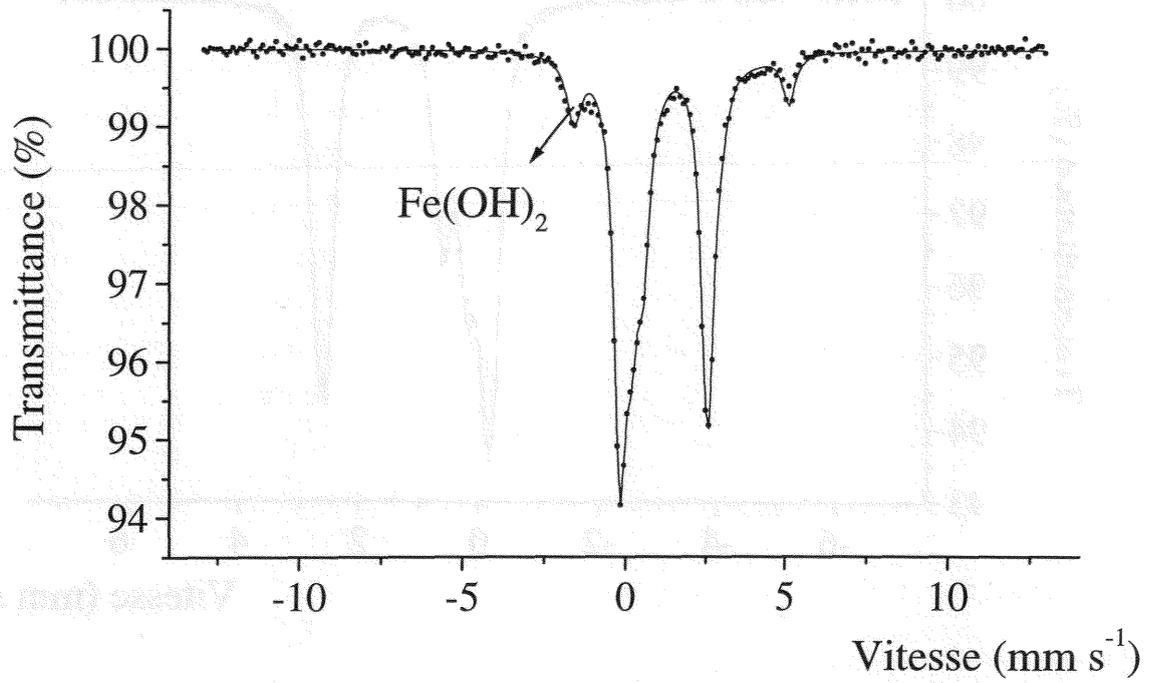
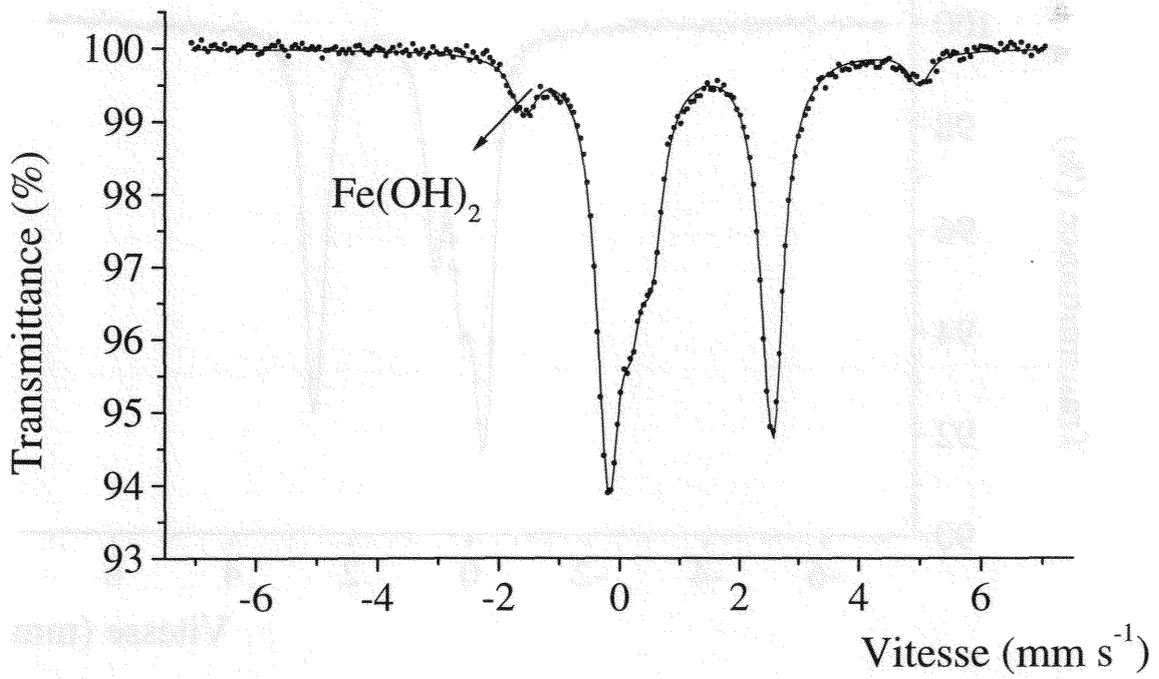
d) : Suivi de l'oxydation par spectrométrie Mössbauer à 15 K :

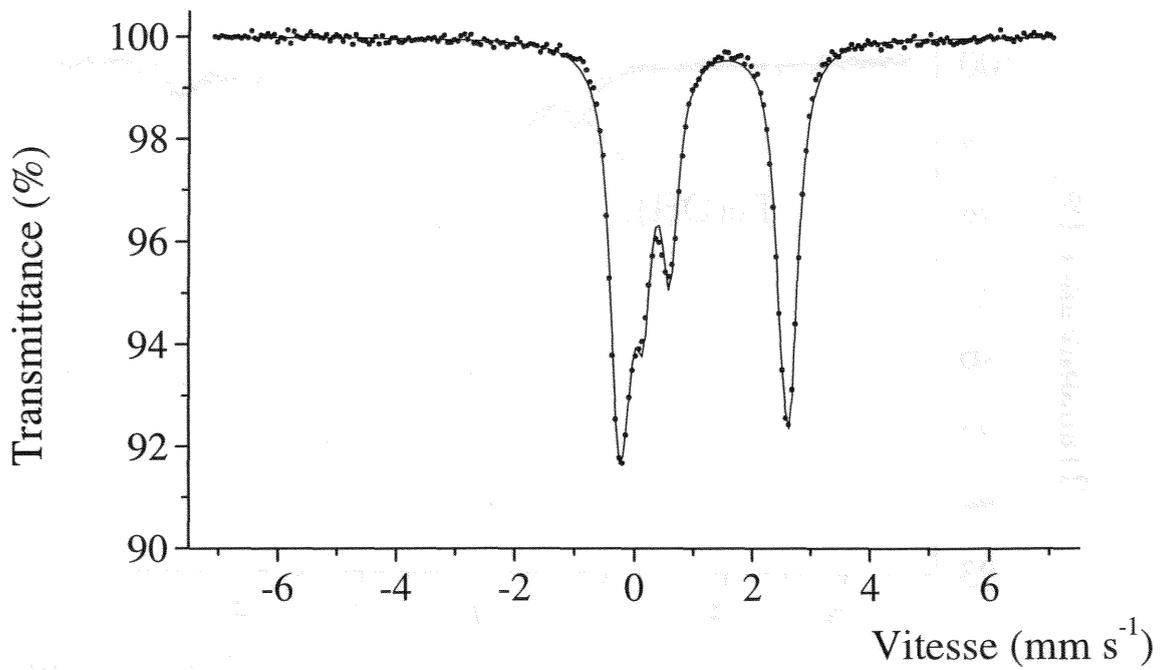
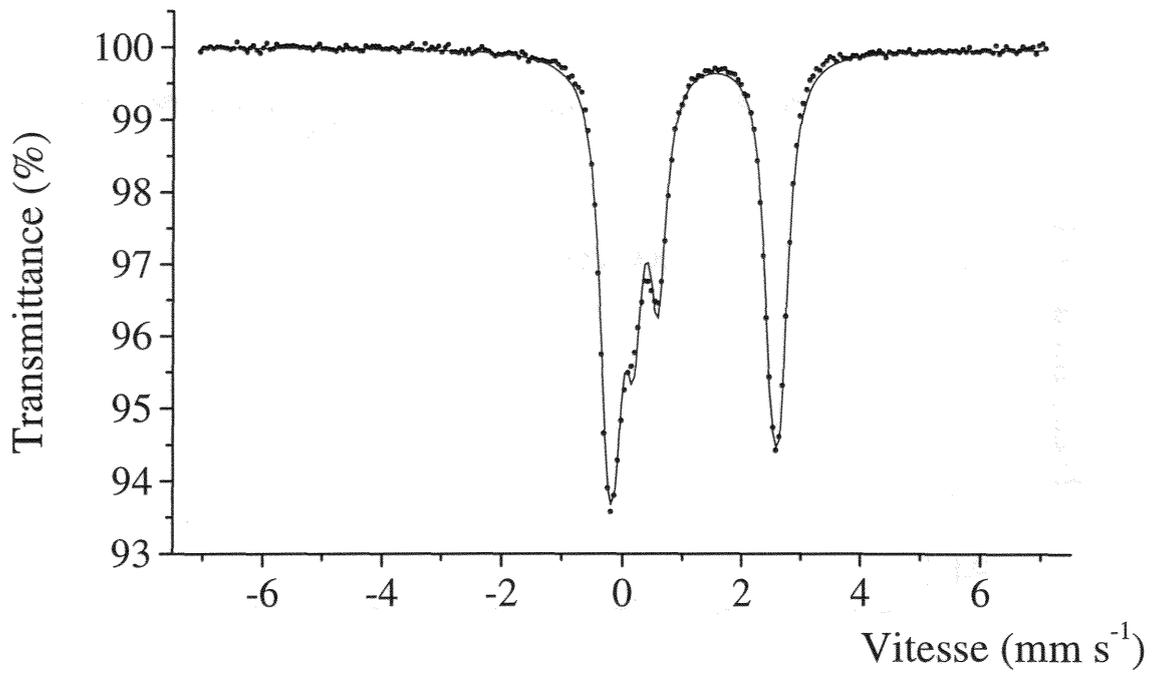
Dans un premier temps nous allons présenter plusieurs spectres établis à peu près toutes les 10 à 15 minutes.

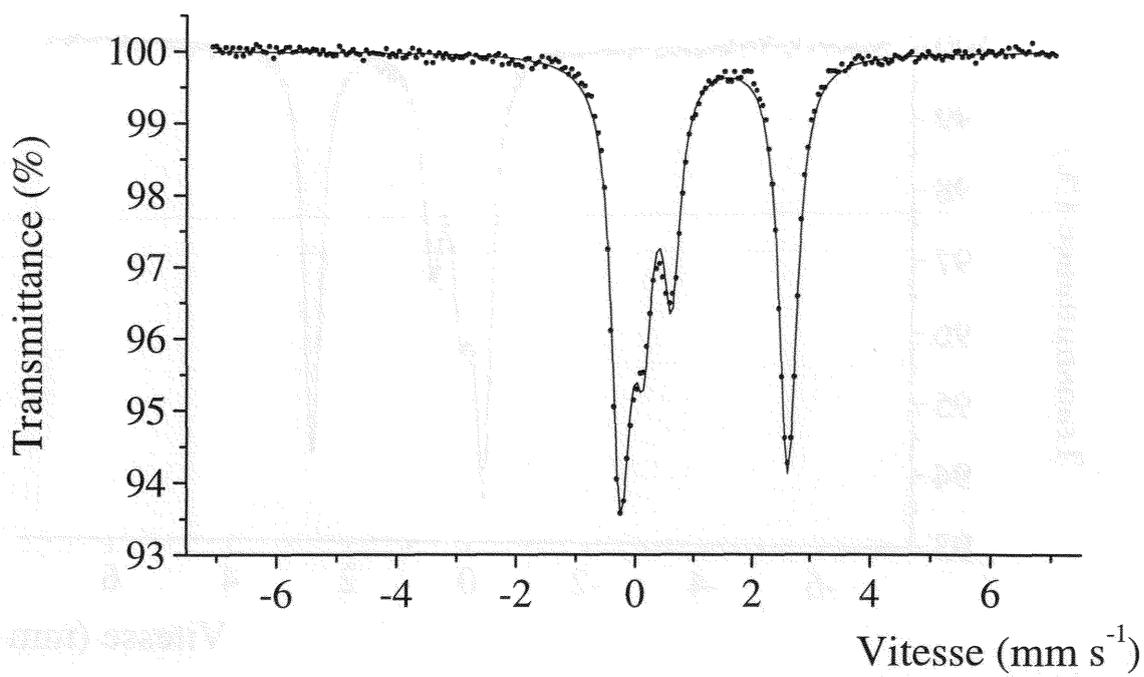
Les gammes de vitesse diffèrent d'un spectre à l'autre. Elles ont été choisies en fonction des composés présents. Deux types de courbes apparaissent, la courbe constituée de points, c'est le spectre expérimental. Tandis que la courbe en traits pleins est le spectre calculé. Nous n'avons pas dessiné les différentes composantes afin de préserver la lisibilité de la figure.

Le récapitulatif des éléments présents dans les échantillons est présenté sous forme de tableaux à la suite des différents spectres.

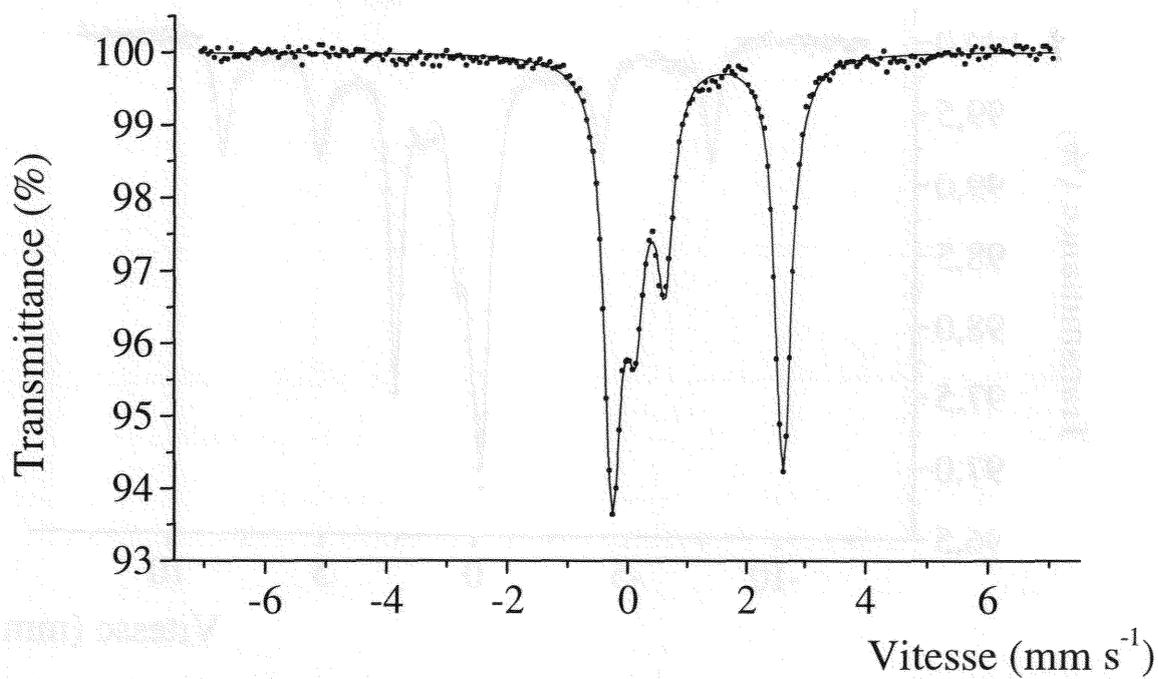
Nous appelons  $t_0$  l'instant où la solution de thiosulfate de sodium est introduite dans le bécher.

Figure VII-13 : Suivi par spectrométrie Mössbauer du composé pour  $R = 0,6$ .1) :  $t = t_0 + 5$ mn.2) :  $t = t_0 + 10$ mn.

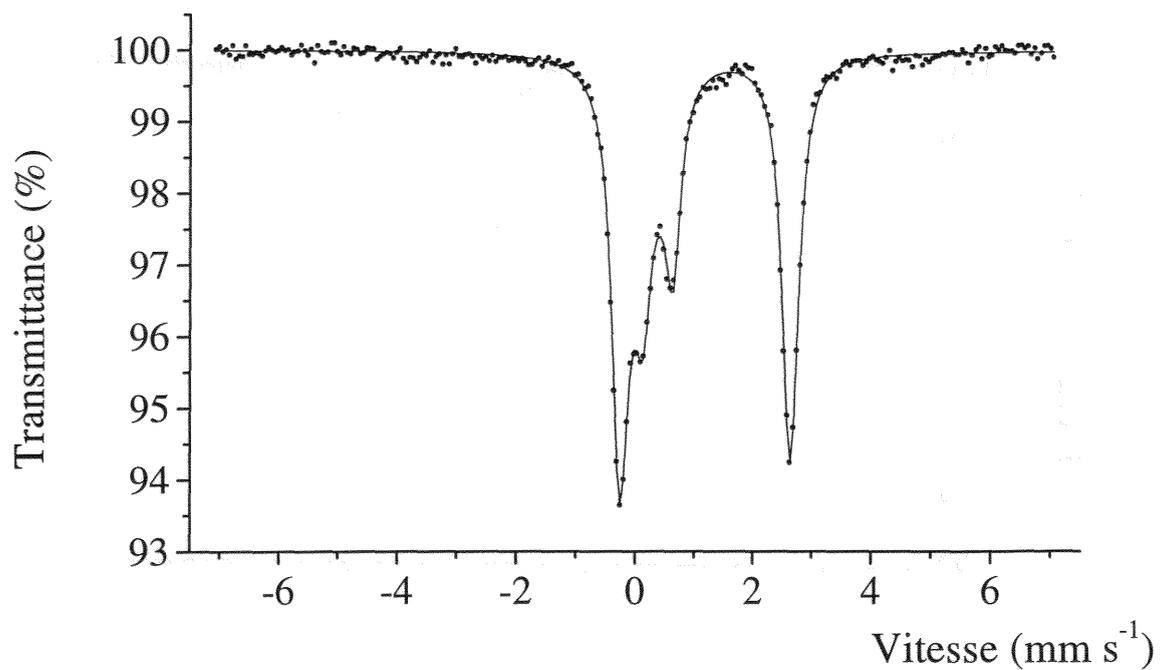




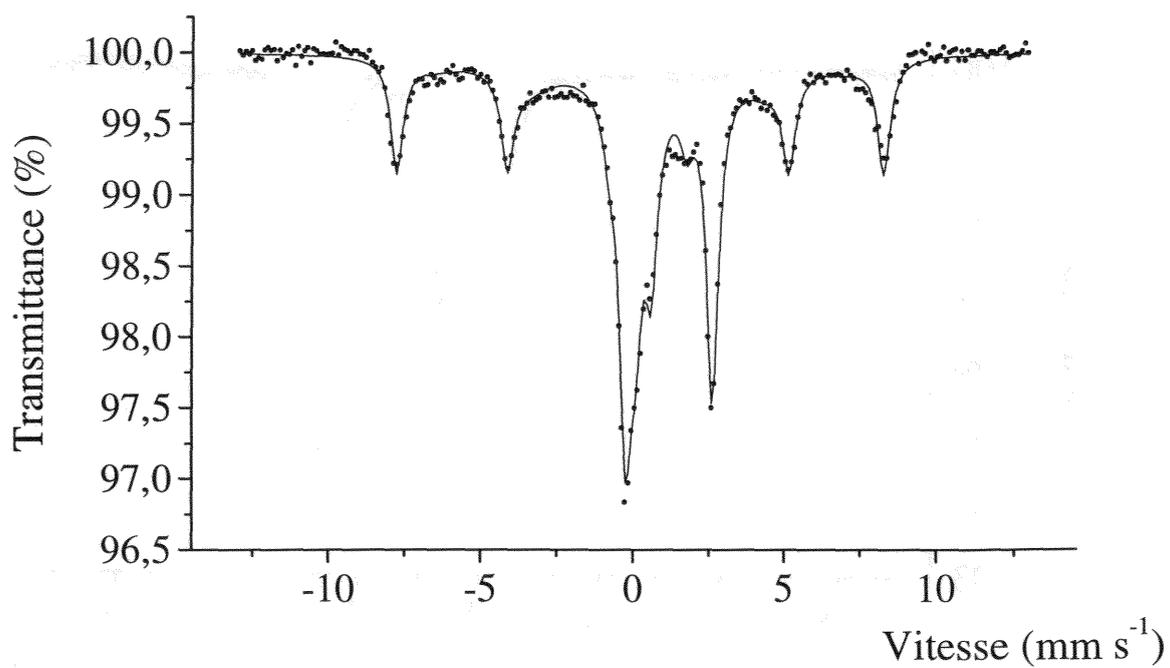
5) :  $t = t_0 + 45mn = T_{g1}$ .



