

Etude Structurale du Sel Double Dihydrate: $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$

SERGE PEYTAVIN, ETIENNE PHILIPPOT ET MAURICE MAURIN

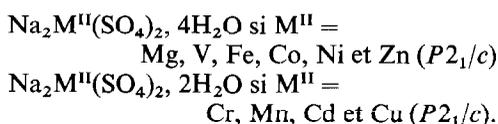
Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314 Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier-Cédex, France

Received March 29, 1973

La substitution de l'anion SO_4^{2-} par SeO_4^{2-} dans les sels doubles $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{AB}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ conduit à l'existence de composés tricliniques de structure inédite si le rayon de M^{II} est inférieur à 0.80 Å. Nous avons déterminé la structure de l'un d'entre eux: $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. L'environnement octaédrique du cuivre est assuré par les deux molécules d'eau et quatre oxygènes de groupement tétraédrique, il traduit un effet Jahn-Teller important. Les mailles sont reliées entre elles suivant l'axe *c* par l'enchaînement de tétraèdres SeO_4 et d'octaèdres de coordination du cuivre. Les chaînes sont elles-mêmes reliées par liaisons hydrogène.

Introduction

Les sels doubles de formule $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ se classent en deux familles structurellement distinctes suivant la nature du métal divalent:



Les tétrahydrates ont la structure de l'astrakanite (1); les dihydrates, celle de la kröhnkite (2). En substituant l'anion SO_4^{2-} par SeO_4^{2-} , il apparaît deux familles de sels dihydratés, la première limitée aux sels de manganèse et de cadmium est de type kröhnkite. La seconde regroupe les sels doubles dans lesquels le cation du métal divalent a un rayon inférieur à 0.80 Å. Ces sélénates cristallisent dans le système triclinique, leurs structures étant inconnue, il nous a paru utile de déterminer celle de l'un d'entre eux. Nous avons choisi $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

I. Partie Experimentale

Le sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par cristallisation en solution aqueuse du mélange équimoléculaire de séléniate de sodium Na_2SeO_4 et de séléniate métallique. Afin d'éviter l'apparition de sel basique, un léger excès d'acide

sélénique est ajouté à la solution jusqu'à pH voisin de 4. Après évaporation très lente à température ambiante, des monocristaux apparaissent, ils sont de forme hexagonale mais souvent maclés.

Les constantes cristallographiques ont été déterminées (3) et sont rappelées dans le Tableau I.

TABLEAU I
DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À
 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$

Dimensions de la maille	$a = 5.934 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $b = 7.112 \pm 0.005$ $c = 5.669 \pm 0.005$ $\alpha = 101.45 \pm 0.05$ $\beta = 108.48 \pm 0.05$ $\gamma = 106.09 \pm 0.05$ $V = 207.3 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$
Masse volumique à 20°C	$d_x = 3.46 \text{ g cm}^{-3}$ $d_{\text{obs}} = 3.46 \text{ g cm}^{-3}$
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Positions équivalentes	$\pm(x, y, z)$
Cristal	Plaquette bleue
Vol. du cristal	$0.108 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 169 \text{ cm}^{-1}$ pour ($\text{CuK}\alpha, \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

TABLEAU II
PARAMETRES ATOMIQUES FINAUX DE $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$

	X_{\perp}	Y	Z	$B(\text{\AA}^2)$		
Se	0.8446(3)	0.7396(2)	0.1473(2)	0.81(2)		
Cu	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.72(5)		
Na	0.788(1)	0.244(1)	0.180(1)	1.5(1)		
O ₁	0.248(2)	0.434(2)	0.144(2)	1.5(2)		
O ₂	0.668(2)	0.880(2)	0.141(2)	1.1(2)		
O ₃	0.143(3)	0.880(2)	0.207(2)	1.4(2)		
O ₄	0.847(2)	0.617(2)	0.363(3)	1.4(2)		
O ₅	0.533(3)	0.230(2)	0.434(2)	1.3(2)		
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Se	0.0098(8)	0.0131(4)	0.0087(5)	0.0094(7)	0.0080(8)	0.0127(6)
Cu	0.0090(15)	0.0107(10)	0.0059(9)	0.0109(16)	0.0004(16)	0.0028(13)
Na	0.012(3)	0.022(2)	0.019(2)	0.021(3)	0.021(4)	0.013(5)
O ₁	0.016(5)	0.028(5)	0.006(3)	0.022(6)	-0.007(7)	-0.0005(5)
O ₂	0.006(6)	0.019(4)	0.024(5)	0.033(7)	0.004(7)	0.021(8)
O ₃	0.013(4)	0.024(4)	0.016(4)	-0.009(6)	-0.017(8)	0.018(7)
O ₄	0.013(6)	0.017(4)	0.036(5)	0.018(9)	0.019(8)	0.047(9)
O ₅	0.032(6)	0.017(4)	0.009(3)	0.034(8)	0.005(8)	0.014(9)

^a Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses. Les facteurs de températures anisotropes sont de la forme :

$$\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2kla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})].$$

Le cristal choisi pour la détermination structurale a la forme d'une plaquette hexagonale d'épaisseur 0.04 mm, les distances entre faces sont de 0.16 et 0.07 mm.

Les réflexions $0kl-4kl$ ont été enregistrées en utilisant la méthode des films multiples pour une chambre de Weissenberg fonctionnant en équinclinaison. Deux enregistrements différents par strate, excepté pour la strate $0kl$, ont été nécessaires pour explorer les 360° de l'espace réciproque de ce cristal de symétrie $P\bar{1}$ ou $P1$. Les valeurs des cinq films d'un même enregistrement ont été mises à l'échelle ensemble en leur attribuant un poids artificiel selon la formule :

$$w = \frac{1}{1.0 + |(I - 12.0)/6.0|^2}$$

II. Détermination de la Structure

Après correction de toutes les réflexions indépendantes du cristal des facteurs de Lorentz et de polarisation, nous avons effectué une synthèse de Patterson tridimensionnelle. Seuls deux pics importants et indépendants sont

présents. Leur intensité est comparable à celle qui est calculée pour des vecteurs Se-Cu et Se-Se. L'existence d'un seul vecteur Se-Cu permet de penser à un arrangement centré de la maille. Nous avons donc retenu le groupe d'espace centré $P\bar{1}$ comme hypothèse de départ.

Une succession d'affinements et de séries de différences de Fourier tridimensionnelles tenant compte de la contribution des atomes déjà localisés permet de préciser la position des atomes d'oxygène.

III. Affinement de la Structure

Nous avons tout d'abord affiné les positions atomiques, les facteurs de température isotrope et les neuf facteurs d'échelle individuels (un pour la strate zéro, un pour chacune des demi-strates suivantes). Après six cycles d'affinement le coefficient de reliabilité,

$$(R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|)$$

converge vers une valeur de 0.11. Après application des corrections d'absorption aux facteurs de