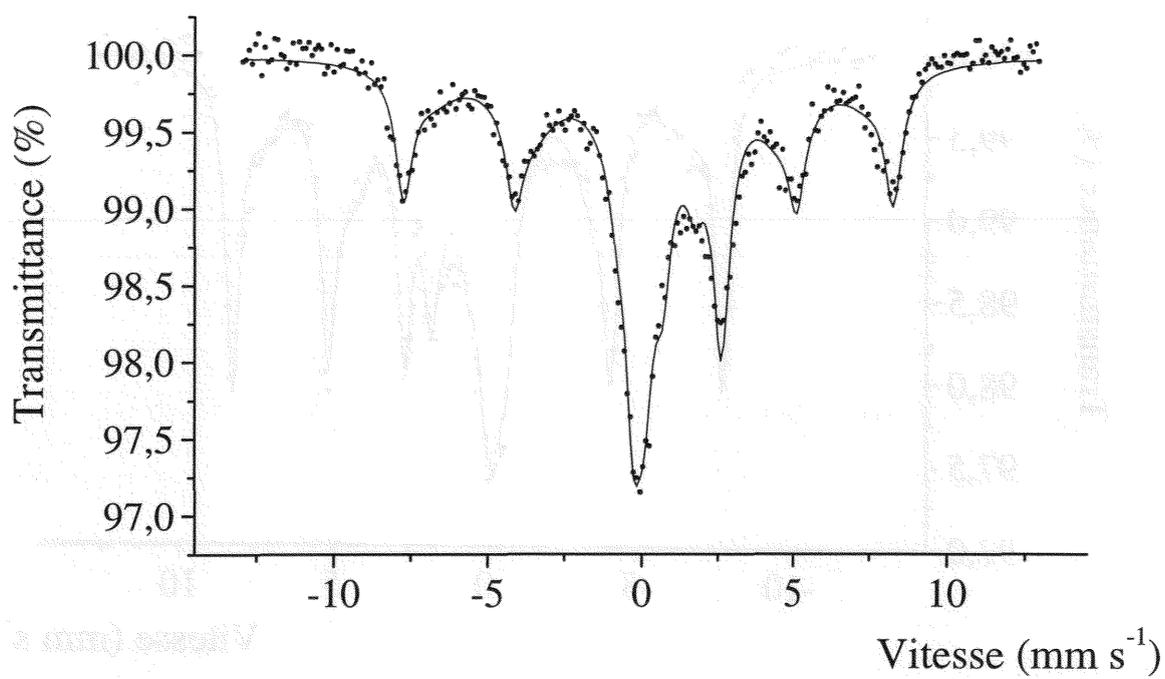
6) :  $t = t_0 + 60mn$ .



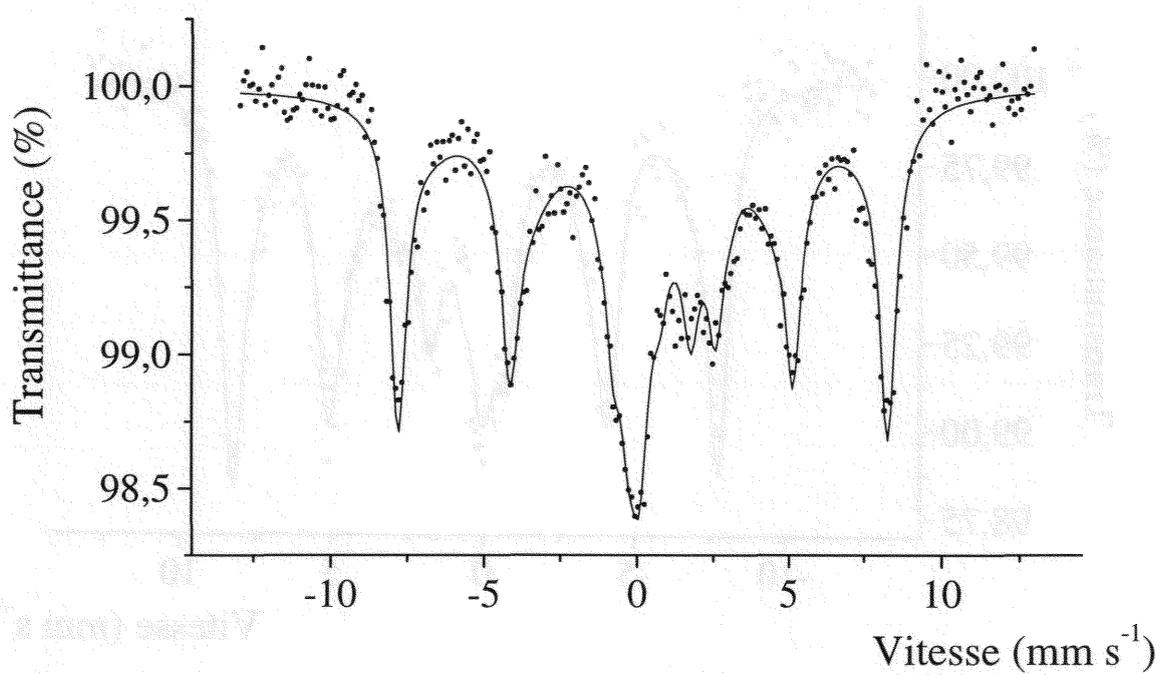
7) :  $t = t_0 + 75\text{mn} = T_{g2}$ .



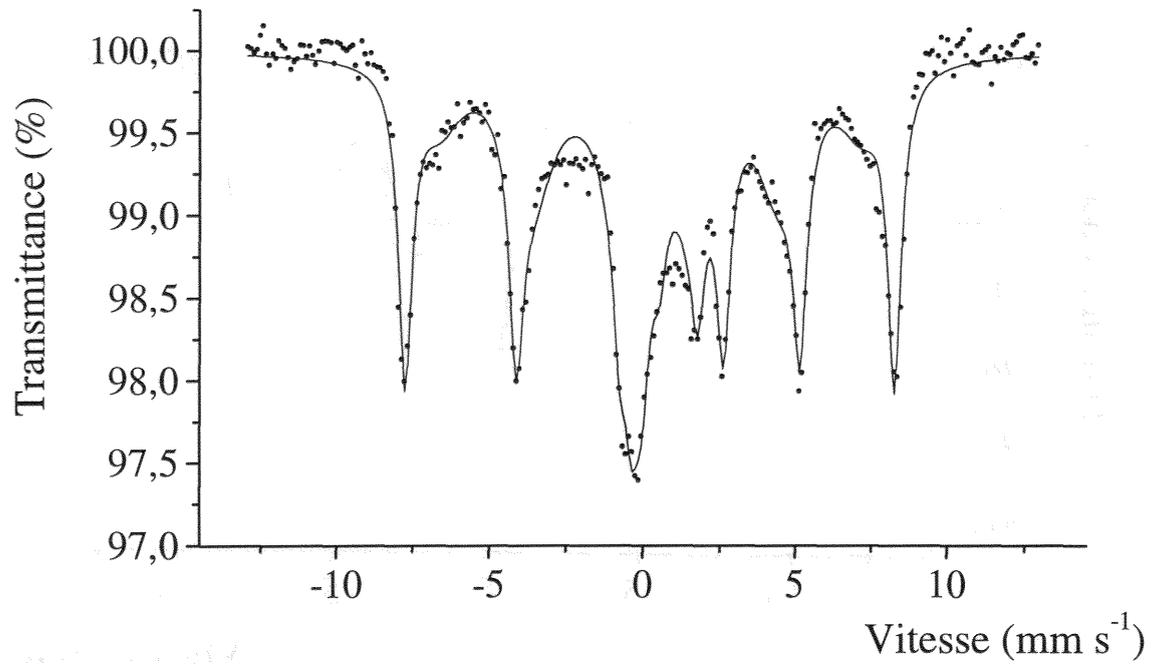
8) :  $t = t_0 + 90\text{mn}$ .



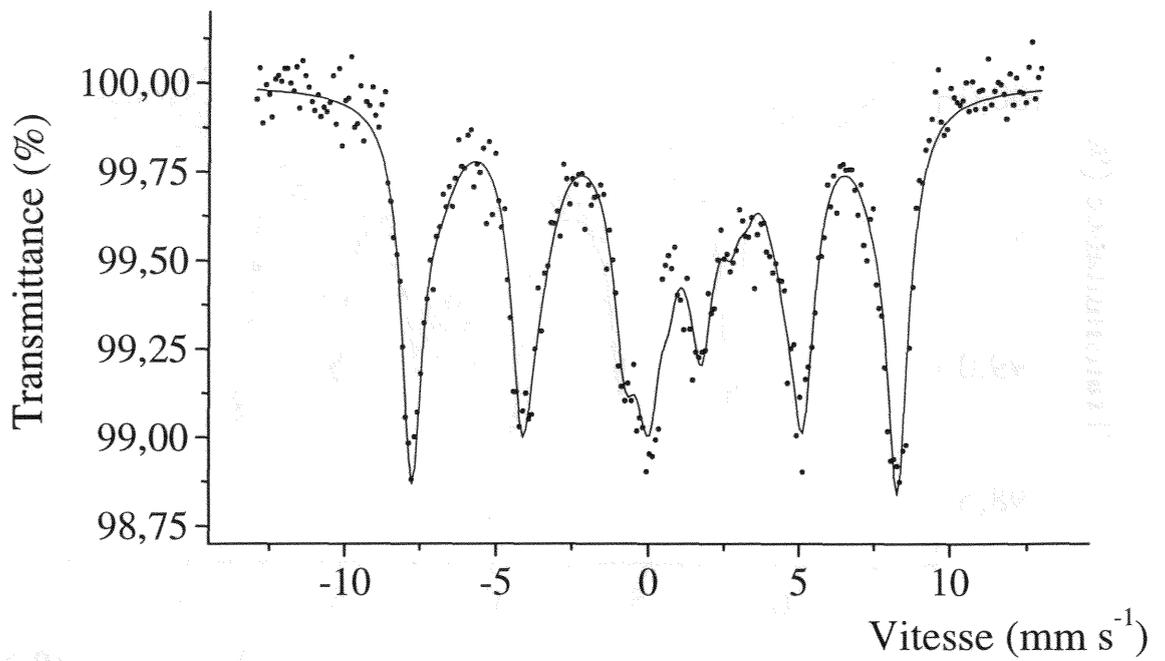
9) :  $t = t_0 + 100\text{mn}$ .



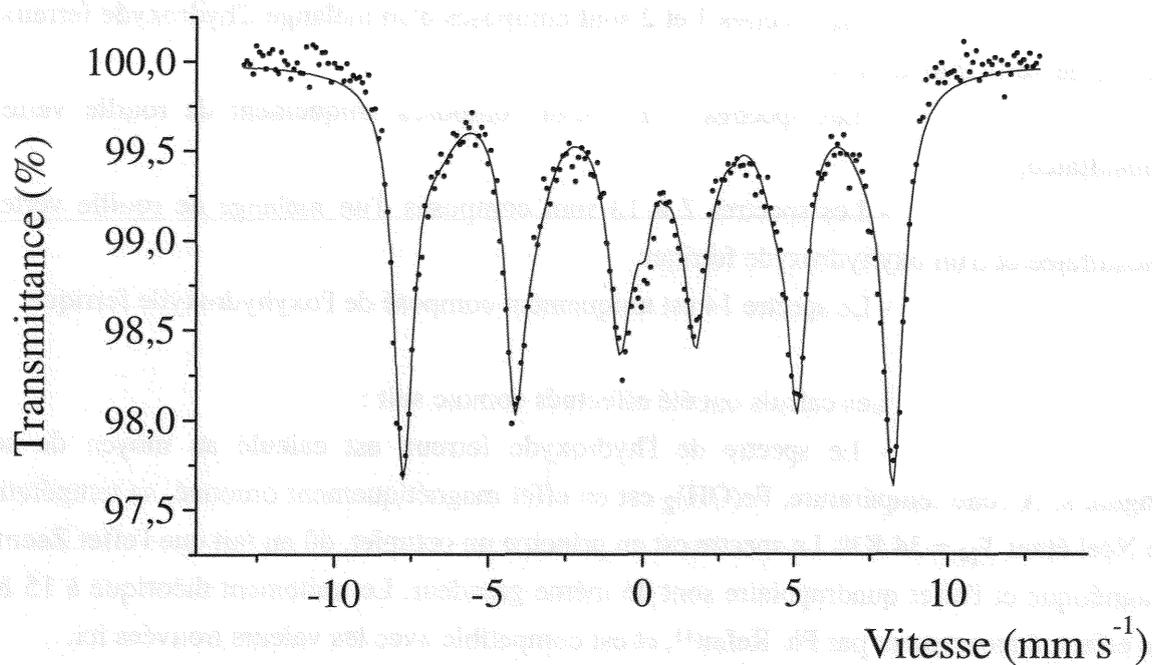
10) :  $t = t_0 + 110\text{mn} = T_{g3}$ .



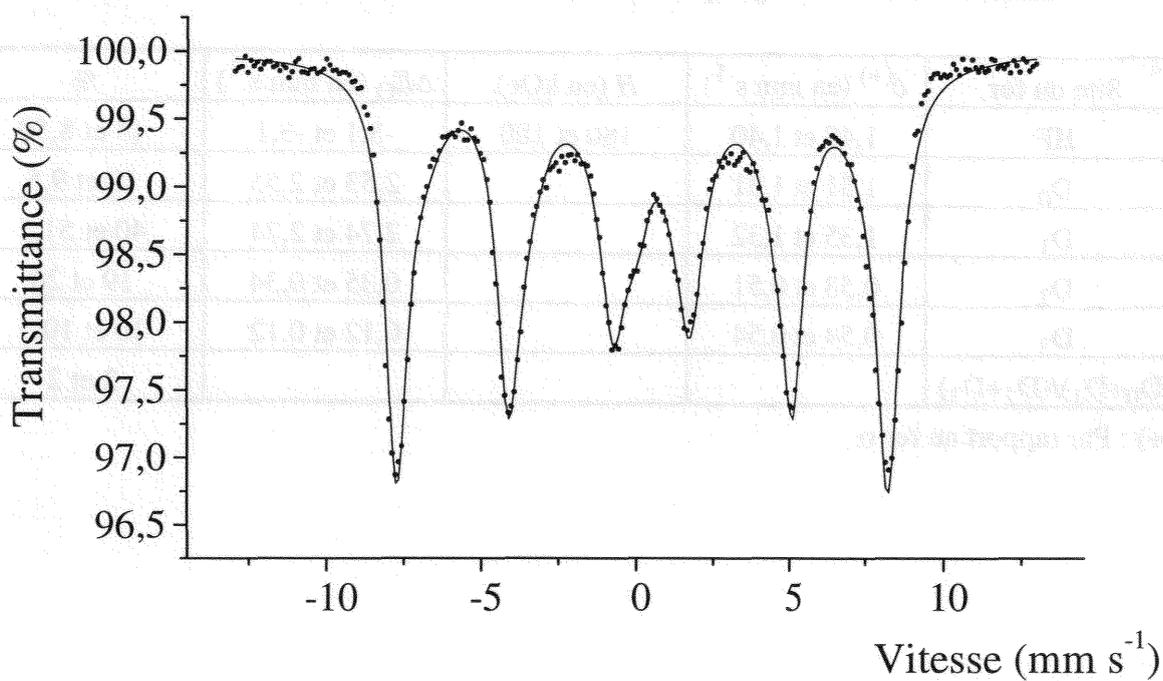
11) :  $t = t_0 + 120mn.$



12) :  $t = t_0 + 130mn.$



$$13) t = t_0 + 140 \text{ mn} = T_f.$$



$$14) : t = t_0 + 150 \text{ mn}.$$

Pour les 14 spectres présentés, nous distinguerons quatre catégories :

- Les spectres 1 et 2 sont composés d'un mélange d'hydroxyde ferreux et de rouille verte thiosulfatée.
- Les spectres 3 à 7 sont composés uniquement de rouille verte II thiosulfatée.
- Les spectres 7 à 13 sont composés d'un mélange de rouille verte II thiosulfatée et d'un oxyhydroxyde ferrique.
- Le spectre 14 est uniquement composé de l'oxyhydroxyde ferrique.

Les calculs ont été effectués comme suit :

- Le spectre de l'hydroxyde ferreux est calculé au moyen de sept singulets. A cette température,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  est en effet magnétiquement ordonné, sa température de Néel étant  $T_N = 34 \text{ K}^{10}$ . Le spectre est en principe un octuplet, dû au fait que l'effet Zeeman magnétique et l'effet quadrupolaire sont de même grandeur. Le traitement théorique à 15 K a été effectué récemment par Ph. Refait<sup>11</sup>, et est compatible avec les valeurs trouvées ici.
- Le spectre de rouille verte thiosulfatée est calculé avec quatre doublets comme précédemment (figure VII-10 et VII-11).
- Le spectre de l'oxyhydroxyde ferrique est calculé avec deux sextuplets.

**Tableau VII-8 : Mélange hydroxyde ferreux et rouille verte II thiosulfatée.**

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	$H$ (en kOe)	$\Delta E_O$ (en $\text{mm s}^{-1}$ )	%
HF	1,40 et 1,40	180 et 180	-3,1 et -3,1	13 et 8,50
D <sub>0</sub>	1,31 et 1,31		2,53 et 2,55	18 et 9,5
D <sub>1</sub>	1,35 et 1,32		2,74 et 2,74	40 et 51,5
D <sub>2</sub>	0,53 et 0,51		0,35 et 0,34	19 et 20
D <sub>3</sub>	0,54 et 0,54		0,12 et 0,12	10 et 10,5
$(D_0+D_1)/(D_2+D_3)$				2 et 2

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

<sup>10</sup> H. Miyamoto, T. Shinjo, Y. Bando and T. Takada, Mössbauer effect of  $\text{Fe}^{57}$  in  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ, (1967), 45, pp 333-341.

<sup>11</sup> Ph. Refait, A. Charton and J.M.R. Génin, identification, composition, thermodynamic and structural properties of pyroaurite-like Fe(II)-Fe(III) hydroxy-oxalate green rust. Eur. J. Miner., (1998), submitted.

**Tableau VII-9 : Rouille verte II thiosulfatée seule.**

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_O$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$W$ (en mm s <sup>-1</sup> )	%
D <sub>0</sub>	de 1,31 à 1,32	de 2,58 à 2,73	de 0,31 à 0,34	de 9,50 à 27,70
D <sub>1</sub>	de 1,31 à 1,33	de 2,88 à 2,93	de 0,31 à 0,34	de 38,70 à 56,50
D <sub>2</sub>	de 0,50 à 0,51	de 0,39 à 0,53	de 0,31 à 0,34	de 23 à 30
D <sub>3</sub>	de 0,43 à 0,53	de 0,11 à 0,16	de 0,31 à 0,34	de 3 à 10
(D <sub>0</sub> +D <sub>1</sub> )/(D <sub>2</sub> +D <sub>3</sub> )				de <b>1,92</b> à <b>2,11</b>

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

**Tableau VII-10 : Mélange rouille verte II thiosulfatée et oxyhydroxyde ferrique.**

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$H$ (en kOe)	$\Delta E_O$ (en mm s <sup>-1</sup> )	%
D <sub>0</sub>	de 1,31 à 1,42		de 2,72 à 2,84	de 0,50 à 21
D <sub>1</sub>	de 1,34 à 1,55		de 2,85 à 3,00	de 0,70 à 22
D <sub>2</sub>	de 0,47 à 0,55		de 0,52 à 0,66	de 0,25 à 18
D <sub>3</sub>	de 0,38 à 0,42		de 0,12 à 0,20	de 0,35 à 3,5
(D <sub>0</sub> +D <sub>1</sub> )/(D <sub>2</sub> +D <sub>3</sub> )				de <b>1,88</b> à <b>2,15</b>
S <sub>1</sub>	de 0,47 à 0,49	de 496 à 498	de -0,2 à -0,3	de 23 à 57
S <sub>2</sub>	de 0,45 à 0,53	de 426 à 446	de -0,1 à -0,2	de 26,5 à 47

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

**Tableau VII-11 : Oxyhydroxyde ferrique seul.**

Site du fer	$\delta^{(+)}$ (en mm s <sup>-1</sup> )	$H$ (en kOe)	$\Delta E_O$ (en mm s <sup>-1</sup> )	%
S <sub>1</sub>	0,49	496	-0,25	60,40
S <sub>2</sub>	0,53	442	-0,13	39,60

(+) : Par rapport au fer  $\alpha$ .

Le résultat le plus important est que la rouille verte qui est présente du début à la fin de l'oxydation garde tout au long du déroulement de l'expérience le même rapport ions ferreux sur ions ferrique de 2/1. La rouille verte se caractérise donc par une composition parfaitement définie.

Il n'est par contre pas possible d'interpréter à l'heure actuelle la présence des accidents T<sub>g2</sub> et T<sub>g3</sub>. T<sub>g2</sub> correspond à peu près au début de la transformation de la rouille verte thiosulfatée en FeOOH et T<sub>f</sub> à la fin de cette réaction.