TABLEAU III

h, k, l FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS (F_o), CALCULÉS (F_c) POUR $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0	0	0	1	1	5	14.84	-13.25	-1	7	4	21.08	-22.14	-2	-6	2	29.45	33.05	3	-8	1	11.46	10.42	-4	-3	3	7.19	6.05	
0	0	0	2	1	5	34.07	38.03	-1	8	4	5.72	5.44	-2	-7	2	9.58	-8.53	3	-1	2	35.79	30.40	-4	-4	3	17.40	17.74	
0	0	0	3	1	3	31.71	24.69	-1	1	3	22.17	17.64	-2	-1	3	23.56	-21.81	3	-2	2	23.37	-23.48	-4	-6	3	25.30	-27.75	
0	0	0	4	1	1	24.67	-26.32	-1	2	5	26.83	-23.20	-2	-2	3	18.59	-17.61	3	-2	2	12.73	-13.48	-4	-7	3	12.73	14.05	
0	0	0	5	1	3	11.07	-8.58	-1	3	5	25.78	-26.11	-2	-4	3	11.95	-11.11	3	-4	2	6.37	5.21	-4	-1	4	31.50	31.94	
0	0	1	1	1	5	20.14	-17.61	-1	4	5	25.35	33.24	-2	-5	3	20.59	-19.72	3	-5	2	29.27	31.59	-4	-2	4	10.09	6.03	
0	0	1	2	1	2	19.83	17.36	-1	7	5	13.15	-14.18	-2	-6	3	11.64	-10.67	3	-6	2	33.58	-37.05	-4	-4	4	32.11	-37.97	
0	0	1	3	1	2	41.55	-48.28	-1	1	6	9.52	7.74	-2	-7	3	23.96	24.56	3	-7	2	9.93	9.93	-4	-4	4	7.62	7.17	
0	0	1	4	1	2	43.32	49.85	-1	2	6	39.80	-38.81	-2	-1	4	44.90	-49.50	3	-8	2	8.21	8.04	-4	-5	4	13.67	12.80	
0	0	1	5	1	1	26.65	1.00	-1	3	6	21.50	-23.21	-2	-3	5	12.62	12.81	3	-1	3	13.78	-13.21	-4	-4	4	3.30	2.85	
0	0	2	1	1	6	26.65	-26.84	-2	1	0	52.39	-48.46	-2	-4	4	30.85	31.95	3	-3	3	5.99	-4.42	-4	-1	5	42.62	46.41	
0	0	2	2	1	6	18.15	-16.12	-2	2	6	19.30	21.53	-2	-5	4	25.86	-28.40	3	-5	3	15.06	-16.67	-4	-3	5	19.01	-17.89	
0	0	2	3	1	3	49.11	-48.85	-2	0	1	22.12	-18.50	-2	-6	4	7.99	-7.07	3	-6	3	23.89	-24.20	-4	-5	4	17.63	-17.71	
0	0	2	4	1	2	33.32	37.03	-2	2	0	58.61	63.41	-2	-1	5	4.71	5.18	3	-8	3	31.58	33.43	-4	-5	5	25.77	30.24	
0	0	2	5	1	3	18.56	17.90	-2	1	1	18.27	-17.63	-2	-2	5	34.33	-37.75	3	-1	4	10.33	-8.71	-4	-1	6	9.68	-6.90	
0	0	2	6	2	4	12.22	-11.41	-2	2	1	30.17	32.64	-2	-3	5	13.03	11.14	3	-2	4	30.68	-35.94	-4	-2	6	27.79	30.46	
0	0	2	7	2	3	30.68	-35.91	-2	3	1	48.92	56.05	-2	-4	5	18.45	18.87	3	-6	4	21.38	-18.47	-4	-3	6	10.61	-10.67	
0	0	3	1	1	6	28.45	31.00	-2	4	1	5.64	-3.88	-2	-1	6	18.30	17.37	3	-1	5	23.59	-27.22	-4	-3	0	0	-4.36	
0	0	3	2	1	5	8.22	7.15	-2	5	1	7.02	-6.05	-2	-2	6	4.79	3.51	3	-2	5	13.99	14.07	-4	-5	0	14.51	-12.94	
0	0	3	3	1	6	24.55	29.14	-2	6	1	7.69	-7.53	-2	-3	6	22.27	-26.29	3	-3	6	17.10	18.35	-4	-7	0	13.43	-10.49	
0	0	3	4	1	7	7.64	6.22	-2	7	3	19.25	19.18	-2	-4	7	25.11	27.96	3	-4	5	5.29	5.04	-4	-8	0	25.71	-22.38	
0	0	3	5	1	8	9.99	-8.76	-2	8	2	37.90	-45.12	-2	-5	8	16.24	11.81	3	-5	6	30.42	-28.57	-4	-9	1	10.94	9.41	
0	0	3	6	1	9	37.02	31.99	-2	9	3	6.84	-6.92	-2	-6	9	27.03	25.52	3	-6	5	15.07	15.42	-4	-10	1	21.94	23.47	
0	0	3	7	1	10	28.00	-25.64	-2	10	4	38.42	40.14	-2	-7	10	33.07	31.18	-3	-7	6	19.88	-24.39	-4	-11	1	14.28	13.95	
0	0	3	8	1	11	13.23	-11.14	-2	11	5	9.16	-7.72	-2	-8	11	46.83	-38.83	-3	-8	7	16.22	-19.76	-4	-12	1	14.79	-12.59	
0	0	3	9	1	12	19.25	19.18	-2	12	6	19.25	19.18	-2	-9	12	12.11	12.66	-3	-9	8	16.05	-15.07	-4	-13	1	32.48	-28.36	
0	0	3	10	1	13	7.06	-6.94	-2	13	7	7.06	-6.94	-2	-10	13	23.30	-21.53	-3	-10	9	36.78	-35.58	-4	-14	2	30.98	-28.05	
0	0	3	11	1	14	20.17	-18.54	-2	14	8	17.94	14.01	-2	-11	14	38.74	-41.81	-3	-11	10	9.39	2.80	-4	-15	2	35.98	-44.72	
0	0	3	12	1	15	22.60	24.93	-2	15	9	53.65	51.21	-2	-12	15	4.97	2.82	-3	-12	11	17.55	15.09	-4	-16	2	12.41	-15.26	
0	0	3	13	1	16	13.21	-13.58	-2	16	10	24.06	21.06	-2	-13	16	36.34	-40.66	-3	-13	12	31.11	31.83	-4	-17	2	18.38	20.19	
0	0	3	14	1	17	15.75	-14.81	-2	17	11	6.67	5.73	-2	-14	17	23.82	-24.82	-3	-14	13	17.04	-15.82	-4	-18	2	7.23	7.01	
0	0	3	15	1	18	39.98	42.76	-2	18	12	19.08	19.08	-2	-15	18	12.11	12.66	-3	-15	14	4.18	-43.71	-4	-19	1	31.40	-32.05	
0	0	3	16	1	19	24.40	-22.62	-2	19	13	18.65	-13.78	-2	-16	19	31.18	25.95	-3	-16	15	5.29	3.19	-4	-20	1	14.69	-11.58	
0	0	3	17	1	20	22.17	-22.71	-2	20	14	4.63	4.83	-2	-17	20	18.45	15.86	-3	-17	16	24.63	24.91	-4	-21	3	30.71	34.19	
0	0	3	18	1	21	32.84	-38.89	-2	21	15	5.71	5.50	-2	-18	21	11.22	8.42	-3	-18	17	22.37	21.34	-4	-22	3	21.03	-15.78	
0	0	3	19	1	22	30.30	29.41	-2	22	16	35.08	-33.37	-2	-19	22	3.75	-8.27	-3	-19	18	35.88	-33.78	-4	-23	3	21.92	19.92	
0	0	3	20	1	23	12.67	-12.62	-2	23	17	12.67	-12.62	-2	-20	23	37.16	42.60	-3	-20	19	22.75	-23.56	-4	-24	3	18.38	-18.25	
0	0	3	21	1	24	34.13	-37.26	-2	24	18	55.78	51.50	-2	-21	24	13.95	10.65	-3	-21	20	32.91	37.59	-4	-25	3	11.61	-11.35	
0	0	3	22	1	25	33.22	27.96	-2	25	19	47.37	49.25	-2	-22	25	6.92	-11.02	-3	-22	21	17.98	17.33	-4	-26	4	28.08	-29.87	
0	0	3	23	1	26	43.51	-39.44	-2	26	20	33.67	-32.47	-2	-23	26	25.72	23.66	-3	-23	22	16.33	13.27	-4	-27	4	4.34	-4.87	
0	0	3	24	1	27	15.56	15.64	-2	27	21	29.40	-33.22	-2	-24	27	12.44	-12.91	-3	-24	23	31.65	-35.22	-4	-28	4	42.36	41.49	
0	0	3	25	1	28	11.62	-11.24	-2	28	22	35.66	-39.62	-2	-25	28	49.46	-45.53	-3	-25	24	14.31	11.19	-4	-29	4	15.28	-11.62	
0	0	3	26	1	29	12.26	8.45	-2	29	23	12.26	8.45	-2	-26	29	9.16	-9.16	-3	-26	25	36.72	-39.20	-4	-30	4	16.10	-12.22	
0	0	3	27	1	30	17.82	18.41	-2	30	24	7.42	6.42	-2	-27	30	37.46	37.02	-3	-27	26	6.13	-5.74	-4	-31	4	14.69	-11.58	
0	0	3	28	1	31	27.84	24.74	-2	31	25	27.84	24.74	-2	-28	31	30.02	-29.89	-3	-28	27	30.63	30.51	-4	-32	4	10.88	-4.48	
0	0	3	29	1	32	42.96	-43.79	-2	32	26	42.96	-43.79	-2	-29	32	20.69	-22.15	-3	-29	28	24.99	24.17	-4	-33	4	20.08	17.00	
0	0	3	30	1	33	41.81	-46.75	-2	33	27	41.81	-46.75	-2	-30	33	30.65	-33.32	-3	-30	29	10.20	10.88	-4	-34	4	24.70	-27.23	
0	0	3	31	1	34	22.35	-25.08	-2	34	28	5.99	6.42	-2	-31	34	37.16	42.60	-3	-31	30	2.84	-3.62	-4	-35	4	0	7.56	4.67
0	0	3	32	1	35	35.66	-39.62	-2	35	29	35.66	-39.62	-2	-32	35	49.46	-45.53	-3	-32	31	16.57	12.55	-4	-36	4	11.26	12.39	
0	0	3	33	1	36	12.26	8.45	-2	36	30	12.26	8.45	-2	-33	36	4.81	-5.73	-3	-33	32	36.72	-39.20	-4	-37	4	11.61	-11.35	
0	0	3	34	1	37	19.34	21.80	-2	37	31	19.34	21.80	-2	-34	37	33.58	-37.84	-3	-34	33	18.89	18.88	-4	-38	4	15.94	-11.58	
0	0	3	35	1	38	25.54	24.27	-2	38	32	25.54	24.27	-2	-35	38	23.26	-25.03	-3	-35	34	15.235	9.63	-4	-39	4	1	8.25	-7.73
0	0	3	36	1	39	26.71	29.43	-2	39	33	26.71	29.43	-2	-36	39	16.76	15.94	-3	-36	35	23.35	-19.79	-4	-40	4	2	23.13	23.13
0	0	3	37	1	40	32.62	-33.72	-2	40	34	32.62	-33.72	-2	-37	40	27.85	26.44	-3	-37	36	16.57	12.55	-4	-41	4	1	26.72	-30.44
0	0	3	38	1	41	15.11	-15.11	-2	41	35	15.11	-15.11	-2	-38	41	5.11	-2.69	-3	-38	37	57.53	64.60	-4	-42	4	2	22.35	24.12
0	0	3	39																									