Grâce à ces différentes études, nous avons confirmé la formation d'une nouvelle rouille verte thiosulfatée et l'analyse par diffraction des rayons X nous permettra de savoir si elle est de type I ou II.

e) : Diffraction des rayons X :

Nous avons travaillé avec un montage par transmission.

La rouille verte étant toujours aussi instable il faut qu'elle soit à l'abri de l'air pendant l'analyse afin de ne pas présenter des pics supplémentaires provenant de produits de fin d'oxydation. Il faut de plus que le produit soit sec afin de minimiser le fond continu. Pour remplir ces deux conditions nous sommes dans l'obligation de préparer des échantillons dans une boîte à gants.

La boîte à gants étant sous atmosphère inerte d'azote, il est possible de filtrer la rouille verte sans risquer de voir apparaître une pellicule rouge d'oxydation à sa surface. Après l'avoir récupérée il suffit de la sécher à l'aide d'un sèche-cheveux, en prenant bien garde de ne pas trop la chauffer pour éviter toute transformation. Les cristallites de rouille verte ainsi obtenues sont réduites en poudre, poudre alors versée dans un tube en verre de Lindemann qu'il suffit de sceller hermétiquement sous la flamme. Le diamètre du tube utilisé est de 1 millimètre, épaisseur suffisamment faible pour ne pas trop altérer la qualité du diagramme.

Deux diagrammes sont présentés ci-après. L'indexation des différents pics est celle de Bernal et *coll.*. Nous avons simplement indexé les trois premiers pics, pour montrer qu'ils appartiennent bien à un composé de type rouille verte II.

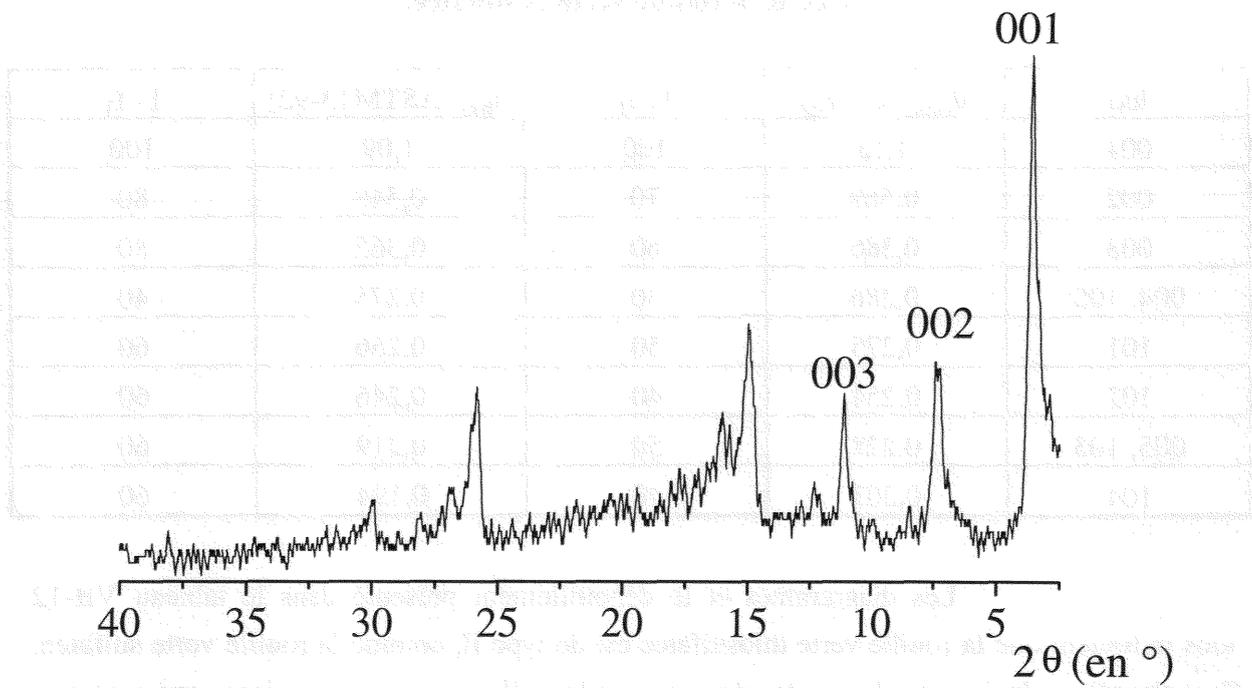


Figure VII-14 : Diagramme de diffraction des rayons X n°1 de rouille verte thiosulfatée.

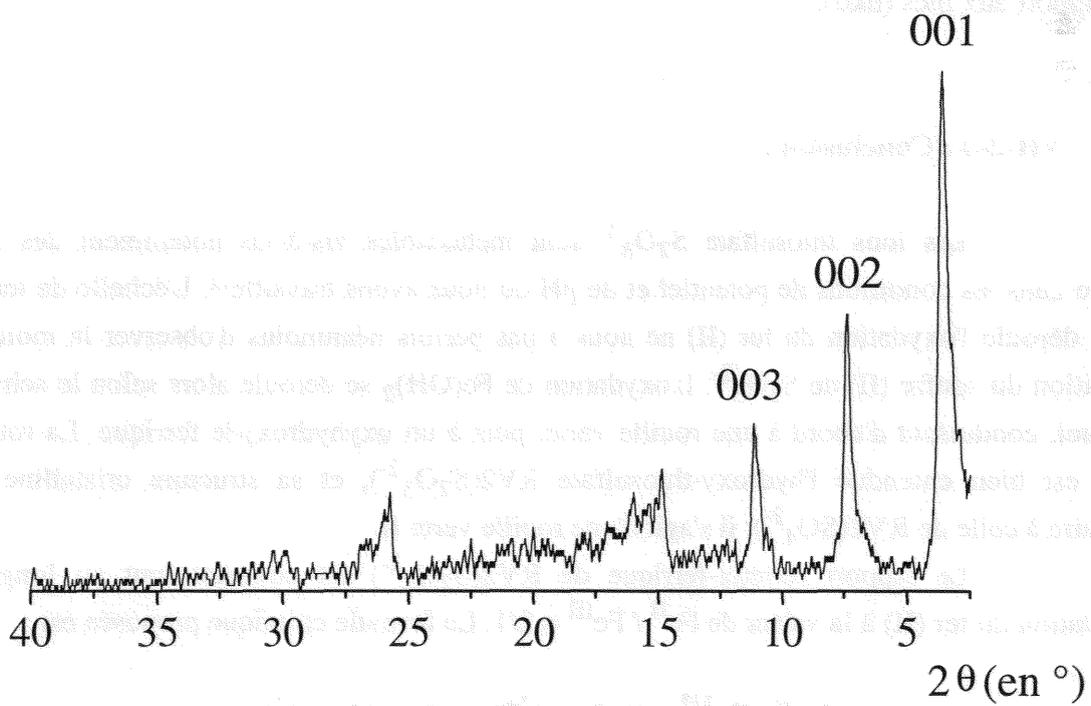


Figure VII-15 : Diagramme de diffraction des rayons X n°2 de rouille verte thiosulfatée.

**Tableau VII-12 : Comparaison des pics de la rouille verte thiosulfatée à ceux de la rouille verte II sulfatée.**

hkl	d <sub>obs.</sub> (en nm)	I / I <sub>1</sub>	d <sub>hkl</sub> (ASTM13-92)	I / I <sub>1</sub>
001	1,13	100	1,09	100
002	0,569	70	0,548	80
003	0,386	60	0,365	80
004, 100	0,286	30	0,275	40
101	0,275	50	0,266	60
102	0,254	40	0,246	60
005, 103	0,228	50	0,219	60
104	0,203	40	0,194	60

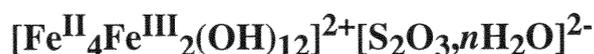
Les diagrammes et le dépouillement présenté dans le tableau VII-12 nous indiquent que la rouille verte thiosulfatée est de type II, comme la rouille verte sulfatée. Ceci s'explique bien entendu par la géométrie et la taille de ces deux anions, qui sont très voisines,  $S_2O_3^{2-}$  s'apparentant à un sulfate où l'on aurait substitué un atome d'oxygène de la base du tétraèdre par un atome de soufre.

Les intensités des pics diffèrent d'un spectre à l'autre et témoignent de phénomènes d'orientation préférentielle, qui viennent favoriser plus ou moins les pics (001) par rapport aux pics (hk0).

#### VII-2-4 : Conclusion :

Les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  sont métastables vis-à-vis notamment des ions sulfate dans les conditions de potentiel et de pH où nous avons travaillé<sup>12</sup>. L'échelle de temps où se déroule l'oxydation du fer (II) ne nous a pas permis néanmoins d'observer la moindre oxydation du soufre (II) de  $S_2O_3^{2-}$ . L'oxydation de  $Fe(OH)_2$  se déroule alors selon le schéma habituel, conduisant d'abord à une rouille verte, puis à un oxyhydroxyde ferrique. La rouille verte est bien entendue l'hydroxy-thiosulfate  $RV2(S_2O_3^{2-})$ , et sa structure cristalline est similaire à celle de  $RV2(SO_4^{2-})$ ; il s'agit d'une rouille verte II.

Le rapport ferreux-ferrique de  $RV2(S_2O_3^{2-})$  est constant tout au long de l'oxydation du fer (II) à la valeur de  $Fe^{II} / Fe^{III} = 2/1$ . La formule chimique proposée est :



<sup>12</sup> M. Pourbaix et A. Pourbaix, Rapports techniques CEBELCOR 159, RT 299, (1990).

# CHAPITRE VIII



## VIII

# STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ROUILLE VERTE II SULFATEE

### VIII-1 : Introduction.

Avant toute investigation permettant de déterminer ou tout du moins d'approcher au mieux la structure cristallographique de la rouille verte II sulfatée, il conviendrait de confirmer sans aucune ambiguïté la formule chimique du composé. Un certain nombre d'expériences ont été mises en place dans ce but, comme la minéralisation des composés avec le nickel ou le magnésium, décrite au chapitre VI. Mais le meilleur moyen de confirmer cette formule chimique, est de travailler sur la rouille verte elle-même.

#### VIII-1-1 : Détermination de la teneur en chaque élément :

Un paramètre est connu sans erreur possible, le rapport cations ferriques sur cations ferreux qui vaut  $1/2$ , obtenu grâce à la spectrométrie Mössbauer.

L'autre paramètre important pour la détermination de la formule chimique et qui pose souvent des interrogations est le rapport fer sur soufre. Pour le déterminer nous avons utilisé la sonde du microscope électronique à transmission, sur un échantillon ayant été préparé comme l'a été la rouille verte II thiosulfatée pour l'analyse par diffraction des rayons X. Nous avons sondé à plusieurs endroits, obtenant les résultats suivants :

**Tableau VIII-1 : Teneur en fer et en soufre de la rouille verte II sulfatée.**

n° endroit	nb de cps Fe	nb cps S	% du fer	% du soufre	Fe / S
1	1 596,70	154,64	86,16	13,84	6,22
2	751,07	74,99	86,05	13,95	6,16
3	730,12	73,63	85,81	14,18	6,05
4	1 305,53	131,32	84,92	14,05	6,04

Si nous procédons à la moyenne de ces différentes valeurs, on trouve :

$$\text{Fe / S} = 6,1; \text{ c'est-à-dire } 6.$$

Ceci confirme la formule  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4, n\text{H}_2\text{O}$  préalablement proposée. En conséquence la formule avancée par Schwertmann et Fechter<sup>1</sup>, correspondant à un sulfate pour trois atomes de fer doit être abandonnée.

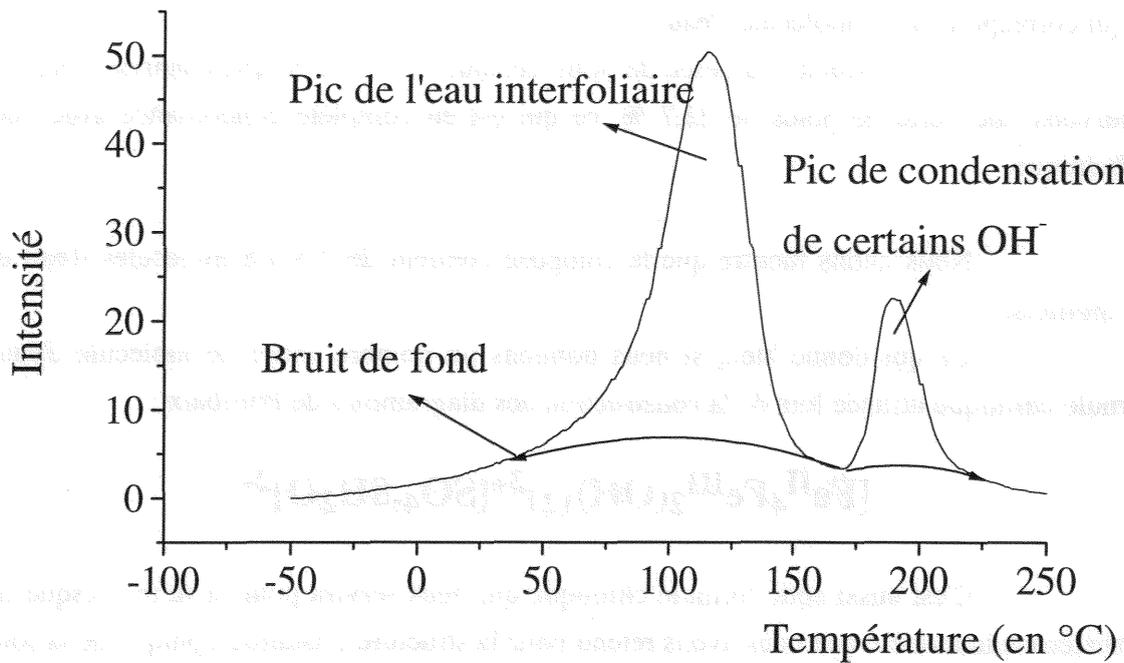
Pour préciser la formule de la rouille verte II sulfatée, il ne manque plus que de déterminer le nombre de molécules d'eau.

#### VIII-1-2 : Nombre de molécules d'eau :

Pour déterminer ce paramètre nous avons utilisé l'analyse enthalpique différentielle (AED). L'analyse a été effectuée sur un domaine de température allant de - 100 à 600 °C avec deux vitesses de montée en température, la première de 5 °C mn<sup>-1</sup>, l'autre de 2 °C mn<sup>-1</sup>. Nous avons travaillé en creuset ouvert afin de faciliter l'interprétation des différents pics donnés par la DSC, mais aussi pour avoir une vérification de l'analyse enthalpique par simple calcul de perte de masse. Les deux vitesses conduisent à des composés finals différents, 5 °C mn<sup>-1</sup> produisant de la maghémite (fiche ASTM Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n° 39-1346) tandis que 2 °C mn<sup>-1</sup> donne de l'hématite (fiche ASTM Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n° 24-0072), mais cependant les courbes enthalpiques sont reproductibles.

Comme les courbes de DSC sont plus facilement interprétables à 5 °C mn<sup>-1</sup>, cette vitesse a donc été retenue. La figure VIII-1 représente la DSC de la rouille verte II sulfatée pour un domaine de température allant de - 100 °C à 250 °C, au delà les autres pics ne sont pas imputable à la perte d'eau du composé.

<sup>1</sup> U. Schertmann and H. Fechter, Clay Minerals, 29, (1994), pp 87-92.



**Figure VIII-1 : Diagramme DSC de la rouille verte II sulfatée pour des températures allant de - 100 à 250 °C à la vitesse de 5 °C mn<sup>-1</sup>.**

Le premier pic, vers 117 °C, correspond aux molécules d'eau qui se vaporisent, c'est la déshydratation de l'eau interfoliaire. Le second pic, vers 190 °C, correspond à la condensation d'une partie des hydroxyles.

Nous présentons les divers résultats des intégrations des deux pics dans le tableau qui suit.

**Tableau VIII-2 : Intégration des pics de DSC de l'eau.**

Domaine de température	Poids initial de produit en mg	$\Delta H$ endo en mJ	$\Delta H$ endo en J g <sup>-1</sup>	Chaleur latente en J g <sup>-1</sup>	% en poids
de 42 à 161 °C	12,67	5605,9	442,45	Vaporisation 2 444,5	18,1
de 172 à 224 °C	12,67	1238,9	97,8	Vaporisation 2 444,5	4

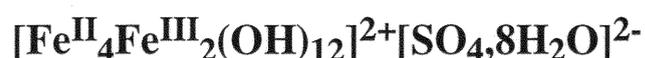
Pour l'ensemble des pics nous avons 22,1 % d'eau au total, dont le pic vers 117 °C qui correspond à 18,1 %. D'après notre formule chimique ceci correspond de 7,5 à 8

molécules d'eau à l'intérieur du composé. Pour le pic vers 190 °C nous avons alors 4 % d'eau ce qui correspond à 1,5 molécule d'eau.

En procédant à la pesée de notre échantillon avant et après analyse DSC, nous observons une perte de poids de 22,7 %, ce qui est en complète concordance avec l'étude enthalpique.

Nous avons montré que le composé contient de 7,5 à 8 molécules d'eau dans ses feuillets.

Ce qui donne bien, si nous donnons un nombre entier de molécule d'eau, la formule chimique utilisée lors de la construction des diagrammes de Pourbaix :



C'est aussi cette formule chimique qui nous servira pour la suite, lorsque nous présenterons le modèle que nous avons retenu pour la structure cristallographique de la rouille verte II sulfatée.

## VIII-2 : Etude cristallographique.

Il est clair que le modèle proposé tiendra compte des résultats de spectrométrie Mössbauer obtenus sur la rouille verte II tout au long de ce mémoire. Mais la principale étude sera basée sur les diagrammes de diffraction des rayons X.

### VIII-2-1 : Etudes antérieures :

Le premier diagramme de diffraction des rayons X de la rouille verte II sulfatée est décrit en 1959 par Bernal et *coll.* La rouille verte I chlorurée qui cristallise dans le système rhomboédrique est alors distinguée de la rouille verte II sulfatée qui cristallise dans le système trigonal. La maille proposée alors pour  $\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$  correspond à  $a = 0,32 \text{ nm}$  et  $c = 1,1 \text{ nm}$ . L'axe  $c$  est perpendiculaire aux feuillets, qui sont de deux types, des feuillets d'hydroxyde de fer et des feuillets de sulfates. Le paramètre  $c$  correspond alors à la distance séparant deux feuillets de même type. De la même façon, le paramètre  $a$  correspond à la distance OH-OH dans le plan de base. Un tel modèle suppose donc que la structure soit désordonnée, à l'instar de ce que l'on observe pour les composés de type rouille verte I.

La maille primitive ne comprend qu'un atome de fer, 1/6 d'atome de soufre, impliquant effectivement que  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  occupent aléatoirement des sites cristallographiques identiques, et que les ions sulfate se placent tout aussi aléatoirement dans un site disponible sur 8.

Récemment, certains auteurs<sup>2</sup> ont imprudemment généralisé à la rouille verte II sulfatée les études cristallographiques menées antérieurement sur les rouilles vertes I, et donc adopté le système rhomboédrique.

Pour clarifier définitivement la situation, une étude détaillée, basée sur des diffractogrammes précis, s'imposait.

<sup>2</sup> H.C.B. Hansen and R.M. Taylor, Clay Miner., 26, (1991), pp 311-327.

### VIII-2-2 : Diagramme de diffraction des rayons X :

Nos recherches sont basées sur deux types de diagrammes : ceux obtenus à partir de poudres et ceux obtenus avec des plaquettes orientées selon l'axe  $c$ , méthode très utilisée pour la détermination des structures de composés lamellaires.

#### a) : Etude radiocristallographique de composés lamellaires :

Ces composés sont étudiés à l'aide d'un diffractomètre à compteur. L'exploration du réseau réciproque de ces cristaux lamellaires orientés est réalisée au moyen d'une méthode mise au point au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré.

#### - Pour les réflexions (00m) :

Grâce à leur texture orientée, ces échantillons permettent d'isoler aisément l'ensemble des réflexions (00m) qui sont généralement intenses et relativement fines, et qui permettent de mesurer la période d'identité  $I_c$  du composé.

L'enregistrement des réflexions (00m) se fait en orientant initialement l'échantillon de telle sorte que, lorsque le compteur est en position zéro, l'axe  $\vec{c}$  de cet échantillon (ou  $\vec{c}^*$  du réseau réciproque associé), qui est normal aux feuillettes, soit perpendiculaire à la direction source-compteur.

L'échantillon et le compteur tournent respectivement des angles  $\theta$  et  $2\theta$  autour de l'axe du goniomètre : cet angle  $\theta$  est tel qu'un nœud (00m) du réseau réciproque soit situé sur la sphère d'Ewald (figure VIII-4) : la famille de plans (00m) est alors en position de réflexion, puisque la relation de Bragg est vérifiée. En balayant l'ensemble des angles  $\theta$ , on enregistre les diverses réflexions (00m).