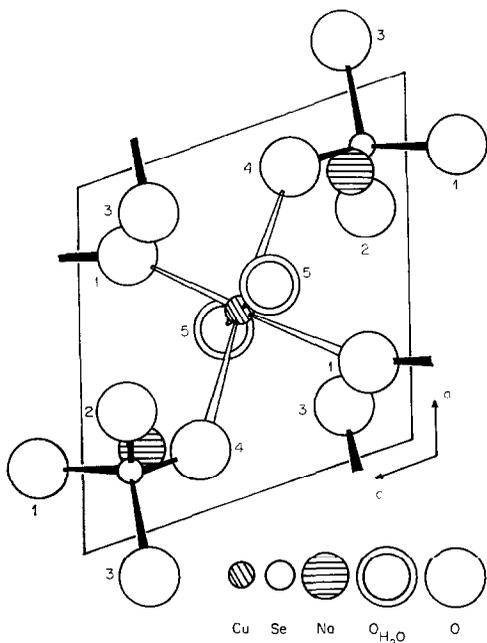


FIG. 1. Projection de la structure suivant l'axe b .

Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion atomique proposés par Doyle et Turner (4) et pondérés selon la formule de Cruickshank:

$$w = (a + F_o + cF_o^2 + dF_o^3)^{-1}.$$

Une pondération satisfaisante a été obtenue pour $a = 10$, $c = 0.03$ et $d = 0.0$.

Les résultats de l'affinement ont été vérifiés par une sommation de différence de Fourier ($F_o - F_c$) tridimensionnelle, les déviations maxima sont de $2.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$ au voisinage des atomes lourds du motif, cuivre et sélénium, ce qui traduit des corrections imparfaites des facteurs de structure observés.