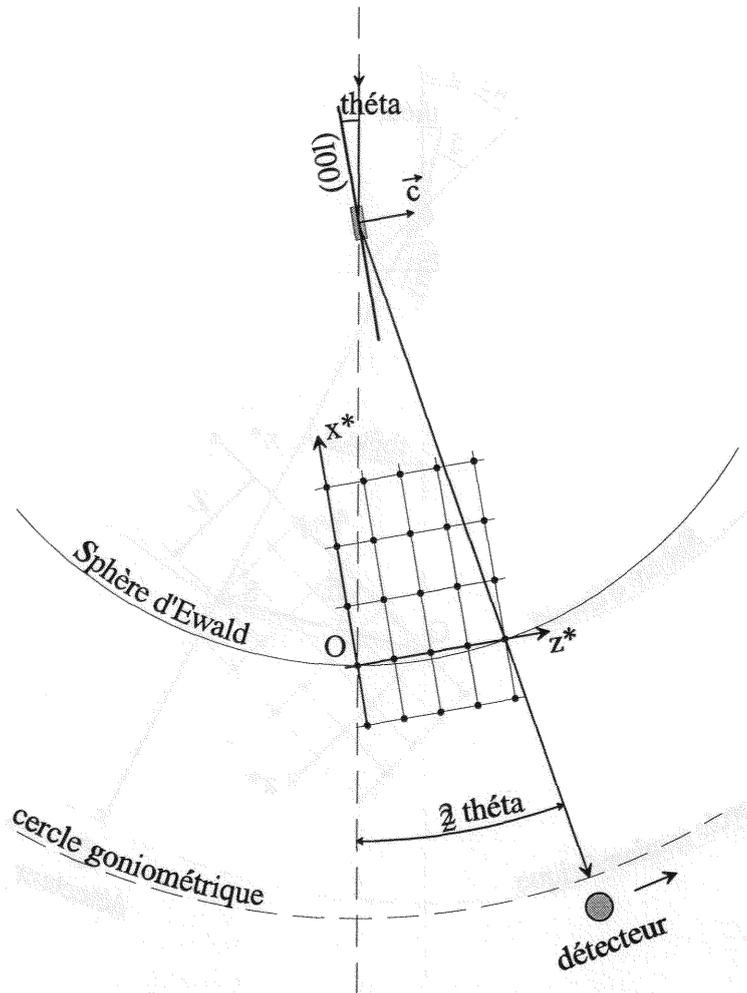


Figure VIII-4 : Etude des réflexions (00m).

- Pour les réflexions (hk0) :

Comme l'indique la figure VIII-5, l'échantillon est placé initialement de telle façon que lorsque le compteur est en position zéro, l'axe  $\vec{c}$  de cet échantillon soit parallèle à la direction source-compteur.

L'échantillon et le compteur tournent respectivement des angles  $\theta$  et  $2\theta$  autour de l'axe du goniomètre figure VIII-5. Si l'angle  $\theta$  est tel qu'un nœud (hk0) de la strate équatoriale du réseau réciproque vienne se placer sur la sphère d'Ewald, les plans (hk0) sont alors en position de réflexion.

Il suffit de balayer l'ensemble des valeurs de l'angle pour enregistrer ainsi la succession des diverses réflexions (hk0).

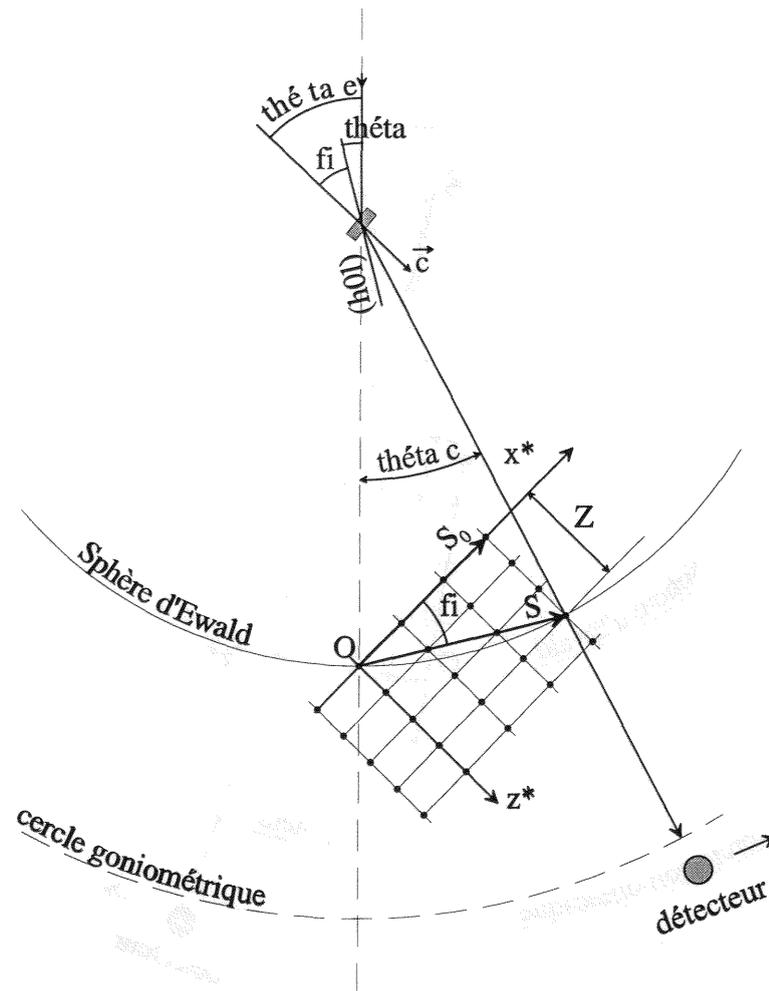


Figure VIII-5: Etude des réflexions (hk0).

- Pour les réflexions (hkl) :

Dans ce cas, les mouvements de rotation de l'échantillon et du compteur sont désolidarisés.

Le déplacement le long d'une ligne réciproque (hk), perpendiculaire au plan des feuillets, est obtenu en faisant varier le couple  $\theta_e$  (angle de rotation de l'échantillon) et  $\theta_c$  (angle de rotation du compteur) de la façon suivante :

$$\theta_c = 2 \operatorname{Arcsin}(\lambda S / 2)$$

$$\theta_e = \theta_c / 2 - \varphi$$

$$\varphi = \operatorname{Arctg}(Z / S_0)$$

avec :  $S = |\vec{S}| = (S_0^2 + Z^2)^{1/2}$  module du vecteur diffusion.

$S_0$  = distance du nœud hk0 à l'origine de l'espace réciproque.

$Z$  = cote du point où se fait la mesure sur la ligne hk.

$\lambda$  = longueur d'onde de la radiation utilisée.

L'utilisation de cette méthode nous a permis d'obtenir deux spectres, l'un ne comportant que les réflexions (00m) (figure VIII-6) et l'autre comportant les réflexions (hk0) (figure VIII-7), et des réflexions (00m) très atténuées.

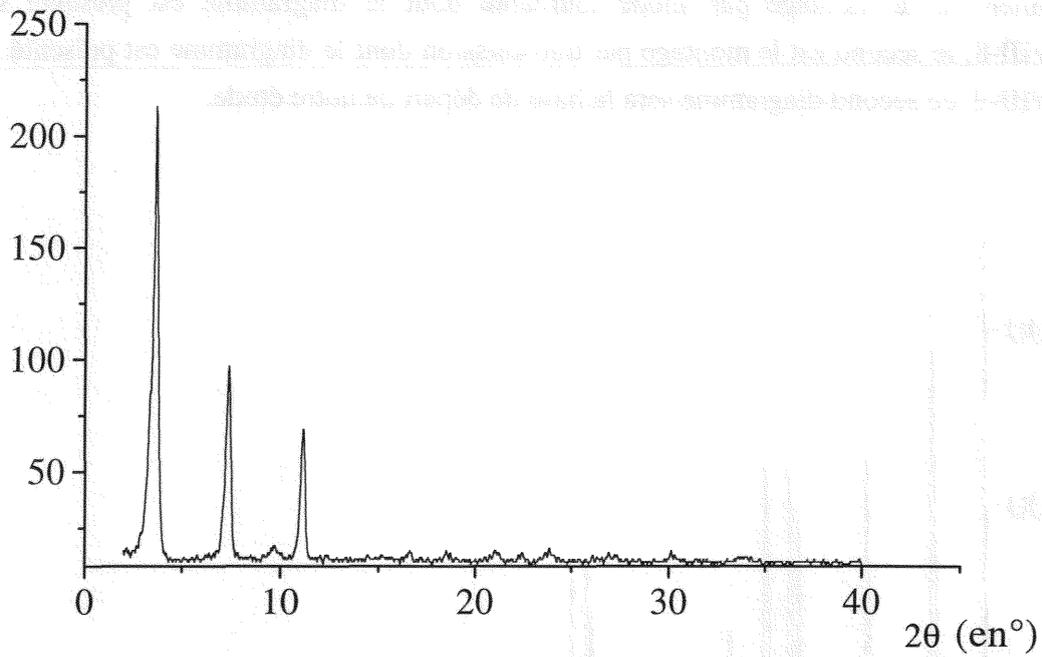


Figure VIII-6 : Réflexions (00m).

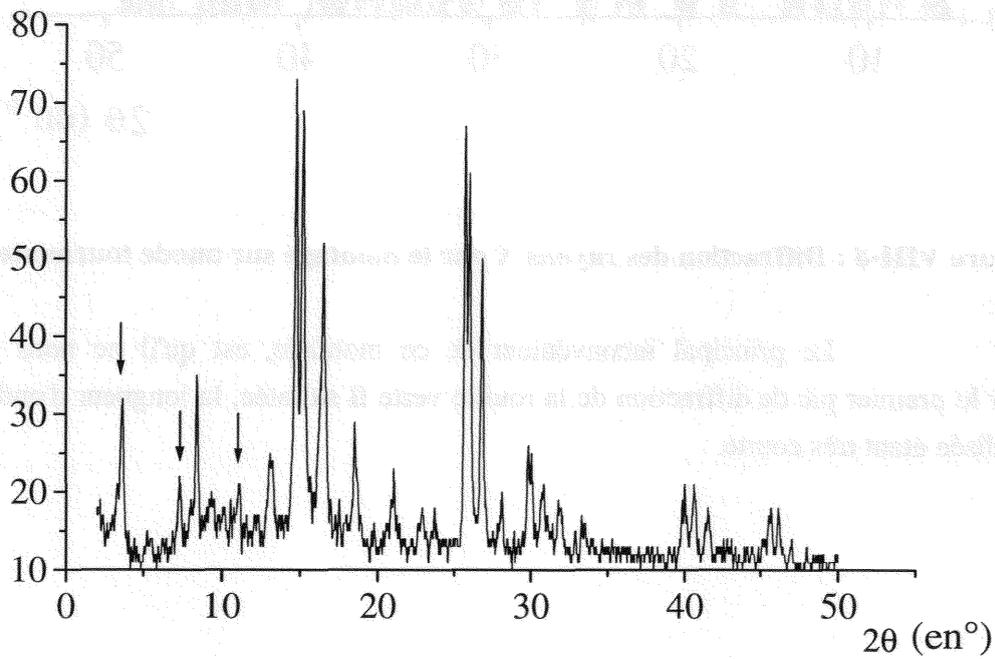
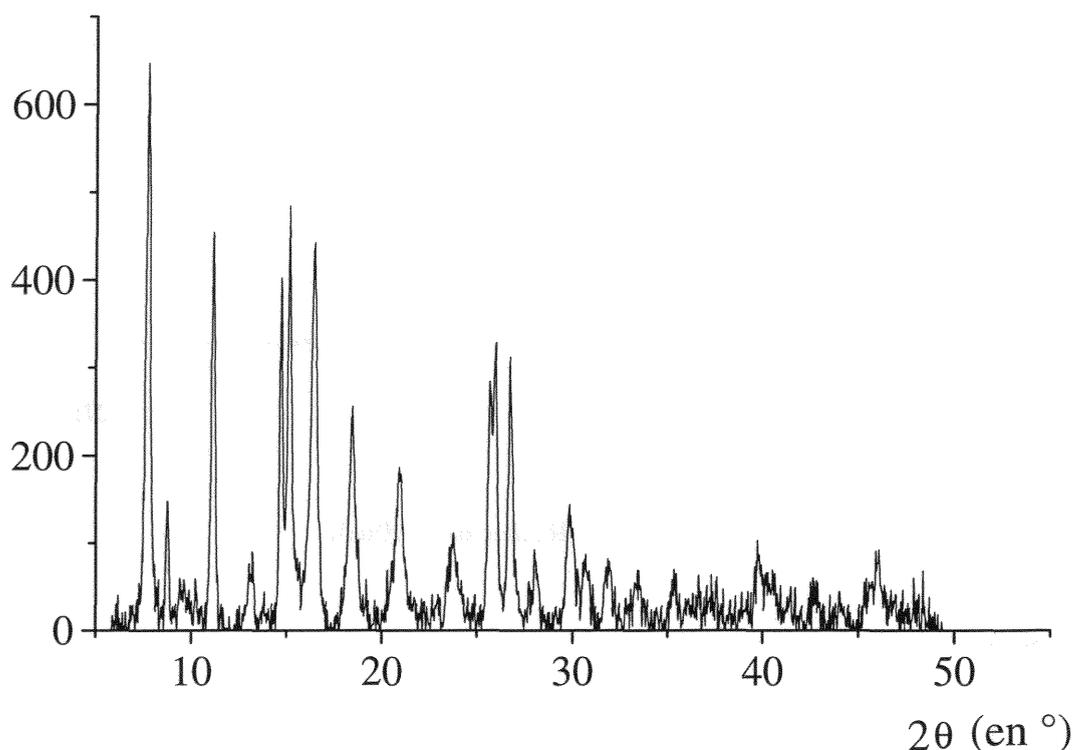


Figure VIII-7 : Réflexions (hk0).

Les flèches indiquent les pics (00m) encore visibles, mais très atténués.

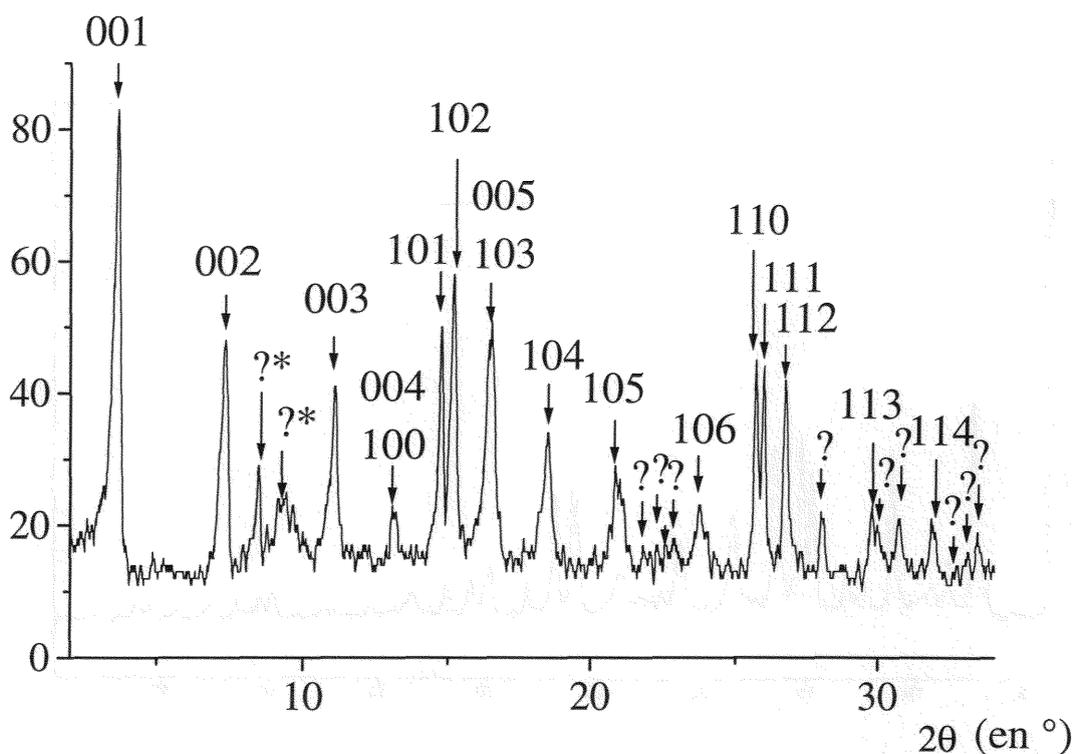
b) : Etude radiocristallographique de diagrammes de poudre :

Pour effectuer cette étude nous avons utilisé deux montages différents. Le premier est le montage par anode tournante dont le diagramme est présenté sur la figure VIII-8, le second est le montage par transmission dont le diagramme est présenté sur la figure VIII-9, ce second diagramme sera la base de départ de notre étude.



**Figure VIII-8 : Diffraction des rayons X par le montage sur anode tournante.**

Le principal inconvénient de ce montage, est qu'il ne nous permet d'observer le premier pic de diffraction de la rouille verte II sulfatée, la longueur d'onde de la source utilisée étant très courte.



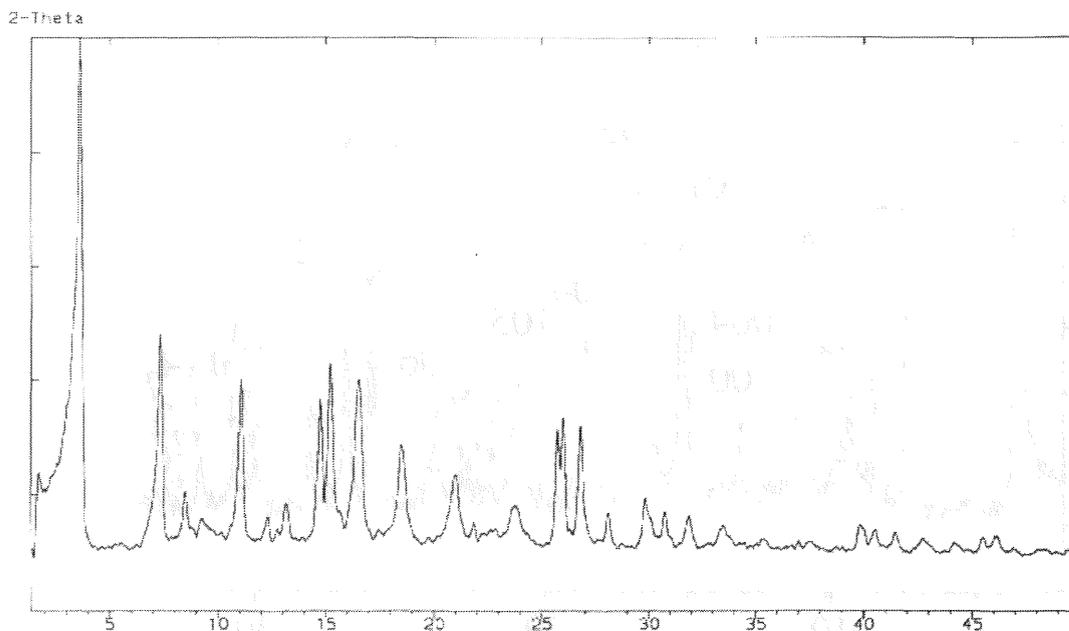
**Figure VIII-9 : Diffraction des rayons X par montage classique, avec indices de Miller donnés par Bernal et coll. (1959).**

Sur ce cliché, en plus des raies indexées, nous avons repéré par des flèches les pics qui vont nous servir à élaborer un modèle de structure pour la rouille verte II sulfatée. Car à l'évidence le modèle proposé par Bernal et coll. ne rend pas compte de toutes les réflexions du diagramme de diffraction des rayons X.

### VIII-2-3 : Affinements des paramètres de maille de la rouille verte II sulfatée :

Les paramètres de maille de la rouille verte II sulfatée ont été affinés par une méthode des moindres carrés en utilisant le programme UFIT<sup>3</sup>, à partir du diagramme de diffraction des rayons X représenté sur la figure VIII-10. Ce diagramme a été obtenu en effectuant la sommation d'une quinzaine de spectre afin d'optimiser le rapport signal sur bruit de fond. Le spectre obtenu est de qualité suffisante pour une analyse Rietveld (voir plus loin).

<sup>3</sup> C. Evain, Programme UFIT, Institut Des Matériaux de Nantes, Nantes, France.



**Figure VIII-10 : Diagramme de diffraction des rayons X utilisé pour les affinements.**

Les paramètres de maille ont donc été affinés à partir de 26 réflexions dans le système hexagonal avec  $a = 0,5524(2)$  nm et  $c = 1,1011(6)$  nm. la convergence est très bonne puisque les facteurs de confiances explicités dans le tableau VIII-3 valent :  $R = 0,04$  et  $D = 0,03$ .

La maille dans laquelle sont indexées toutes les réflexions du diagramme est trois fois plus volumineuse que la maille proposée par Bernal et *coll.* en 1959 avec  $a_B = 0,32$  nm et  $c_B = 10,9$  puisque  $a = a_B \times \sqrt{3}$  et  $c \approx c_B$ . L'indexation dans les deux mailles est reporté également dans le tableau VIII-3. Les réflexion (100) et (101) sont les raies de surstructure les plus visibles dans le spectre et sont marquées d'un astérisque sur le spectre de la figure VIII-9.

La rouille verte II sulfatée cristallise donc dans une maille hexagonale apparentée à la maille de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  de type  $\text{CdI}_2$ .

#### Groupe d'espace :

- La surstructure observée dans la rouille verte II sulfatée est dirigée selon les directions situées à  $30^\circ$  des axes  $a$  et  $b$  de la petite maille de l'hydroxyde ferreux.

- L'indexation des diverses réflexions montre qu'il n'y a aucune extinction particulière. L'hydroxyde ferreux est décrit par le groupe d'espace trigonal  $P\bar{3}m1$  dans la maille  $a = 0,3258 \text{ nm}$  et  $c = 0,4605 \text{ nm}$ , référence ASTM n° 13-89.

- Compte tenu de la nouvelle orientation de la maille de la rouille verte II sulfatée, il est donc raisonnable de retenir le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$ , comme l'indique la figure VIII-11, ceci pour l'analyse Rietveld de la structure.

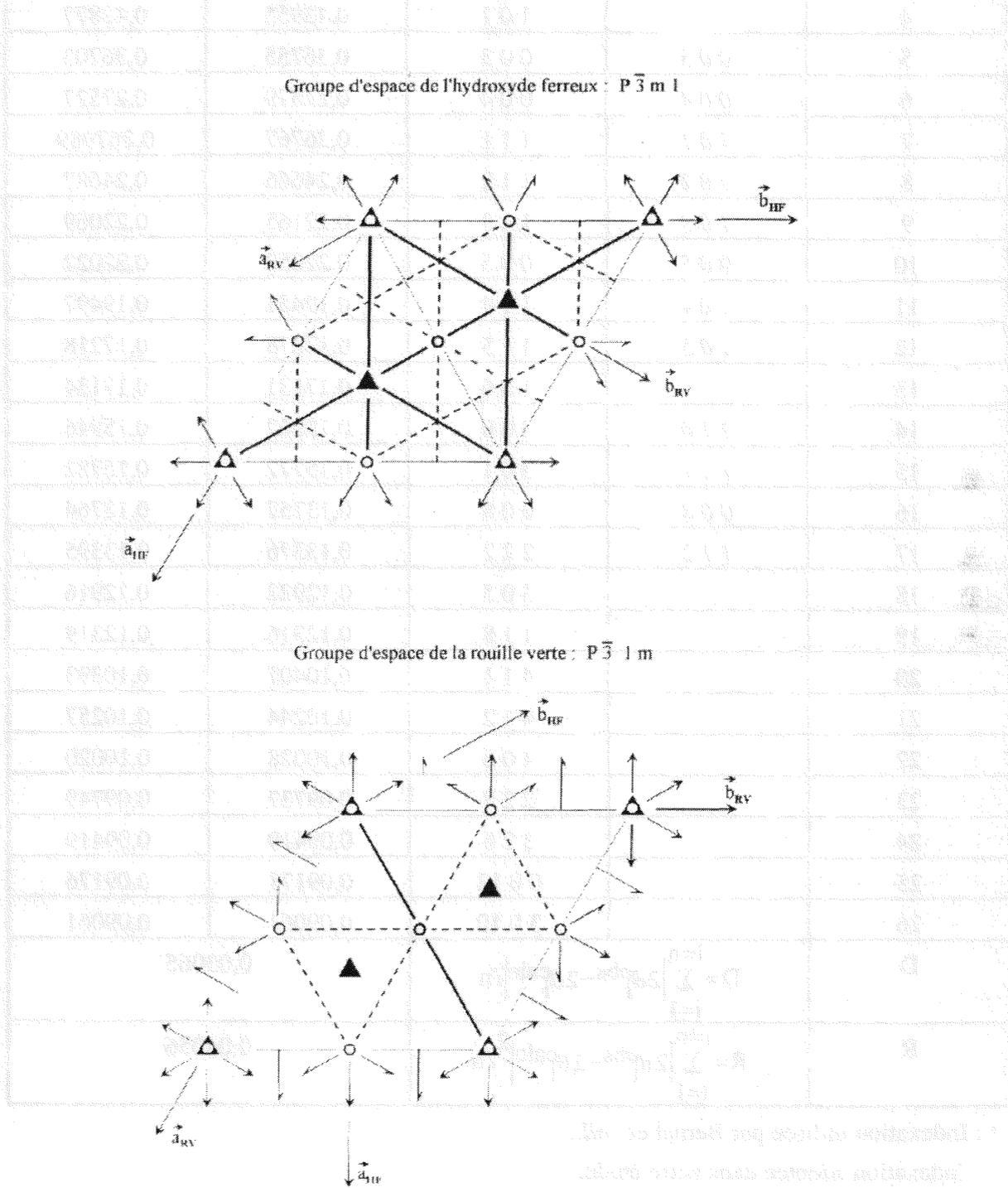


Figure VIII-11 : Correspondance entre les axes de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{RV}_2(\text{SO}_4^{2-})$ .

Tableau VIII-3 : Indexation des pics du digramme de la figure VIII-10.

n°	$hkl^*$	$hkl^+$	$d_{obs}$	$d_{calc}$
1	0 0 1	0 0 1	1,11599	1,10109
2	0 0 2	0 0 2	0,55399	0,55054
3		1 0 0	0,47825	0,47839
4		1 0 1	0,43955	0,43877
5	0 0 3	0 0 3	0,36755	0,36703
6	0 0 4	0 0 4	0,27579	0,27527
7	1 0 1	1 1 1	0,26767	0,267989
8	1 0 2	1 1 2	0,24666	0,24687
9	1 0 3	1 1 3	0,22165	0,22069
10	0 0 5	0 0 5	0,22053	0,22022
11	1 0 4	1 1 4	0,19451	0,19497
12	1 0 5	1 1 5	0,17278	0,17218
13		1 0 6	0,17131	0,17134
14	1 1 0	3 0 0	0,15962	0,15946
15	1 1 1	3 0 1	0,15772	0,15782
16	0 0 8	0 0 8	0,13757	0,13764
17	1 1 2	2 2 2	0,13376	0,13395
18		3 0 5	0,12922	0,12916
19		1 1 8	0,12316	0,12319
20		4 1 1	0,10407	0,10393
21		4 1 2	0,10244	0,10257
22		4 0 6	0,10028	0,10020
23		2 2 8	0,09732	0,09749
24		3 2 6	0,09419	0,09419
25		0 0 12	0,09171	0,09176
26		3 0 10	0,09061	0,09061
D	$D = \sum_{i=1}^{i=n}  2\theta_1^{obs} - 2\theta_1^{calc}  / n$		0,03065	
R	$R = \sum_{i=1}^{i=n}  2\theta_1^{obs} - 2\theta_1^{calc} ^2 / n$		0,04056	

\* : Indexation utilisée par Bernal et *coll.*

+ : Indexation adoptée dans notre étude.

### VIII-2-4 : Analyse Rietveld :

L'analyse Rietveld de la structure de la rouille verte II sulfatée est réalisée à partir du spectre de la figure VIII-10 en utilisant le programme FULLPROF<sup>4</sup>.

Les différents paramètres de l'affinement sont reportés dans le tableau VIII-4.

**Tableau VIII-4 : Détails expérimentaux et paramètres de l'affinement.**

a en nm	0,5524(1)
b en nm	0,5524(1)
c en nm	1,1011(3)
$\alpha$ en °	90
$\beta$ en °	90
$\gamma$ en °	120
Groupe d'espace	$P\bar{3}1m$
Volume en nm <sup>3</sup>	0,29097
Temps de mesure en heures	Sommation de 15 spectres de 50 min $\Rightarrow$ 12,5
Rangée angulaire (en $2\theta$ ) en degré	1 - 50
Longueur d'onde du molybdène en nm	$\lambda = 0,07098$
Nombre de points	4111
Nombre de paramètres atomiques	9
Nombre de paramètres de profil	6
Nombre de paramètres de maille	2
$R_{\text{Bragg}} = \sum_{i=1}^{i=n} (I_i^{\text{obs}} - I_i^{\text{calc}}) / \sum_{i=1}^{i=n} I_i^{\text{obs}}$	0,11
$R_F = \sum_{i=1}^{i=n} (F_i^{\text{obs}} - F_i^{\text{calc}}) / \sum_{i=1}^{i=n} F_i^{\text{obs}}$	0,071
$R_p = \sum_{i=1}^{i=n} (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}}) / \sum_{i=1}^{i=n} Y_i^{\text{obs}}$	0,061
$R_{\text{wp}} = \sum_{i=1}^{i=n} w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}})^2 / \sum_{i=1}^{i=n} w_i Y_i^{\text{obs}2}$	0,085
$R_{\text{exp}} = (N - P + C) \left( \sum_{i=1}^{i=n} w_i Y_i^{\text{obs}2} \right)^{1/2}$	0,094

a) : Modèle de départ et hypothèses structurales :

La maille affinée précédemment de volume  $V = 0,29097 \text{ nm}^3$  doit contenir une unité formulaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^+ [\frac{1}{2}\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}]^-$ .

<sup>4</sup> J. Rodriguez-Carjaval, Physica B 192, 55, (1993).

b) : Position des atomes de fer et des groupements OH<sup>-</sup> :

La position des atomes de fer et des groupements hydroxyles dans l'hypothèse d'une maille de rouille verte dérivée de l'hydroxyde ferreux et dans le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$ , doit être la suivante :

Fe<sup>2+</sup> en site 2c (2/3, 1/3, 0)

Fe<sup>3+</sup> en site 1a (0, 0, 0)

OH<sup>-</sup> en site 6k (2/3, 0, ≈ 0,1)

L'affinement du spectre à partir du modèle partiel, soit trois atomes de fer et six groupements OH<sup>-</sup> dans la maille, conduit à une valeur de  $R_{\text{Bragg}}$  de 30 % environ.

c) : Position des molécules d'eau :

Compte tenu de l'espace relativement important d'environ 1,1 nm et du nombre important de molécules d'eau dans l'inter-feuillet, il est raisonnable de penser que la structure contient deux couches d'eau parallèles, situées à une hauteur relative  $z$  de 1/3 et 2/3. Les molécules d'eau ont donc été placées tout d'abord en position spéciale 6k ( $x, 0, z$ ) avec  $z = 1/3$ . Cette disposition semble raisonnable du point de vue encombrement.

L'affinement de ce modèle conduit à des facteurs de température anormalement élevés pour les molécules d'eau en position 6k ( $B \geq 20 \text{ \AA}^2$ ) mais permet cependant d'améliorer significativement le facteur de confiance ( $R_{\text{Bragg}} = 13 \%$ ).

Les molécules d'eau ont donc été placées en position générale 12l avec  $z \approx 1/3$  mais cette fois le taux d'occupation a été laissé libre. Celui-ci converge vers une valeur de 0,35(3) qui correspond à 4,2 molécules d'eau par maille, soit très près de la valeur de 4 molécules d'eau déterminée par DSC. De plus ceci conduit à des valeurs raisonnables de 8(1)  $\text{\AA}^2$  pour le facteur de température des molécules d'eau et le facteur  $R_{\text{Bragg}}$  diminue vers 14 %

Le facteur de température des molécules d'eau reste malgré tout élevé comparé aux facteurs de température des atomes composant les feuillets d'hydroxyde Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>. Ces molécules d'eau fortement agitées et désordonnées sont relativement mobiles dans la structure.

d) : Position des groupements sulfate :

Des contraintes de distances (S-O = 0,15 nm) et d'angle (S-O-S = 109,3°) ont été utilisées dans l'affinement afin de placer le groupement sulfate dans la structure partielle, contenant les feuillets [Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> et les 4 molécules d'eau.

Seule la cote  $z$  du groupement sulfate a été libérée dans l'affinement. La composition en sulfate a été fixée de façon à avoir 1/2 sulfate dans la maille.

Quatre modèles qui tiennent compte des deux orientations possibles du groupement tétraédrique  $\text{SO}_4^{2-}$  et de sa position dans le plan (a, b) ont été testés. Les atomes  $\text{O}_A$  et  $\text{O}_B$  représentant dans la description suivante les atomes d'oxygènes au sommet et à la base du tétraèdre.

- S en position 2c ( $2/3, 1/3, \approx 1/3$ ) à l'aplomb des  $\text{Fe}^{2+}$ .

Modèle (1)  $\text{O}_A$  en ( $2/3, 1/3, 0,783$ ) et  $\text{O}_B$  en ( $0,923, 1/3, 0,601$ ) soit le tétraèdre pointant son sommet vers  $\text{Fe}^{2+}$  du feuillet principal adjacent.

Modèle (2)  $\text{O}_A$  en ( $2/3, 1/3, 1/2$ ) et  $\text{O}_B$  en ( $0,923, 1/3, 0,682$ ) soit le tétraèdre pointant son sommet dans la direction opposée.

- S en position 2e ( $0, 0, \approx 1/3$ ) à l'aplomb des  $\text{Fe}^{3+}$ .

Modèle (3)  $\text{O}_A$  en ( $0, 0, 0,778$ ) et  $\text{O}_B$  en ( $0,256, 0, 0,596$ ) soit le tétraèdre pointant son sommet vers  $\text{Fe}^{3+}$  du feuillet principal adjacent.

Modèle (4)  $\text{O}_A$  en ( $0, 0, 1/2$ ) et  $\text{O}_B$  en ( $0,256, 0, 0,682$ ) soit le tétraèdre pointant son sommet dans la direction opposée.

C'est le modèle (3) qui donne le meilleur affinement : le facteur  $R_{\text{Bragg}}$  descend à 11 %, les facteurs de température pour les atomes du groupement sulfate sont positif ( $B = 1,4(7) \text{ \AA}^2$ ).

Les modèles (1) et (2) conduisent à un facteur de confiance  $R_{\text{Bragg}}$  de 15 %, soit nettement moins bon que le modèle précédent, le modèle (4) quant à lui conduit à une bonne valeur de  $R_{\text{Bragg}}$  de 11 % également, mais les facteurs de température des atomes du groupement sulfate sont négatifs.

Le modèle (3), groupement sulfate à l'aplomb et pointant vers  $\text{Fe}^{3+}$  du feuillet principal adjacent est donc retenu.

#### e) : Conduite de l'affinement et résultats :

Bien que l'échantillon soit placé en tube de Lindemann, une orientation préférentielle importante persiste, comme le montre la comparaison des figures VIII-6 et VIII-7. Ceci est probablement dû à l'anisotropie de forme (plaquettes) et aux faibles dimensions (épaisseur = 60 nm et largeur = 30 nm)<sup>5</sup> de la rouille verte II sulfatée. Un paramètre tenant compte de l'orientation préférentielle est donc affiné.

20 paramètres au total sont affinés, 9 paramètres atomiques, 6 paramètres de profil, 2 paramètres de maille et 3 paramètres représentant respectivement le facteur d'échelle, le zéro et l'orientation préférentielle.

La réflexion (001) proche de l'origine est éliminée de l'affinement car sa dissymétrie accentuée est très mal modélisée. Les spectres observés et calculés ainsi que leur différence sont représentés sur la figure VIII-12 (avec la réflexion (001)) et sur la figure VIII-13 (sans la réflexion (001)).

<sup>5</sup> Résultats provenant de l'étude au microscope électronique à transmission.

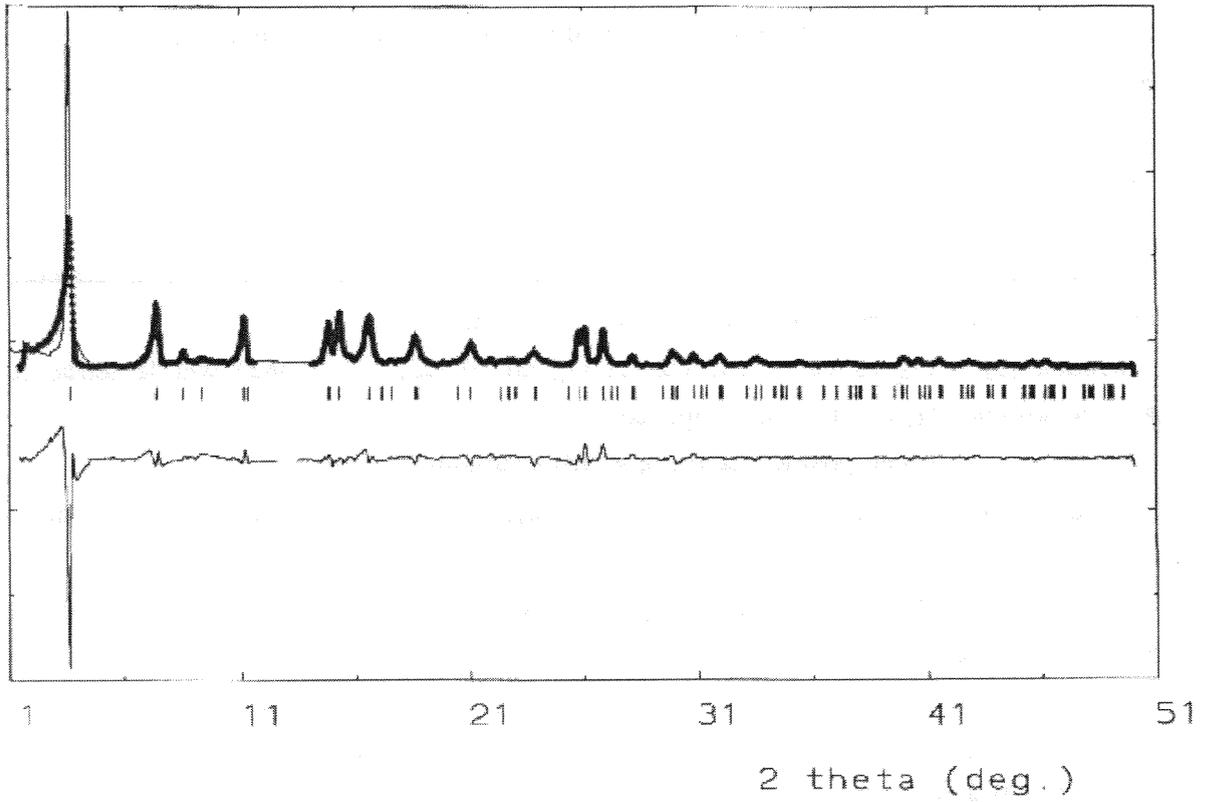


Figure VIII-12 : Spectre observé et calculé avec la raie (001), ainsi que la différence.

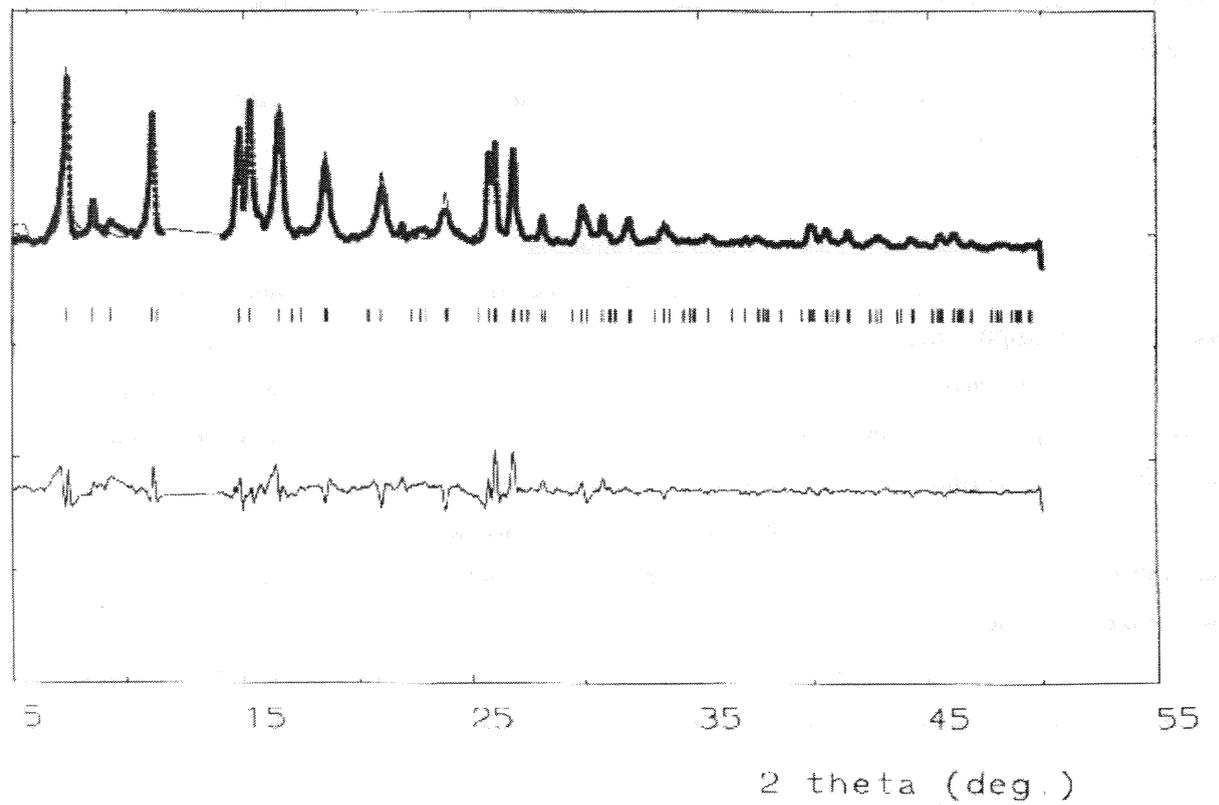


Figure VIII-13 : Spectre observé et calculé sans la raie (001), ainsi que la différence.