Nos calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/40. Les programmes suivants ont été utilisés: mise à l'échelle: SCALE; L , p , corrections dues à l'absorption: DATAP2; synthèse de Patterson et de Fourier tridimensionnelle: DRF; affinements par la méthode des moindres carrés à bloc diagonal: BLOCK; distances et angles: DISTAN (5).

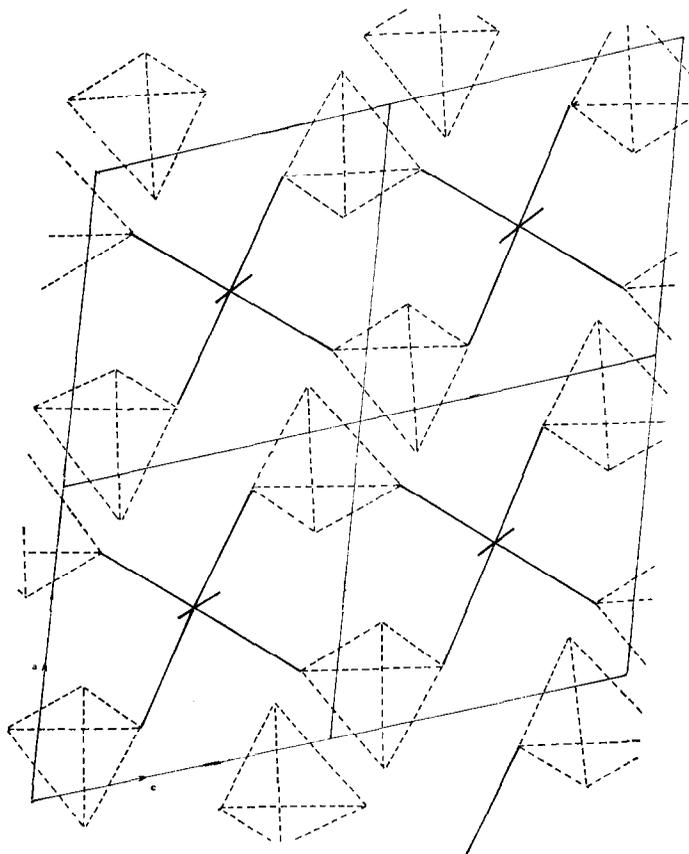


FIG. 2. Représentation schématique des enchainements de tétraèdres et d'octaèdres dans le plan a , c .

IV. Discussion

La Fig. 1 représente la projection de la structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur le plan a, c parallèlement à l'axe b , la Fig. 2 représente plusieurs mailles suivant cette projection. On voit d'après ces deux figures que la structure est essentiellement constituée de chaînes parallèles à l'axe c formées de tétraèdres SeO_4 et d'octaèdres CuO_6 la cohésion entre elles étant assurée par les cations Na^+ et les liaisons hydrogène.

Le Tableau IV montre que les tétraèdres SeO_4^{2-} sont légèrement déformés angulairement. Les distances $\text{Se}-\text{O}$ sont comprises entre 1.63 et 1.67 Å. La valeur moyenne de ces longueurs de liaison (1.65 Å) est en bon accord avec celle que nous avons déterminé dans notre étude récente de $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.633 Å) ainsi qu'avec les données de la bibliographie (6-8).

Deux atomes d'oxygène de chacun des types O_1 ou O_4 appartenant à quatre tétraèdres SeO_4^{2-} différents participent à la coordination octaédrique du cuivre. Elle est complétée par les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau, 2O_5 (Tableau IV). Quatre des liaisons $\text{Cu}-\text{O}$ correspondent sensiblement aux diagonales d'un carré