Les paramètres atomiques de la rouille verte II sulfatée auxquels ont conduit l'affinement sont reportés dans le tableau VIII-5.

**Tableau VIII-5 : Paramètres atomiques de la maille  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^+[\frac{1}{2}\text{SO}_4,4\text{H}_2\text{O}]^-$ .**

Atome	Site	X	Y	Z	B (en Å <sup>2</sup> )	occu.	nb at/maille
Fe <sup>2+</sup>	2 c	2/3	1/3	0,0	0,88(5)	1,0	2,0
Fe <sup>3+</sup>	1 a	0,0	0,0	0,0	0,88(5)	1,0	1,0
OH <sup>-</sup>	6 k	0,3250(-)	0,	0,0728(9)	1,19(5)	1,0	6,0
H <sub>2</sub> O	12 l	-0,234(6)	0,619(3)	0,663(3)	8(1)	0,35(3)	≈ 4,0
S	2 e	0,0	0,0	0,641(5)	1,4(7)	0,25(-)	0,5
O <sub>a</sub>	2 e	0,0	0,0	0,778(5)	1,4(7)	0,25(-)	0,5
O <sub>b</sub>	6k	0,256(-)	0,0	0,596(5)	1,4(7)	0,25(-)	1,5

A l'aide du tableau précédent nous allons pouvoir construire notre modèle pour la structure de la rouille verte II sulfatée.

### VIII-2-5 : Description de la structure de la rouille verte II sulfatée :

#### a) : Différentes représentations :

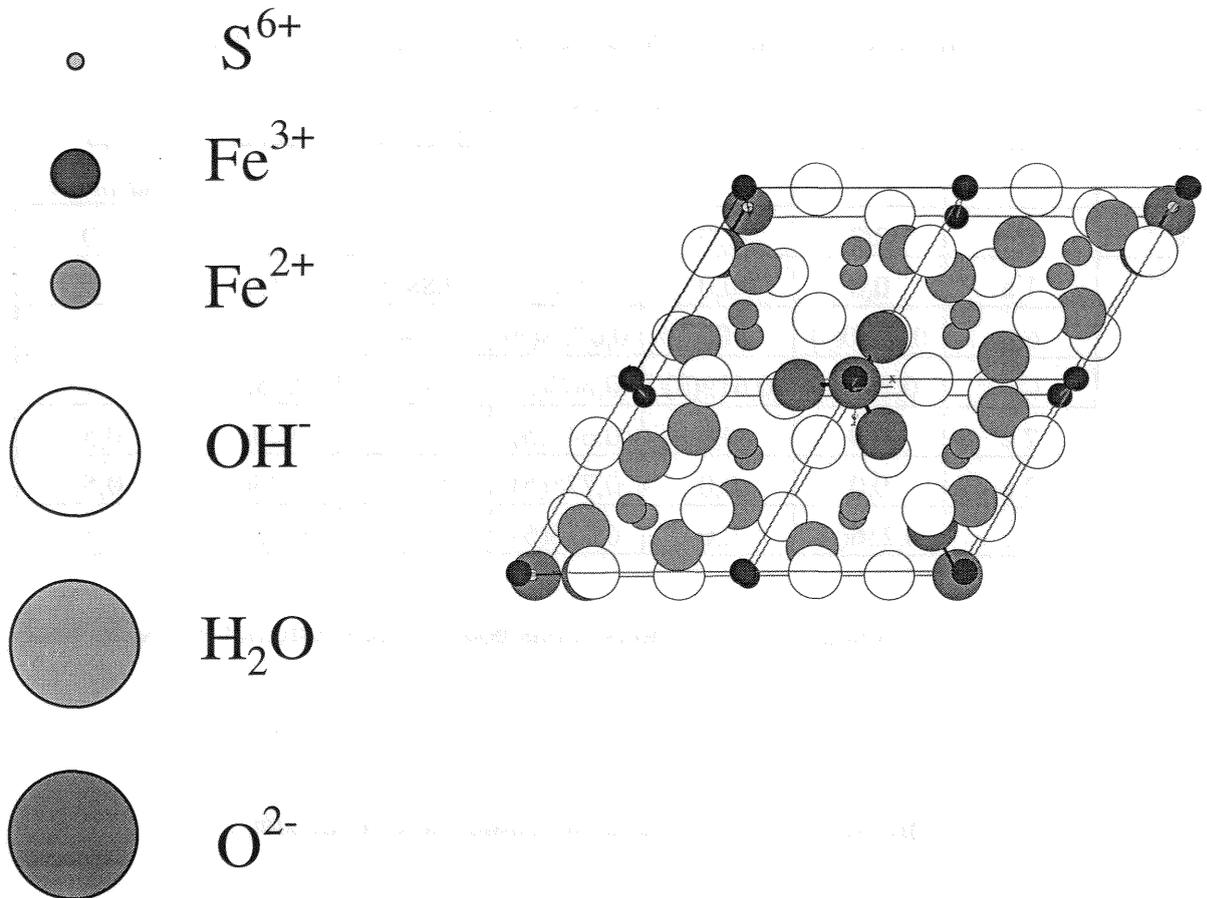
La figure VIII-14 montre la structure de la rouille verte II sulfatée  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^+[\frac{1}{2}\text{SO}_4,4\text{H}_2\text{O}]^-$  en projection sur le plan de base (001). Les molécules d'eau et les groupements sulfate occupant l'inter-feuillet sont ordonnés dans cette représentation :

- Deux groupements sulfate sont ordonnés dans quatre mailles élémentaires (deux suivant **a** et deux suivant **b**) de façon à respecter la composition de un demi sulfate par maille. Si les groupements sulfate situés au nœud de la maille (2a, 2b, c) sont orientés vers le haut alors celui situé au centre sera orienté vers le bas et vice et versa.

- Les molécules d'eau de l'inter-feuillet situées sur les sites 12l qui se trouvent à des distances trop proches ( $d \leq 0,28$  nm) des atomes d'oxygène de molécules d'eau voisines, des groupements sulfates ou même des groupements hydroxyle du feuillet principal, sont logiquement éliminées.

- Compte tenu de ces contraintes stériques, il est possible de placer 3,5 molécules d'eau en moyenne par maille élémentaire, soit un quantité très proche de la valeur donnée par l'affinement (4,2 molécules d'eau) et par DSC (3,75 molécules d'eau).

- Les distances inter-atomiques correspondant à cette représentation sont indiquées dans le tableau VIII-6.



**Figure VIII-14 : Projection de la structure de la rouille verte II sulfatée sur le plan (001).**

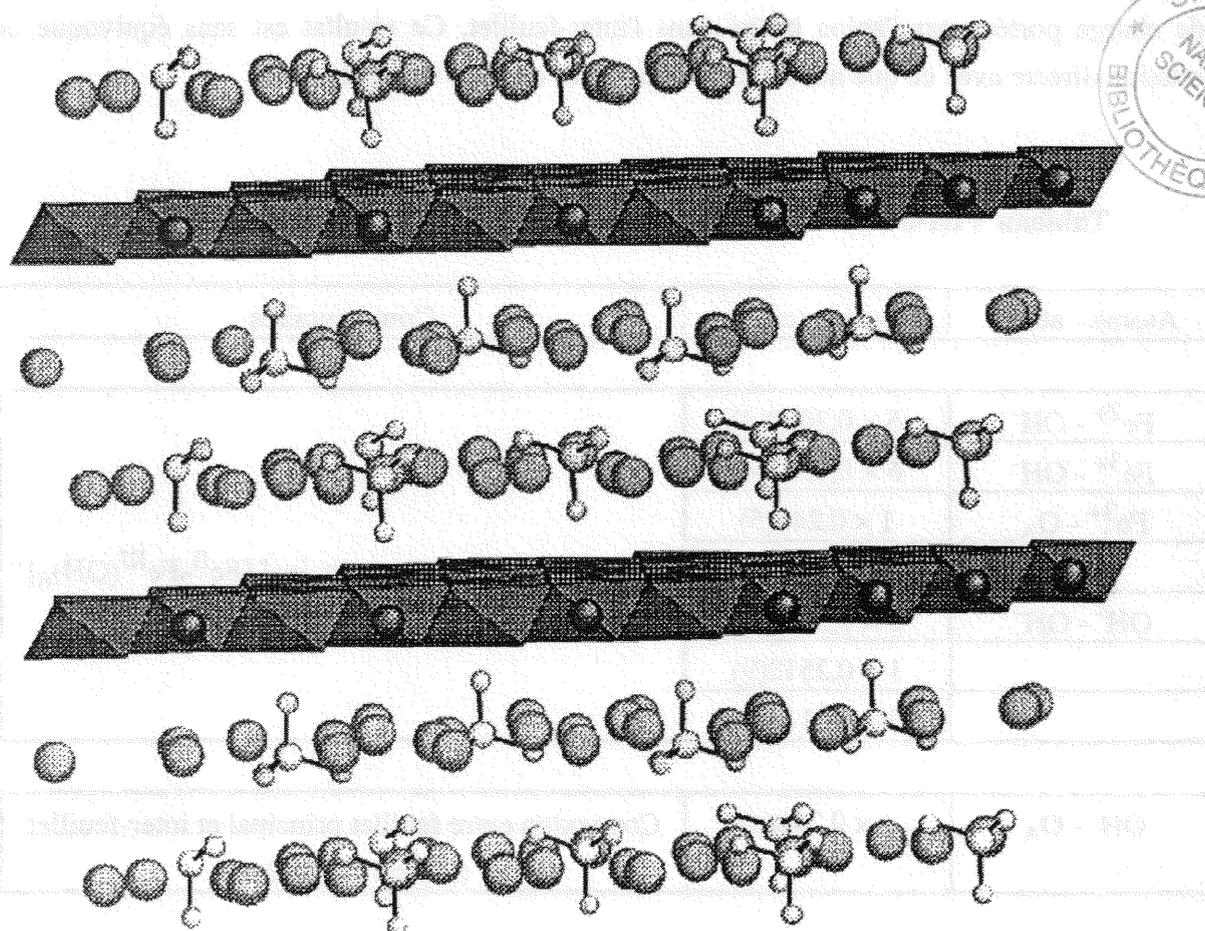
b) : Constitution de la structure de la rouille verte II sulfatée :

La figure VIII-15 montre la structure en feuillet de la rouille verte II sulfatée, qui est constituée :

- De feuillets principaux  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^+$  espacés d'environ 1,1 nm, chargés positivement. Les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont en coordination octaédrique avec des distances respectives de 0,202 nm et de 0,196 nm avec les oxygènes, premiers voisins. L'atome d'oxygène  $\text{O}_A$ , sommet du tétraèdre du groupement sulfate s'approche à 0,245 du  $\text{Fe}^{3+}$ .

- De l'inter-feuillet  $[4\text{H}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{SO}_4]^-$  chargés négativement, où molécules d'eau et ions sulfate occupent des positions désordonnées. Les molécules d'eau forment une double couche, dans chacune de ces couches les ions sulfate pointent le sommet de leur tétraèdre vers le cation  $\text{Fe}^{3+}$ .

La connection entre feuillet principal et l'inter-feuillet se fait par l'intermédiaire des ions hydroxyle du feuillet et les sommets des tétraèdres du groupement sulfate, comme l'indique la distance  $O_A-OH$  de 0,243(4) nm. Les distances O-O entre les atomes d'oxygène de deux molécules d'eau ou entre un atome d'oxygène d'une molécule d'eau et d'un groupement sulfate inférieures ou égales à 0,3 nm environ et reportées dans le tableau VIII-5, peuvent-être considérées comme les distances entre oxygène accepteur et oxygène donneur dans les liaison hydrogènes O..H-O qui maintiennent la structure de l'inter-feuillet.



**Figure VIII-15: Structure de la rouille verte II sulfatée.**

c) : Avantage du modèle :

Ce modèle structural permet alors d'expliquer les différents points suivants :

- Ce modèle a l'avantage de respecter les résultats de spectrométrie Mössbauer. En effet pour les rouilles verte de type I, le spectre Mössbauer donne un environnement ferrique pour deux environnements ferreux, ce qui se traduit dans la structure

par le fait qu'un cation ferreux sur deux est en contact avec la charge négative de l'anion inséré, tandis que l'autre est totalement isolé, ce qui donne bien deux environnements ferreux différents. Au contraire pour la rouille verte de type II, aucun cation ferreux est en relation directe avec la charge apportée par le sulfate, ce qui se traduit par la présence d'un environnement ferreux unique par spectrométrie Mössbauer.

- Ce modèle permet aussi de rendre compte de la grande quantité d'eau révélée par l'étude DSC.

- Enfin il permet de confirmer la présence de deux cations ferriques pour un seul anion sulfate, c'est à dire que le nombre de cations ferriques est égal au nombre de charge portées par l'anion inséré dans l'inter-feuillet. Ce résultat est sans équivoque en relation directe avec ce que nous obtenons pour les rouilles vertes de type I

**Tableau VIII-6 : Distances inter-atomiques dans la rouille verte II sulfatée.**

Atome - atome	Distance (en nm)	Commentaires
$\text{Fe}^{2+} - \text{OH}^-$	$6 \times 0,2030(4)$	Liaison dans le feuillet principal $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^+$
$\text{Fe}^{3+} - \text{OH}^-$	$6 \times 0,1966(4)$	
$\text{Fe}^{3+} - \text{O}_A$	$1 \times 0,245(5)$	
$\text{OH}^- - \text{OH}^-$	$2 \times 0,2407(9)$	
	$1 \times 0,2512(9)$	
	$2 \times 0,3110(4)$	
$\text{OH}^- - \text{O}_A$	$1 \times 0,243(4)$	Connexion entre feuillet principal et inter-feuillet (liaison hydrogène)
$\text{H}_2\text{O} - \text{O}_A$	$1 \times 0,297(7)$	Liaison hydrogène dans l'inter-feuillet $[4\text{H}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{SO}_4]^-$
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 0,298(4)$	
$\text{H}_2\text{O} - \text{O}_B$	$1 \times 0,3068(4)$	
$\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$	$1 \times 0,3131(4)$	
$\text{S} - \text{O}_A$	$1 \times 0,1500(-)$	Groupement sulfate
$\text{S} - \text{O}_B$	$3 \times 0,1500(-)$	

### VIII-3 : Conclusion.

Si la structure de la rouille verte II sulfatée est sensiblement différente de celle des rouilles vertes de type I, elle en conserve les principales caractéristiques, et surtout, une parenté avec la structure de l'hydroxyde ferreux. Elle cristallise dans le système trigonal, de maille  $a = 0,5524 \text{ nm}$  et  $c = 1,1011 \text{ nm}$ , et de groupe spatial  $P\bar{3}1m$ , elle s'articule toujours sur le principe de couches d'hydroxyde positives,  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^+$ , qui alternent avec des inter-couches négatives  $[\frac{1}{2}\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Une mise en ordre des cations métalliques est observée, ainsi qu'une corrélation entre la position du sulfate et celle du fer (III). La principale différence avec la structure des rouilles vertes de type I réside dans l'existence d'une inter-couche double, constituée de deux plans de molécules d'eau et d'ions sulfate.

Une des représentations ordonnées est la suivante :

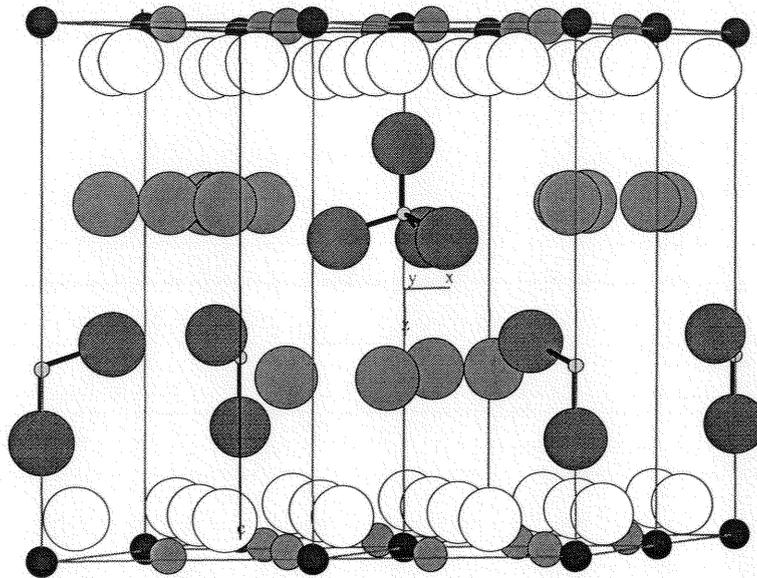


Figure VIII-16 : Structure de la rouille verte II sulfatée.



# CONCLUSION



## CONCLUSION GENERALE

L'approche expérimentale qui consiste à étudier l'oxydation en solution d'un précipité d'hydroxyde ferreux permet de mettre en évidence les différents mécanismes de cette oxydation et les liens qui existent entre ces mécanismes et les quantités de réactifs en présence. L'étude des équilibres électrochimiques propres à chaque processus d'oxydation, couplée à des analyses par diffraction de rayons X et par spectrométrie Mössbauer, permet d'identifier l'ensemble des composés mis en jeu et de préciser leurs caractéristiques, formule chimique, potentiel chimique standard et structure cristallographique notamment. La première application des résultats ainsi obtenus est la construction de diagrammes de Pourbaix précis, spécifiques du milieu aqueux étudié.

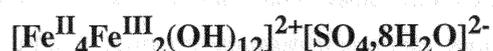
Nous avons ainsi traité le problème des processus d'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  liés à la présence en solution d'ions sulfate et sulfite. En étudiant la question sous différents angles, influence des seuls ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , influence combinée des ions  $\text{SO}_3^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , effets de la substitution de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , nous avons pu déterminer la majorité des propriétés et des caractéristiques des composés transitoires connus sous le nom de "rouille verte I sulfitée" et "rouille verte II sulfatée" dont l'existence est à la base de la plupart des processus d'oxydation liés aux ions  $\text{SO}_3^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Nous avons pu également démontrer que la rouille verte II sulfatée n'était pas un cas isolé, et que des anions tétraédriques similaires, le séléniate  $\text{SeO}_4^{2-}$  et le thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , donnaient des rouilles vertes de même structure cristalline, les rouilles vertes II. Cette structure, pour laquelle nous proposons un modèle, est hexagonale, de groupe spatial  $P\bar{3}1m$ , de paramètres de maille voisins de  $a = 0,55 \text{ nm}$  et  $c = 1,1 \text{ nm}$ . Elle diffère essentiellement de la structure des rouilles verte I, de type pyroaurite, de par la présence d'une couche double d'anions et de molécules d'eau entre les feuillettes d'hydroxyde de fer.

## IX-1 : La rouille verte II sulfatée.

### IX-1-1 : Formule chimique :

La rouille verte II sulfatée est un composé ferreux-ferrique. Sa formule chimique, qui demeurait jusqu'à ce jour incertaine, a pu être déterminée. Elle s'écrit :



Cette formule correspond à un rapport  $\text{SO}_4 : \text{Fe}$  de 1 : 6 et à un rapport  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$  de 1 : 2, ce qui signifie que l'excédent de charges positives dû aux cations ferrique est intégralement compensé par les charges négatives portées par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### IX-1-2 : Potentiel chimique standard :

A partir des valeurs de potentiel  $E_h$  et de pH observées aux différents équilibres électrochimiques engageant la rouille verte II, nous avons pu déterminer le potentiel chimique standard de ce composé, proposé récemment<sup>1</sup>. Compte tenu du nombre de molécules d'eau il vient :

$$\mu_0 = - 5\,692 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Pour le composé anhydre nous obtenons :  $\mu_0 = - 3\,795 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### IX-1-3 : Structure cristallographique :

Si la structure de la rouille verte II sulfatée est sensiblement différente de celle des rouilles vertes de type I, elle en conserve les principales caractéristiques, et surtout, la parenté avec la structure de l'hydroxyde ferreux. Elle cristallise dans le système trigonal, de maille  $a = 0,5524 \text{ nm}$  et  $c = 1,1011 \text{ nm}$ , et de groupe spatial  $\bar{P}31m$ , elle s'articule toujours sur le

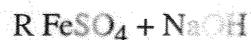
<sup>1</sup> Ph. Refait, C. Bon, L. Simon, G. Bourrié, F. Trolard, J. Bessière and J.M.R. Génin, Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate green rust, Fe(II) hydroxide and  $\gamma$ -FeOOH. Clay Min., acceptée.

principe de couches d'hydroxyde positive  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^+$ , alternant avec des inter-couches négatives  $[\frac{1}{2}\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Une mise en ordre des cations métalliques est observée, ainsi qu'une corrélation entre la position du sulfate et celle du fer (III). La principale différence avec la structure des rouilles vertes de type I réside dans l'existence d'une inter-couche double, constituée de deux plans de molécules d'eau et d'ions sulfate.