puisque les distances $\text{Cu}-\text{O}_1$ et $\text{Cu}-\text{O}_5$ sont de 1.96 Å et l'angle $\text{O}_1-\text{Cu}-\text{O}_5$ est de 93.9° . Les deux liaisons $\text{Cu}-\text{O}_4$ qui complètent l'octaèdre, pratiquement perpendiculaires au plan du carré sont nettement plus longues que les autres, puisqu'elles sont de 2.41 Å. La déformation quadratique de l'octaèdre de coordination du cuivre traduit un effet Jahn-Teller important. Cette configuration est comparable à celle rencontrée pour le sulfate homologue $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) où les longueurs de liaisons $\text{Cu}-\text{O}$ sont, respectivement, 1.99-1.95 et 2.41 Å. La similitude dans l'arrangement structural de ces deux sels se conserve pour l'environnement de l'atome de sodium qui est pour chacun d'eux un polyèdre quelconque à sept sommets. Dans le cas du séléniate les distances $\text{Na}-\text{O}$ sont comprises entre 2.39 et 2.79 Å (Tableau IV). Signalons que Giglio (7) limite à six l'environnement de l'atome de sodium dans le sulfate $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dans le Tableau V nous avons rassemblé les distances $\text{O}_{\text{SeO}_4}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ et les angles correspondants $\text{O}_{\text{SeO}_4}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{SeO}_4}$ compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène. Nous retiendrons comme hypothèse la plus plausible $\text{O}_3\cdots\text{H}-\text{O}_5\cdots\text{H}\cdots\text{O}_3$. Les atomes d'oxygène O_3 appartiennent à la même maille et sont en position x, y, z et $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$. L'angle $\text{O}_3-\text{O}_5-\text{O}_3$ est le seul qui se rapproche de la valeur moyenne rencontrée pour la molécule d'eau en admettant la linéarité des liaisons hydrogène.

TABLEAU IV

DISTANCES (Å) ET ANGLES ($^\circ$)^a

Tétraèdre SeO_4^{2-}	
$\text{Se}-\text{O}_2$ 1.63(1)	O_1-O_3 2.60(2)
$\text{Se}-\text{O}_3$ 1.64(1)	O_1-O_4 2.68(1)
$\text{Se}-\text{O}_4$ 1.65(1)	O_1-O_2 2.74(2)
$\text{Se}-\text{O}_1$ 1.67(1)	O_2-O_4 2.72(2)
	O_2-O_3 2.72(2)
	O_3-O_4 2.68(2)
$\text{O}_1-\text{Se}-\text{O}_2$ 112.4(6)	$\text{O}_2-\text{Se}-\text{O}_3$ 111.8(6)
$\text{O}_1-\text{Se}-\text{O}_3$ 102.9(6)	$\text{O}_2-\text{Se}-\text{O}_4$ 112.5(6)
$\text{O}_1-\text{Se}-\text{O}_4$ 107.9(6)	$\text{O}_3-\text{Se}-\text{O}_4$ 108.8(6)
Octaèdre de coordination de l'atome de cuivre	
$2\text{Cu}-\text{O}_5$ 1.96(1)	$\text{O}_1-\text{Cu}-\text{O}_4$ 90.9(5)
$2\text{Cu}-\text{O}_1$ 1.96(1)	$\text{O}_1-\text{Cu}-\text{O}_5$ 93.9(5)
$2\text{Cu}-\text{O}_4$ 2.42(1)	$\text{O}_4-\text{Cu}-\text{O}_5$ 87.6(5)
Environnement de l'atome de sodium	
$\text{Na}-\text{O}_5$ 2.39(1)	$\text{Na}-\text{O}_4$ 2.52(1)
$\text{Na}-\text{O}_3$ 2.41(1)	$\text{Na}-\text{O}_4$ 2.57(1)
$\text{Na}-\text{O}_2$ 2.44(1)	$\text{Na}-\text{O}_1$ 2.79(2)
$\text{Na}-\text{O}_2$ 2.52(1)	

^a Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

TABLEAU V

DISTANCES (Å) ET ANGLES ($^\circ$) ENTRE ATOMES D'OXYGÈNE $\text{O}_{\text{SeO}_4^{2-}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$

	O_5-O_3 2.62(2)		
	O_5-O_1 2.68(2)		
	O_5-O_3 2.72(2)		
	O_5-O_1 2.87(2)		
	O_5-O_2 2.95(2)		
		$\text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{O}$	Angle
$\text{O}_1-\text{O}_5-\text{O}_1$	2.87	2.68	90.2(5)
$\text{O}_1-\text{O}_5-\text{O}_3$	2.87	2.62	91.4(6)
$\text{O}_1-\text{O}_5-\text{O}_2$	2.68	2.95	139.4(5)
$\text{O}_1-\text{O}_5-\text{O}_2$	2.68	2.62	142.1(6)
$\text{O}_1-\text{O}_5-\text{O}_3$	2.68	2.72	77.1(4)
$\text{O}_2-\text{O}_5-\text{O}_3$	2.95	2.72	134.0(6)
$\text{O}_3-\text{O}_5-\text{O}_3$	2.62	2.72	99.8(5)