#### IX-1-4 : Formation de la rouille verte II sulfatée :

La rouille verte II s'obtient par oxydation d'un hydroxyde ferreux précipité à partir d'une solution de sulfate ferreux et d'une solution de soude. Le rapport  $R = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-]$ , où  $[X]$  désigne la concentration en ions X avant mélange, mesure les quantités initiales de réactifs. On a ainsi au départ :



La rouille verte II sulfatée s'obtient dès que R est supérieur à 0,55.

L'hydroxyde précipité est  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pour les faibles valeurs de R, typiquement  $R < 0,625$ . L'hydroxyde précipité est un hydroxyde sulfaté pour les fortes valeurs de R. L'hydroxyde sulfaté est celui observé par A.A. Olowe dans sa thèse. La rouille verte II se forme aussi bien à partir de l'hydroxyde ferreux que de l'hydroxyde ferreux sulfaté.

#### IX-1-5 : Oxydation de la rouille verte II sulfatée :

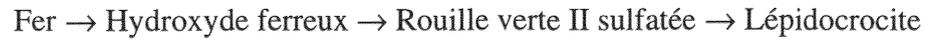
Lorsque les quantités initiales de réactifs sont dans le rapport prévu par la stœchiométrie de la réaction de formation de la rouille verte II, cette dernière s'oxyde ensuite en lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Le rapport R correspondant à cette situation vaut 0,6.

Lorsque l'hydroxyde ferreux initial ne peut être intégralement transformé en rouille verte II, c'est-à-dire lorsque la quantité de sulfate ferreux est insuffisante, la rouille verte II s'oxyde en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Lorsque la rouille verte II est obtenue dans une solution contenant un fort excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , elle s'oxyde en un mélange de lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  et de goëthite  $\alpha\text{-FeOOH}$ . La proportion de goëthite augmente alors à mesure que la quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution augmente.

**IX-1-6 : Diagramme de Pourbaix :**

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de construire le diagramme de Pourbaix du système Fer / Rouille verte II sulfatée, représentatif des mécanismes de corrosion humide liés à la présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nous avons ainsi tracé le diagramme à 25 °C du système :



## IX-2 : La rouille verte I sulfitée.

### IX-2-1 : Formule chimique :

La rouille verte I sulfitée est un composé ferreux-ferrique sulfité. Sa formule chimique, qui demeurait jusqu'à ce jour inconnue, a pu être déterminée. Elle s'écrit :



Cette formule correspond à un rapport  $\text{SO}_3 : \text{Fe}$  de 1 : 8 et à un rapport  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$  de 1 : 3 et, comme pour la rouille verte II sulfatée à un équilibre des charges apportées par  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  (2  $\text{Fe}^{3+}$  pour 1  $\text{SO}_3^{2-}$ ).

### IX-2-2 : Potentiel chimique standard :

A partir des valeurs de potentiel  $E_h$  et de pH observées aux différents équilibres électrochimiques engageant la rouille verte I sulfitée, nous avons pu déterminer le potentiel chimique standard de ce composé. Il vaut, pour la formule donnée ci-dessus :

$$\mu_0 = - 5\,465 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Pour le composé anhydre nous obtenons :  $\mu_0 = - 4\,516 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### IX-2-3 : Structure cristallographique :

Nous n'avons pas entrepris d'étude approfondie pour déterminer la structure cristallographique de la rouille verte I sulfitée, car celle-ci, d'après les différentes études menées, est proche de la structure de la pyroaurite, constituée de couches chargées électriquement. Une couche d'hydroxyde  $[\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}$  chargée positivement de part la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  alterne régulièrement avec une couche  $[\text{SO}_3,4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  négative comprenant uniquement des ions  $\text{SO}_3^{2-}$  et des molécules d'eau. Le réseau est rhomboédrique, et la séquence d'empilement des plans d'ions hydroxyle correspond à une séquence (AB i BC j

CA k), où i, j et k désignent les inter-couches, et  $\text{SO}_3^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont placés de telle façon que l'on ait une séquence  $AB(b)BC(c)CA(a)$ .

Le groupe spatial est  $R\bar{3}m$ . Les paramètres de maille correspondants sont :  $a = 0,322 \text{ nm}$  et  $c = 2,337 \text{ nm}$ .

#### **IX-2-4 : Formation de la rouille verte I sulfitée :**

La rouille verte I s'obtient par oxydation d'un hydroxyde ferreux précipité à partir d'une solution d'un sel ferreux et d'une solution de soude, après addition d'une solution de sulfite de sodium. Le rapport  $R = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-]$  mesure les quantités initiales de réactifs.

La rouille verte I sulfitée s'obtient dès que R est supérieur à 0,525, pour une concentration en sulfite de sodium de  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ .

#### **IX-2-5 : Oxydation de la rouille verte I sulfitée :**

Lorsque la rouille verte I sulfitée est formée, elle s'oxyde en rouille verte II sulfatée. Nous avons ainsi une double oxydation de l'élément fer et de l'élément soufre, le premier passant d'un degré d'oxydation moyen de + 2,25 à + 2,33 tandis que le second passe d'un degré d'oxydation de + 4 à + 6.

Une fois la rouille verte II sulfatée formée, l'oxydation se poursuit vers la lépidocrocite ou vers un mélange lépidocrocite et gœthite selon la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  en excès en solution.

#### **IX-2-6 : Diagramme de Pourbaix :**

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de construire le diagramme de Pourbaix du système Fer / Rouille verte I sulfitée, représentatif des mécanismes de corrosion humide liés à la présence d'ions  $\text{SO}_3^{2-}$ . Nous avons ainsi tracé le diagramme à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  du système :

Fer → Hydroxyde ferreux → Rouille verte I sulfitée → Rouille verte II sulfatée → Lépidocrocite

### IX-3 : La substitution de $\text{Fe}^{2+}$ par $\text{Ni}^{2+}$ ou par $\text{Mg}^{2+}$ dans la rouille verte I sulfitée et dans la rouille verte II sulfatée.

Afin d'étudier l'influence de la substitution de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Ni}^{2+}$  ou par  $\text{Mg}^{2+}$  sur un processus d'oxydation donné, on précipite, en lieu et place d'un hydroxyde purement ferreux, un hydroxyde mixte de fer (II) et de nickel (II) ou un hydroxyde mixte de fer (II) et de magnésium (II). Les paramètres de l'étude sont alors le rapport  $P' = [\text{Fe}] / [\text{Ni}]$  et  $P = [\text{Fe}] / [\text{Mg}]$  définissant le taux de substitution.

La présence des cations  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ) au sein des différents composés a pour conséquence importante d'arrêter prématurément la transformation. Ceci en raison de la stabilité du degré d'oxydation +2 du nickel (magnésium), la réaction est interrompue dès que tous les ions ferreux sont oxydés. Nous avons donc pu obtenir des analogues  $\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-Fe}^{(\text{III})}$  et  $\text{Mg}^{(\text{II})}\text{-Fe}^{(\text{III})}$  des rouilles vertes sulfitée et sulfatée qui ne sont donc pas sensibles à l'action oxydante de l'air.

#### IX-3-1 : Cas de la rouille verte I sulfitée :

Nous avons montré que tous les composés sont isostructuraux et analogues à la rouille verte I sulfitée et caractérisés par un rapport cation divalent sur cation trivalent toujours égal à 3. La formule générale s'écrit alors :  $\text{M}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , avec  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$  ou  $\text{Mg}$ .

Pour  $P = P' = 1/3$ , le produit final est donc un composé de type pyroaurite, stable, vérifiant la formule donnée ci-dessus. Pour  $P$  ou  $P'$  supérieur à  $1/3$ , le mécanisme d'oxydation de l'hydroxyde initial est par contre tributaire de la nature du cation divalent présent.

En présence de nickel, le mécanisme s'apparente à celui de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Lorsque  $P$  augmente, c'est-à-dire lorsque la proportion en cations ferriques du produit final augmente on observe l'apparition d'un analogue à la rouille verte II sulfatée, puis celle de la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

En présence de magnésium, la formation d'un composé de type rouille verte II n'est pas observé. Pourtant, les analyses par XPS et spectroscopie Raman indique l'existence

d'un composé sulfaté; nous supposons qu'une variété structurale de type rouille verte I se forme alors.

### Synoptique simplifiée de $\text{SO}_3^{2-}$ et $\text{SO}_4^{2-}$ .

Fe(OH) <sub>2</sub>	$\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3$	$\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$	$\gamma\text{-FeOOH}$
$P' = 1/3$			
Ni, Fe	$\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3$		
$P' = 1/2$			
Ni, Fe	$\text{Ni}^{\text{II}}_{5.33}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.66}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3$	$\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$	
$p' > 1/2$			
Ni, Fe	$\text{Ni}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{(6-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3$	$\text{Ni}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{(4-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$	$\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 + \gamma\text{-FeOOH}$
$P = 1/3$			
Mg, Fe	$\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3$		
$P > 1/3$			
Mg, Fe	$\text{Mg}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{(6-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3$		$\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 + \gamma\text{-FeOOH}$

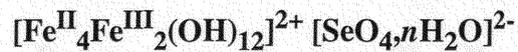
#### IX-3-2 : Cas de la rouille verte II sulfatée :

Il s'avère également possible de préparer des composés  $\text{Ni}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  et  $\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  analogues à la rouille verte II sulfatée. Mais de nouveau, des différences apparaissent, en fonction de la nature du cation divalent.

Le composé  $\text{Ni}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  se caractérise en effet par un rapport  $\text{Ni}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  de 2 égal au rapport  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  de la rouille verte II sulfatée. Par contre, le composé  $\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  possède un rapport  $\text{Mg}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  de 3. Ceci explique en particulier pourquoi un hydroxysulfite  $\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$ , de rapport  $(\text{Mg}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{II}}) / \text{Fe}^{\text{III}}$  de 3 ne peut s'oxyder en un composé  $\text{Mg}^{\text{(II)}}\text{-Fe}^{\text{(III)}}$  de type rouille verte II sulfatée, le rapport  $\text{Mg}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  étant également fixé à 3.

#### IX-4 : La rouille verte II séléniatée.

L'étude de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieu aqueux séléniaté a permis de dégager les principaux processus d'oxydation par lesquels  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  se transforme en lépidocrocite. Ces processus, tournant autour du composé intermédiaire ferreux-ferrique dénommé rouille verte II séléniatée, ont permis d'en déterminer la composition chimique :



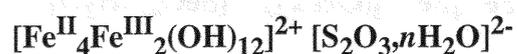
Cette étude a donc permis de découvrir une seconde rouille verte de type II.

Mais le processus par lequel elle est obtenu est différent de celui rencontré pour les autres rouilles vertes étudiées auparavant. C'est-à-dire que l'oxydation de l'hydroxyde ferreux ne s'effectue plus par la seule action de l'oxygène contenue dans l'air, mais aussi par l'action oxydante des séléniates sur le fer (II). Cette action s'accompagnant par une réduction des séléniates (+ VI) en sélénium (0).

Nous avons de plus observé le pouvoir oxydant d'une solution de séléniates sur la rouille verte II sulfatée, celle-ci s'accompagnant aussi par une réduction des séléniates. Cette propriété peut s'avérer essentielle pour la décontamination de sites extrêmement pollués par les séléniates.

### IX-5 : La rouille verte II thiosulfatée.

L'étude de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieu aqueux contenant des ions thiosulfate a permis la découverte d'une autre rouille verte de type II. Les diverses études menées, et plus particulièrement la spectrométrie Mössbauer, mais aussi la propriété importante que le nombre de cations ferriques est égal au nombre de charges portées par l'anion inséré, ont permis d'en déterminer la composition chimique :



La remarque importante sur ce composé est qu'il se forme dans un domaine où les ions thiosulfate sont métastables vis à vis d'autres espèces du soufre comme les ions sulfite ou sulfate. (Ceci d'après les diagrammes de Pourbaix des espèces du soufre). Cependant la cinétique de transformation n'a pas permis l'observation d'une quelconque étape intermédiaire. La seule transformation observée est le passage de la rouille verte II thiosulfatée aux produits d'ultime oxydation que sont les oxyhydroxydes ferriques.

## IX-6 : Perspectives.

A la lumière de nos nombreux résultats, nous pouvons affirmer que certains points sont bien connus et qu'ils augurent des perspectives intéressantes :

- L'existence de plusieurs rouilles vertes de type II est maintenant acquise, leur structure, définie par nos travaux, est différente de celle des rouilles vertes I. Peut-être existe-t-il des rouilles vertes d'un type différent aux deux connus actuellement?

- Les composés  $\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-Fe}^{(\text{III})}$  et  $\text{Mg}^{(\text{II})}\text{-Fe}^{(\text{III})}$  sont générés par des mécanismes voisins de ceux des rouilles vertes, mais parfois avec des différences non négligeables, notamment avec les  $\text{Mg}^{(\text{II})}$ . Une étude plus détaillée de l'influence du cation divalent ou du cation trivalent paraît souhaitable.

- La réduction, par les rouilles vertes, de certains polluants comme  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , déjà abordée ailleurs, est confirmée ici pour les sélénates. Cette propriété est porteuse d'un enjeu environnemental important. Il serait donc intéressant de l'étudier plus en détail.

- L'étude de l'oxydation de la rouille verte I sulfitée en rouille verte II sulfatée peut s'avérer un atout primordial pour la compréhension de processus d'oxydation impliquant simultanément les couples redox du soufre et du fer, comme la corrosion du fer en milieu marin, induite par les bactéries sulfato-réductrices. Rappelons que la rouille verte II sulfatée a été clairement identifiée comme produit de cette corrosion.<sup>2, 3, 4</sup>

<sup>2</sup> A.A. Olowe, J.-Ph. Bauer, J.M.R. Génin and J. Guézennec, Corrosion NACE, 45, (1989), pp 229-235.

<sup>3</sup> J.M.R; Génin, A.A. Olowe, N.D. Benbouzid-Rollet, D. Prieur, M. Confente and B. Réziak, Hyp. Int., 69, (1991), pp 875-878.

<sup>4</sup> J.M.R. Génin, A.A. Olowe, B. Réziak, N.D. Benbouzid-Rollet, M. Confente and D. Prieur, in Marine Corrosion of Stainless Steels : Chlorination and Microbial Effects. European Federation Corrosion Series n°10, The Institute of metals, London, (1993), pp 162-166.



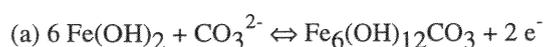
# ANNEXE



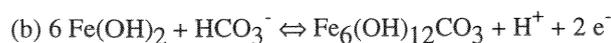
TABLE 2. Equilibrium Equations of  $E_h$ - $pH$  Pourbaix Diagrams for Various Green Rusts : GR1(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), GR1(Cl<sup>-</sup>) and GR2(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

<i>Water</i>	
(a)	$\text{H}_2 \Leftrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_h = 0.000 - 0.0591 \text{ pH}$
<i>Carbonate species</i>	
(A)	$\text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $6.37 = \log[\text{H}_2\text{CO}_3] - \log[\text{HCO}_3^-] + \text{pH}$
(B)	$\text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ $10.34 = \log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{CO}_3^{2-}] + \text{pH}$
<i>Iron species</i>	
(1)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ $8.98 = \log[\text{Fe}^{2+}] - \log[\text{FeOH}^+] + \text{pH}$
(2)	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{FeOOH}^- + 2 \text{H}^+$ $12.10 = 0.5 \log[\text{FeOH}^+] - 0.5 \log[\text{FeOOH}^-] + \text{pH}$
(3)	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^-$ $E_h = 1.324 - 0.0591 \log[\text{Fe}^{2+}] + 0.0591 \log[\text{Fe(OH)}_2^+] - 0.1182 \text{ pH}$
(4)	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $E_h = 0.79 - 0.0591 \log[\text{FeOH}^+] + 0.0591 \log[\text{Fe(OH)}_2^+] - 0.0591 \text{ pH}$
(5)	$\text{FeOOH}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{e}^-$ $E_h = -0.638 - 0.0591 \log[\text{FeOOH}^-] + 0.0591 \text{ pH} + 0.0591 \log[\text{Fe(OH)}_2^+]$
(6)	$\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_h = -0.080 - 0.0591 \text{ pH}$

## (7) Carbonate containing media

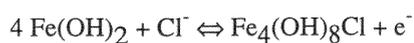


$$E_h = -0.63 - 0.0296 \log[\text{CO}_3^{2-}]$$



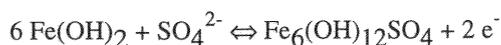
$$E_h = -0.33 - 0.0296 \log[\text{HCO}_3^-] - 0.0296 \text{ pH}$$

## (7) Chloride containing media



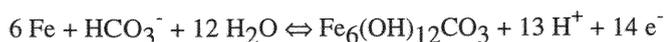
$$E_h = -0.55 - 0.0591 \log[\text{Cl}^-]$$

## (7) Sulphate containing media



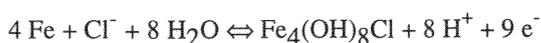
$$E_h = -0.57 - 0.0296 \log[\text{SO}_4^{2-}]$$

## (8) Carbonate containing media



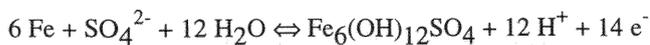
$$E_h = -0.12 - 0.0042 \log[\text{HCO}_3^-] - 0.0549 \text{ pH}$$

## (8) Chloride containing media



$$E_h = -0.14 - 0.0066 \log[\text{Cl}^-] - 0.0525 \text{ pH}$$

## (8) Sulphate containing media

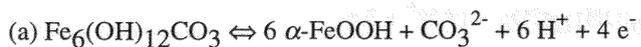


$$E_h = -0.15 - 0.0042 \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0.0507 \text{ pH}$$

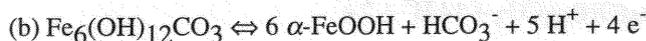
(9)  $\text{Fe(OH)}_2 \Leftrightarrow \text{FeOOH} + \text{H}^+ + e^-$ 

$$E_h = E^\circ - 0.0591 \text{ pH, with } E^\circ = 0.097 \text{ V and } 0.197 \text{ V for } a\text{- and } g\text{-FeOOH, respectively}$$

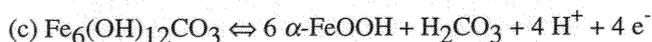
## (10) Carbonate containing media



$$E_h = 0.47 + 0.0148 \log[\text{CO}_3^{2-}] - 0.0887 \text{ pH}$$



$$E_h = 0.31 + 0.0148 \log[\text{HCO}_3^-] - 0.0739 \text{ pH}$$



$$E_h = 0.22 + 0.0148 \log[\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.0591 \text{ pH}$$

## (10) Chloride containing media



$$E_h = 0.46 + 0.0197 \log[\text{Cl}^-] - 0.0788 \text{ pH}$$

## (10) Sulphate containing media



$$E_h = 0.59 + 0.0148 \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0.0887 \text{ pH}$$

(11)  $\text{Fe} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ 

$$E_h = -0.474 + 0.0296 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

(12)  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$ 

$$13.33 = \log[\text{Fe}^{2+}] + 2 \text{ pH}$$

(13)  $\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$ 

$$4.35 = \log[\text{FeOH}^+] + \text{ pH}$$

(14)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \Leftrightarrow \text{FeOOH} + \text{H}^+$ 

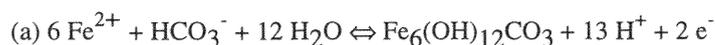
$$19.85 = -\log[\text{FeOOH}] + \text{ pH}$$

(15)  $\text{FeOOH} \Leftrightarrow \text{FeOOH} + \text{e}^-$ 

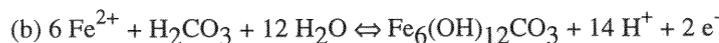
$$E_h = E^\circ - 0.0591 \log[\text{FeOOH}], \text{ with } E^\circ = -1.08 \text{ V and } -0.98 \text{ V for } a\text{- and } g\text{-FeOOH,}$$

respectively.

(16) Carbonate containing media

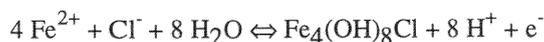


$$E_h = 2.03 - 0.1773 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.0296 \log[\text{HCO}_3^-] - 0.3842 \text{ pH}$$



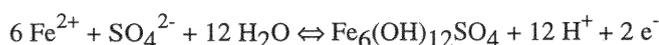
$$E_h = 2.22 - 0.1773 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.0296 \log[\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.4137 \text{ pH}$$

(16) Chloride containing media

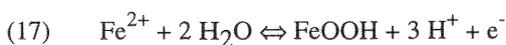


$$E_h = 2.57 - 0.2364 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.0591 \log[\text{Cl}^-] - 0.4728 \text{ pH}$$

(16) Sulphate containing media



$$E_h = 1.78 - 0.1773 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.0296 \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0.3546 \text{ pH}$$

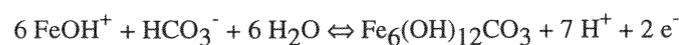


$E_h = E^\circ - 0.0591 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.1773 \text{ pH}$ , with  $E^\circ = 0.89 \text{ V}$  and  $0.99 \text{ V}$  for *a*- and *g*-FeOOH, respectively.



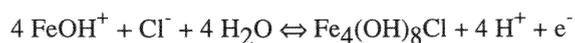
$$E_h = -0.21 + 0.0296 \log[\text{FeOH}^+] - 0.0296 \text{ pH}$$

(19) Carbonate containing media



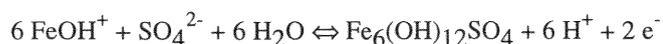
$$E_h = 0.44 - 0.1773 \log[\text{FeOH}^+] - 0.0296 \log[\text{HCO}_3^-] - 0.2068 \text{ pH}$$

(19) Chloride containing media

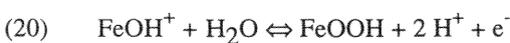


$$E_h = 0.45 - 0.2364 \log[\text{FeOH}^+] - 0.0591 \log[\text{Cl}^-] - 0.2364 \text{ pH}$$

(19) Sulphate containing media



$$E_h = 0.19 - 0.1773 \log[\text{FeOH}^+] - 0.0296 \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0.1773 \text{ pH}$$



$E_h = E^\circ - 0.0591 \log[\text{FeOH}^+] - 0.1182 \text{ pH}$ , with  $E^\circ = 0.35 \text{ V}$  and  $0.45 \text{ V}$  for *a*- and *g*-FeOOH, respectively.

# RÉFÉRENCES



## LISTE DES REFERENCES

- R. Allmann, *Acta Cryst.*, B24, (1968), pp 972-977.
- R. Allmann, *Neus Jahrb. Min, Monatsh.*, (1969), p 552.
- R. Allmann, *Chimia*, 24, (1970), pp 99-108.
- S.C.F. Au-Yeung, G. Dénès, J.E. Greedan, D.R. Eaton et T. Birchall, *Inorg. Chem.*, 23, (1984), p 1513.
- O. Bagnò, *Compte-rendu. Acad. Sci.*, 236, (1953), p 699.
- O. Bagnò, J. Longuet-Escard, *J. Chim. Phys.*, 51, (1954), p 434.
- R. Bauminger, S.G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer et E. Segal, *Phys. Rev.*, 122 (1961), pp 1447-1450.
- J.D. Bernal, D.R. Dasgupta et A.L. Macknay, *Nature.*, 180, (1957), p 645.
- J.D. Bernal, D.R. Dasgupta et A.L. Mackay, *Clay Min. Bul.*, 4/21/, (1959), p 15-30.
- H.E. Bishop, *Surf. Interface Anal.*, 3, (1981), p 272.
- Born, M. and Oppenheimer, *J.R. Ann. Physik*, 84, (1927), p 457.
- M.C. Bowman and M. Beroza, *J. ass. Off. Chem.*, 48, (1965), p 943.
- D. Briggs and M.P. Seah, *Practical surface analysis* edited by D. Briggs and M.P. Seah, (1983), p 83, Appendix 6, p 186, p 184, p 88, p 113.
- G. Brindley et D.L. Bish, *Nature.*, 263, (1976), p 353.
- A. Byström et A.M. Byström, *Acta Cryst.*, 3, (1950), pp 146-150.
- R.W. Cairns et E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933), pp 527-533.
- "Applied X-rays", G.L. Clark, 4<sup>o</sup> edition, Mc Graw-Hill, (1955).
- J. Danon dans "Chemical application of Mössbauer spectroscopy", de V.I. Goldanskii et R.H. Herber, *Academic Press.*, (1968), p 161 et p 166.
- J. Detournay, L. De Miranda, R. Derie et M. Ghodsi, *Corr. Sci.*, 15, (1975), pp 295-306.
- J. Detournay, M. Ghodsi et R. Derie, *Ind. Chim. Belg.*, 39, (1974), pp 695-701.
- R. Derie et M. Ghodsi, *Ind. Chim. Belg.*, 37, (1972), pp 731-740.
- I. Dezsi, L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, B. Mainar et N.A. Eissa, *Phys. Stat. Sol.*, 22, (1967), p 617.
- S.H. Drissi, Thèse, Nancy, (1995).
- S.H. Drissi, Ph. Refait et J.M.R. Génin, *Hyp. Int.*, 90, (1994), pp 395-400.
- S.H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.M.R. Génin, *Corr. Sci.*, 37, (1995), pp 2025-2041.
- J.J. Ehrhardt, *Introduction à la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X-ESCA*, (1979) Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques ENSIC Nancy.

- U.R. Evans, "The corrosion and oxydation of metals" 1° suppl. vol., Edward Arnold, (1968).
- U.R. Evans, "The corrosion and oxydation of metals", 2° suppl. vol, Edward Arnold, (1976).
- W. Feitknecht und G. Keller, Zeitschrift für anorganische Chemie, (1950).
- W. Feitknecht, I.G. Hedley et G. Keller, Z. anorg. Chem., 262, (1950), pp 61-68.
- J.B. Forsyth, I.G. Hedley et C.E. Johnson, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1, (1968), pp 179-188.
- M. François et J.P. Martiny, Institut de Chim. Ind, ULB, Rapport interne, (1972).
- R.M. Garrels et C.L. Christ, "Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses", Gauthier-Villars, paris, (1967).
- J.M.R. Génin, Ph. Bauer, A.A. Olowe et D. Rézel, Hyp. Int., 29, (1986), pp 1355-1360.
- J.M.R; Génin, A.A. Olowe, N.D. Benbouzid-Rollet, D. Prieur, M. Confente and B. Réziak, Hyp. Int., 69, (1991), pp 875-878.
- J.M.R. Génin, A.A. Olowe, B. Réziak, N.D. Benbouzid-Rollet, M. Confente and D. Prieur, in Marine Corrosion of Stainless Steels : Chlorination and Microbial Effects. European Federation Corrosion Series n°10, The Institute of metals, London, (1993), pp 162-166.
- J.M.R. Génin, A.A. Olowe, Ph. Refait and L. Simon, Corr. Sci., 38, (1996), pp 1751-1762.
- J.M.R. Génin, Ph. Refait, A.A. Olowe, M. Abdelmoula, I. Fall and S.H. Drissi, 112, (1998), pp 47-50.
- J.M.R. Génin, Ph Refait, L. Simon and S.H. Drissi, Hyperfines Interactions, 111, (1998), pp 313-317.
- J.M.R. Génin, D. Rézel, Ph. Bauer, A.A. Olowe et A. Beral, Electrochem. Methods in Corr. Res. Materials Science Forum., 8, (1986), pp477-490.
- J.M.R. Génin, L. Simon and Ph. Refait, SIF, Conference Proceedings, 50, (1995), pp 50-55.
- J.C. Giddings, G.H. Stewart and A.L. Ruoff, J. Chromatog., 3, (1960), p 239.
- A. Girard, Thèse, Lille, (1935).
- A. Girard et G. Chaudron, C.R. Acad. Sci., 200, (1935), pp 127-129.
- G. Glad, T. Popoff and O. Theander, J. Chromatog. Sci., 16, (1976), p 118.
- V.I. Goldanskii et R.H. Herber, "Chemical applications of Mössbauer spectroscopy", Academic Press, (1968).
- E. Gorham, "On the acidity and salinity of rain". Geochimica et cosmochimica Acta 7, (1955), pp 231-239.
- N.N. Greenwood et T.C. Gibb, "Mössbauer spectroscopy", Chapman and Hall Ltd, (1971).
- "Handbook of chemistry and physics", 68° edition, (1987-1988), R.C. West editor, CRC Press Inc.. Les valeurs répertoriées dans cet ouvrage sont extraites des notes techniques du N.B.S. n°270-3 à 270-8.
- H.C.B. Hansen, Clay Min., 24, (1989), pp 663-669.
- H.C.B. Hansen and R.M. Taylor, Clay Miner., 26, (1991), pp 311-327.

- H.C.B. Hansen, C.B. Koch, H. Nancke-Krogh, O.K. Borggaard, J. Sorenson, *Environ. Sci. Technol.*, 30, (1996), p 2053.
- K. Hashimoto and T. Misawa, *Corros. Sci.*, 13, (1973), pp 229-231.
- L. Ingram et H.F.W. Taylor, *Min. Mag.*, 36, (1967), p 465.
- C. Janot, "L'effet Mössbauer et ses applications", Masson, (1972).
- T.H. Jupille, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 6, (1977), p 325.
- Kashkai et Balaev, *Min. Mag.*, 37, (1969), pp 128-134.
- J.T. Keiser, C.W. Brown et R.H. Heidersbach, *J. Chem. Soc.*, 129/12/, (1992), pp 2686-2689.
- G. Keller, Thèse, Berne, (1948).
- G.H. Kelsall and R.A. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1991), pp 931-940.
- H. Kodana, J.A. Mc Keague, R.J. Trembley, J.R. Gosselin et M.G. Townsend, *Can. Journ. Earth Sci.*, 14, (1977), 1-15.
- V.D. Kotov, *Chem. Abstr.*, 35, (1941), p 7783.
- W.M. Latimer, "The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions", 2° ed., Prentice-Hall, New York, (1952). Recent references of thermodynamic data, University of California, (1954).
- J. Longuet-Scard, J. Mering, *C.R. Acad. Sci.*, 236, (1953), p 1683 et *J. Chim. Phys.*, 51, (1954), p 440.
- A.L. Mackay, *Min. Mag.*, 32 (1960), p 545.
- A.L. Mackay, "4th International Symposium on Reactivity of Solids", ed. De Boer, Elsevier, Amsterdam, (1961), pp 571-583.
- L. Meites (Editor), "Handboock of analytical chemistry", Mc Graw-Hill, (1963).
- T. Misawa, K. Hashimoto et S. Shimodaira, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, (1973), pp 4167-4174.
- T. Misawa, K. Hashimoto et S. Shimodaira, *Corr. Sci.*, 14, (1974), pp 131-149.
- H. Miyamoto, T. Shinjo, Y. Bando et T. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 23, (1967), p 1421.
- H. Miyamoto, T. Shinjo, Y. Bando and T. Takada, Mössbauer effect of Fe<sup>57</sup> in Fe(OH)<sub>2</sub>. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ*, (1967), 45, pp 333-341.
- S. Miyata and A. Okada, *Clays and Clay Min.*, 25, (1977), pp 14-18.
- "Physical Chemistry", E.A. Moelwyn-hughes, 2° revised edition, Pergamon Press, (1961).
- O. Muller, R. Wilson et W. Krakow, *J. Mater. Sci.*, 14, (1979), pp 2929-2936.
- E. Murad et R.M. Taylor, *Clay Min.*, 19, (1984), pp 77-83.
- E. Murad et R.M. Taylor, *Ind. Appl. of Mössbauer Effect, Hyp. Int.*, (1986), pp 585-593.
- S.C.B. Myneni, T.K. Tokunaga, G.E. Brown Jr., *Science*, vol. 278, (1997), pp 1106-1109.
- N.A. North, and C. Pearson, "Alkaline Sulfite Reduction Treatment of Marine Iron", ICOM Committee for Conservatio, 4th Triennial Meeting, Venise (1975), 13/3, 1-14.
- Note technique du NBS n° 270-4, "Selected values of thermodynamic properties", (1973).

- S. Okamoto, *J. Am. Soc.*, 51, (1968), p 594.
- A.A. Olowe, Thèse, Nancy, (1988).
- A.A. Olowe, Ph. Bauer, J.M.R. Génin et J. Guézennec, *NACE Corrosion.*, Vol. 45, n°3, (1989) pp 229-235.
- A.A. Olowe et J.M.R. Génin, *Hyp. Int.*, 46, (1989), pp 445-452.
- A.A. Olowe et J.M.R. Génin, *Hyp Int.*, 57, (1990), pp 2029-2036.
- A.A. Olowe, Ph. Refait et J.M.R. Génin, *Hyp. Int.*, 57, (1990), pp 2037-2044.
- A.A. Olowe, D. Rézel et J.M.R. Génin, *Hyp. Int.*, 46, (1989) pp 429-436.
- A.A. Olowe and J.M.R. Génin, *Corr. Sci.*, 32, (1991), pp 965-984.
- H.R. Oswald et W. Feitknecht, *I.G. Heidley, Helv. Chem. Acta.*, 44, (1961), p 847.
- H.R. Oswald et W. Feitknecht, *Helv. Chem. Acta.*, 47, (1964), p 272.
- C.J. Ottley, W. Davison, W. Edmunds, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, (1997), p 1819.
- Pauling, L. and Wilson, E.B. Jr. "Introduction to Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, N.Y., (1935).
- Pellini, *Gazz. chim. ital.* 40, (1910), pp 37-42.
- G. Persson, "Acidification today and tomorrow". Ministère de l'Agriculture et de l'Environnement de la suède, Stockholm, (1982), pp 108-109.
- J. Pizarro, N. Belzile, M. Fillela, G.G. Lepard, J.C. Negre, D. Peret et J. Buffle, *Water Res.*, vol. 29, n°2, (1995), pp 617-632.
- M. Pourbaix, Thèse, Delft, Meinema (Delft) et Cebelcor (Bruxelles), (1945).
- M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris, (1963).
- M. Pourbaix and A. Pourbaix, *Rapports techniques CEBELCOR 159, RT 299* (1990).
- Ph. Refait, *Rapport de DEA, ESSTIN*, (1987).
- Ph. Refait, Thèse, Nancy, (1991).
- Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.M.R. Génin, The corrosion of iron in chloride-containing aqueous media and the role of green rust compound, *Corrosion science*, soumise novembre (97).
- Ph. Refait, C. Bon, L. Simon, G. Bourrié, F. Trolard, J. Bessière and J.M.R. Génin, Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate green rust, Fe(II) hydroxide and  $\gamma$ -FeOOH. *Clay Min.*, acceptée.
- Ph. Refait, A. Charton and J.M.R. Génin, Identification, composition, thermodynamic and structural properties of pyroaurite-like Fe(II)-Fe(III) hydroxy-oxalate green rust. *Eur. J. Miner.*, Soumis.
- Ph. Refait et J.M.R. Génin, *Hyp. Int.*, 69, (1991), pp 827-830.
- Ph. Refait et J.M.R. Génin, *Corr. Sci.*, 34, (1993), pp 477-490.
- Ph. Refait and J.M.R. Génin, *Corr. Sci.*, 34, (1993), pp 797-819.
- Renseignements extraits du Nouveau traité de chimie minéral, tome XVIII, Cobalt-Nickel, J. Amiel, J. Besson, Masson éditeur, (1963).

- D. Rézel, Thèse, Nancy, (1988).
- A. Rinuy, and F. Schweizer, "Entsalzung von eisenfunden mit alkalischer Sulfitlösung - Vergleichende quantitative Untersuchungen zur Entfernung der Chloride" Arbeitsblätter für Restauratoren, (1982) Gr. 1, pp 160-174.
- M.J. Rossiter et A.E.M. Hodgson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, (1965), pp 63-71.
- G. Schill, in J.A. Mirnsky and Y. Marcus (Eds.), "Ion-Exchange and solvent Extraction", Dekker, N.Y., 6, (1974), p 1.
- P. Schindler, W. Michaelis et W. Feitnecht, *Helv. Chim. Acta.*, 46, (1963), pp 444-449.
- D.A. Shirley, *Phys. Rev.*, B5, (1972), p 4709.
- K. Siegbahn, C. Nordling, G. Hohanson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, "ESCA : Applied to free molecules" North Holland Amsterdam (1969).
- L. Simon, J.M.R. Génin and Ph. Refait, *Corr. Sci.*, 39, 9, (1997), pp 1673-1685.
- P.P. Stampfl, *Corr. Sci.*, 9, (1969), pp 1185-1187.
- K. Sugden, C. Hunter and J.G. Lloyd-Jones, *J. Chromatog.*, 192, (1980), p 228.
- Y. Tamaura, T. Yoshida et T. Kastura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, (1984), pp 2411-2416.
- H.F.W. Taylor, *Min. Mag.*, 39, (1973), pp 377-389.
- R.M. Taylor, *Clay Min.*, 15, (1980), pp 369-382.
- R.M. Taylor, *Clay Min.*, 17, (1982), pp 369-372.
- D. Thierry, D. Person, C. Leygraf, D. Delichère, S. Joiret, C. Pallotta and A. Hugot-Le Goff, *J. Electrochem. Soc.*, 135, (1988), pp 305-310.
- F. Trolard, M. Abdelmoula, G. Bourrie, B. Humbert et J.M.R. Génin, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 323, (1996), pp 1015-1022.
- F. Trolard, J.M.R. Génin, M. Abdelmoula, G. Bourrie, B. Humbert and A. Herbillon, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 61, n°5, (1997), pp 1107-1111.
- G.W. Van Osterhout, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, (1967), pp 1235-1238.
- A. Vertes, K. Lazar, K. Keleman et L. Bogнар, *Radiochem. Radional. Letter.*, 3, (1970), pp 375-381.
- D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney and R.L. Nutall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (suppl. 2), 1, (1982).
- K. Wandelt, *Surf. Sci. Reports* 2, (1982), pp 1-121.
- Watman Inc., Ion-Exchange Application Brochure, (1979).
- H.B. Weiser et W.O. Milligan, *J. Phys. Chem.*, 39, (1935), p 25.
- G.K. Wertheim, "Mössbauer Effect, principles and applications", Academie Press., N.Y., (1964).
- H. Yoshioka, *Kagaku.*, 18, (1948), p 413.
- G.S. Zhdanov, "Crystal physics", Olivier and Boyd, (1965).

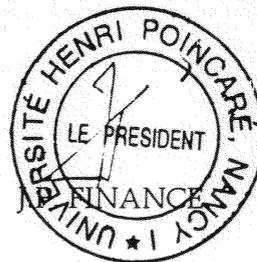
Monsieur SIMON Lilian

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I  
en PHYSIQUE ET CHIMIE DE LA MATIERE ET DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 16 juin 1998 n° 471

Le Président de l'Université



## RÉSUMÉ

La recherche exposée dans ce mémoire est relative aux processus d'oxydation des hydroxydes ferreux dans différents milieux contenant des anions de la famille du soufre. Plusieurs anions sont ainsi concernés : les sulfites, les sulfates, les thiosulfates, les sélénites et les sélénates. Ce travail a été essentiellement effectué en couplant une étude des équilibres électrochimiques à des analyses par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer.

Les composés étudiés constituent un élément essentiel des mécanismes d'oxydation, ce sont des hydroxydes ferreux-ferrique contenant des anions étrangers. Ces composés s'identifient sous les noms de rouilles vertes I ou de rouilles vertes II.

Nos travaux ont permis de déterminer les caractéristiques de la rouille verte I sulfitée, sa formule chimique  $[\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{SO}_3,4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ , son potentiel chimique standard  $- 5\,465 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ces travaux ont aussi permis de déterminer la formule chimique  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{SO}_4,8\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ , le potentiel chimique standard  $- 5\,692 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , de la rouille verte II sulfatée, qui est le produit d'oxydation de la rouille verte I sulfitée. Une fois les conditions thermodynamiques connues nous avons pu tracer les diagrammes de Pourbaix relatifs aux milieux sulfaté et sulfito-sulfaté.

Nous nous sommes aussi intéressé à la structure de la rouille verte II sulfatée. Celle-ci cristallise dans le système hexagonal de groupe spatial  $P\bar{3}1m$  avec les paramètres de maille  $a = 0,5524 \text{ nm}$  et  $c = 1,1011 \text{ nm}$ , différemment de la rouille verte I sulfitée qui cristallise dans le système rhomboédrique de groupe spatial  $R\bar{3}m$  avec les paramètres de maille  $a = 0,322 \text{ nm}$  et  $c = 2,337 \text{ nm}$ .

Les études du milieu thiosulfaté et du milieu sélénaté nous ont permis de découvrir deux nouvelles rouilles vertes II, la rouille verte II thiosulfatée et la rouille verte II sélénatée, toutes deux ayant des particularités bien spécifiques exposées dans cet ouvrage; par exemple le pouvoir oxydant de la rouille verte sélénatée ou du moins des sélénates en solution, ou la métastabilité de la rouille verte thiosulfatée.

Parallèlement nous avons étudié les processus d'oxydation d'hydroxydes mixtes ferreux-nickeux ou ferreux-magnésieux et montré qu'ils s'apparentaient aux processus d'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . En milieu sulfite respectivement sulfate, ces hydroxydes produisent en s'oxydant des hydroxysulfites nickelleux-ferriques ou des hydroxysulfites magnésieux-ferriques respectivement des hydroxysulfates nickelleux-ferriques ou des hydroxysulfates magnésieux-ferriques isomorphes de la rouille verte I sulfitée respectivement de la rouille verte II sulfatée, mais stables vis-à-vis de l'action oxydante de l'air.

*Mots clés* : Rouilles vertes I et II / Oxydation / Sulfite / Sulfate / Thiosulfate / Sélénate / Fer / Nickel / Magnésium / Spectrométrie Mössbauer / Diffraction des rayons X / Équilibres électrochimiques.