Par l'un de ses doublets libres l'atome O_5 est lié à l'atome de cuivre. Les valeurs des angles $Cu-O_5-O_3$ (123.9° et 124.1°) sont voisines de celles de l'angle tétraédrique et sont compatibles avec notre hypothèse ce qui n'est pas vérifié dans les autres cas.

Nous avons effectué une étude par spectroscopie infrarouge sur spectromètre Perkin-Elmer 225. Le séléniate double en suspension dans le Nujol est placé entre fenêtres d'iodure de césium. Les bandes de valence de l'eau apparaissent respectivement à 3200 et 3070 cm^{-1} pour le sel hydraté et à 2340 , 2270 cm^{-1} pour le sel deutérié, les rapports de deutériation étant de 1.36 et 1.35. D'après les travaux antérieurs effectués sur des sels hydratés (9, 10); à des bandes situées vers $3230-3140$ et $3140-3060\text{ cm}^{-1}$ correspondent des longueurs de liaison $O\dots H-O$ de $2.72-2.70\text{ \AA}$ et $2.67-2.62\text{ \AA}$. D'après ces données pour les valeurs présentées dans le Tableau V, nous pouvons retenir comme hypothèse plausible de liaisons hydrogène les deux arrangements $O_1-O_5-O_3$ avec un angle de $77^\circ 1'$ et $O_3-O_5-O_3$ avec un angle de $99^\circ 8'$. Les études statistiques effectuées par Hamilton et Ibers (11) concernant les angles $X-O_{H_2O}-Y$ rencontrés dans tous les types de liaisons hydrogène donnent plus de crédit au deuxième arrangement. Ce résultat confirme donc celui prévu à partir de l'analyse structurale.

V. Conclusion

Ainsi cette étude confirme que l'environnement

octaédrique du métal divalent dans les sels hydratés est assuré préférentiellement par les molécules d'eau, les oxygènes des groupements tétraédriques intervenant seulement pour le compléter. Les mailles sont reliées entre elles suivant l'axe c par l'enchaînement de tétraèdres et d'octaèdres de coordination du cuivre. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par liaisons hydrogène. La cohésion sera encore augmentée par l'environnement du cation alcalin qui comprend des atomes de chaînes différentes (Fig. 2).

References

1. V. M. GIGLIO, *Acta Crystallogr.* **11**, 789 (1958).
2. V. B. RAMA RAO, *Acta Crystallogr.* **14**, 738 (1961).
3. S. PEYTAVIN, H. CHAMCHIRI, L. COT, C. AVINENS, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **9**, 323 (1972).
4. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr.* **24**, 390 (1968).
5. Adaptés par E. PHILIPPOT, DATAP2 a été écrit à l'origine par P. COPPENS, L. LISEROWITZ, ET P. RABINOWITCH, DRF par A. ZALKIN et BLOCK par R. GANTZEL, K. SPARKS, ET K. TRUEBLOOD.
6. S. PEYTAVIN, E. PHILIPPOT, ET O. LINDQVIST, *Cryst. Struct. Comm.* **2**, 163 (1973).
7. B. MOROSIN, *Acta Crystallogr.* **25**, 196 (1969).
8. H. FUESS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 204 (1970).
9. S. PEYTAVIN, G. BRUN, J. GUILLERMET, L. COT, ET M. MAURIN, *Spectrochim. Acta, Part A* **28**, 2005 (1972).
10. S. PEYTAVIN, G. BRUN, L. COT, ET M. MAURIN, *Spectrochim. Acta, Part A* **28**, 1995 (1972).
11. W. C. HAMILTON ET J. A. IBERS, "Hydrogen bonding in solids." W. A. Benjamin, Inc. New York, 1968.