

COMPORTEMENT THERMIQUE DES SELENIATES DE CUIVRE, $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$

E. GOBERT

Laboratoire de Chimie, Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, Université Claude Bernard Lyon I, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

G. LACHENAL

Laboratoire de Chimie, Université Claude Bernard Lyon I, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

J.R. VIGNALOU

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale 3, Université Claude Bernard Lyon I, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 10 septembre 1981)

ABSTRACT

Although the thermal decomposition of copper hydroxysulfates and sulfates is well known to afford the dolerophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ (a stable phase), the present study indicates that, upon heating, copper hydroxyselenate and selenate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ lead to the oxoselenite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$. However, it seems that the presence of oxyselenate $\text{CuSeO}_4 \cdot \text{CuO}$ can only be evidenced in a restricted temperature range depending on the degree of crystallinity of the related hydroxyselenate compound.

RESUME

Si la décomposition thermique des hydroxysulfates et sulfates de cuivre conduit à la dolérophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ (phase stable), l'étude faite ici, montre que celle de l'hydroxyséléniate et le séléniate de cuivre $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ conduit à la formation de l'oxosélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$. Toutefois, il semble que selon l'état de cristallinité de l'hydroxyséléniate, l'oxoséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot \text{CuO}$ puisse être mis en évidence dans un domaine restreint de température.

INTRODUCTION

De nombreux travaux se rapportent au comportement thermique des hydroxysulfates de cuivre. Récemment la décomposition thermique de certains de ces composés a été étudiée [1,2]. Les diagrammes d'analyse thermique différentielle [2]

de l'antlérite, de la brochantite et de la langite présentent une allure identique au-delà de 550°C, température à laquelle correspond la cristallisation de la dolérophanite et de la ténorite. D'après ces auteurs [1,2] la thermolyse de la brochantite $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ conduit successivement à l'antlérite $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ puis à la dolérophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ et à la ténorite CuO .

Parallèlement, le but de ce travail est de suivre le comportement thermique de l'hydroxyséléniate de cuivre $\text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de préciser la nature des produits obtenus lors de sa décomposition. Un des intérêts de cette étude est de montrer que selon le mode de préparation utilisé, le produit obtenu étant caractérisé par le même diagramme de rayons X, les thermogrammes correspondants sont différents; ce phénomène a été observé récemment sur la phase α' de l'hydrure AlH_3 [3].

L'analyse des différents thermogrammes de l'hydroxyséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ étant facilitée par l'étude préalable du séléniate de cuivre $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, nous présenterons tout d'abord le comportement thermique de ce composé avant d'aborder celui de l'hydroxyséléniate.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériels utilisés

L'analyse thermogravimétrique (TG) a été effectuée au moyen d'une thermobalance Mettler HE BE 20 sur des échantillons de 100–200 mg et l'analyse thermique différentielle (ATD) avec un microanalyseur thermique différentiel B.D.L. type "M2", avec des prises d'essai de l'ordre de 10 mg de produit. Les différences des masses de produits utilisés et des vitesses de chauffe employées expliquent que les accidents thermiques observés seront légèrement décalés en température suivant la technique utilisée. L'emploi du diffractomètre Philips PW 1030 a permis d'enregistrer les spectres de rayons X en utilisant la raie K_α du cuivre.

Les spectres IR sont obtenus au moyen d'un spectrophotomètre à réseau Perkin-Elmer 237 G avec des suspensions du produit à étudier dans du nujol ou avec des pastilles de KBr.

Préparation du séléniate de cuivre et analyse

Ce composé a été préparé par Baroni [4]. Dans le cadre de ce travail il a été obtenu par action d'une suspension d'hydroxyde de cuivre en léger excès sur l'acide sélénique [5]. Le dosage du cuivre a été effectué par dépôt électrolytique en milieu acide sur cathode de platine. Le dosage du séléniate est réalisé par gravimétrie: la solution alcaline de séléniate est traitée à chaud par l'acide chlorhydrique pour donner le sélénite qui est précipité sous forme de sélénium par barbotage de gaz sulfureux, le sélénium est alors lavé, séché puis pesé [6].

DEVELOPPEMENT

Etude du comportement thermique du séléniate de cuivre pentahydraté $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Certains travaux ont été réalisés sur ce produit en ATD et en TG [7,8]. De même les spectres de rayons X des composés CuSeO_4 , $\text{CuSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sont connus [9-11]. Nous avons repris l'étude de la dégradation thermique du séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ pour en préciser les différentes étapes et déterminer les composés intermédiaires.

ATD

Pour effectuer cette analyse nous avons utilisé des vitesses de chauffe comprises entre 3 et $25^\circ\text{C min}^{-1}$. Les Figs. 1(a) et 1(b) représentent les courbes obtenues respectivement avec des vitesses de chauffe de 5 et de $25^\circ\text{C min}^{-1}$.

Deshydratation et obtention de CuSeO_3 . Les trois premiers pics (Fig. 1a) correspondent à la formation des hydrates inférieurs et du séléniate anhydre, alors que le quatrième pic est dû à la décomposition du CuSeO_4 en CuSeO_3 . Ces quatre premières réactions ne sont pratiquement pas affectées par une augmentation de la vitesse de chauffe, si ce n'est un déplacement normal des pics vers les hautes températures, et à $25^\circ\text{C min}^{-1}$ (Fig. 1b) le trihydrate n'est pratiquement plus mis en évidence, les deux premiers pics se réduisant presque en un seul et on obtient alors directement le monohydrate. Dans tous les cas le sel anhydre se décompose vers 480°C en sélénite



Décomposition du sélénite CuSeO_3 . Une étude de décomposition du sélénite cuivrique à température constante indique qu'à 400°C , 10% du produit sont décomposés en 2 h et la décomposition est totale à 570°C [12]. Un travail sur les pressions de décomposition montre que cette réaction se ferait à 640°C , tandis qu'à 580°C aurait lieu la transformation de CuSeO_3 en $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ [13]. Les Figs. 1(a) et 1(b) indiquent qu'en chauffage dynamique les thermogrammes de décomposition sont modifiés par la vitesse de chauffe. Si la vitesse de chauffe est élevée, deux pics seulement sont obtenus, et plus le chauffage est rapide plus l'intensité du pic situé vers 610°C est faible. Si le chauffage de l'échantillon est lent ($10^\circ\text{C min}^{-1}$ au maximum) on observe alors trois pics plus ou moins bien résolus.

En considérant que la réaction de décomposition du sélénite CuSeO_3 en CuO et SeO_2 a un effet endothermique tandis que la réaction de cristallisation de l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ résultant de l'action du CuO formé sur le sélénite CuSeO_3 restant a un effet exothermique, il est possible de proposer l'interprétation suivante.

Dans le cas de la montée lente de la température le premier accident concerne la formation de l'oxyde de cuivre CuO lors de la décomposition du sélénite CuSeO_3 . Cet oxyde de cuivre réagit alors sur le sélénite pour donner l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$

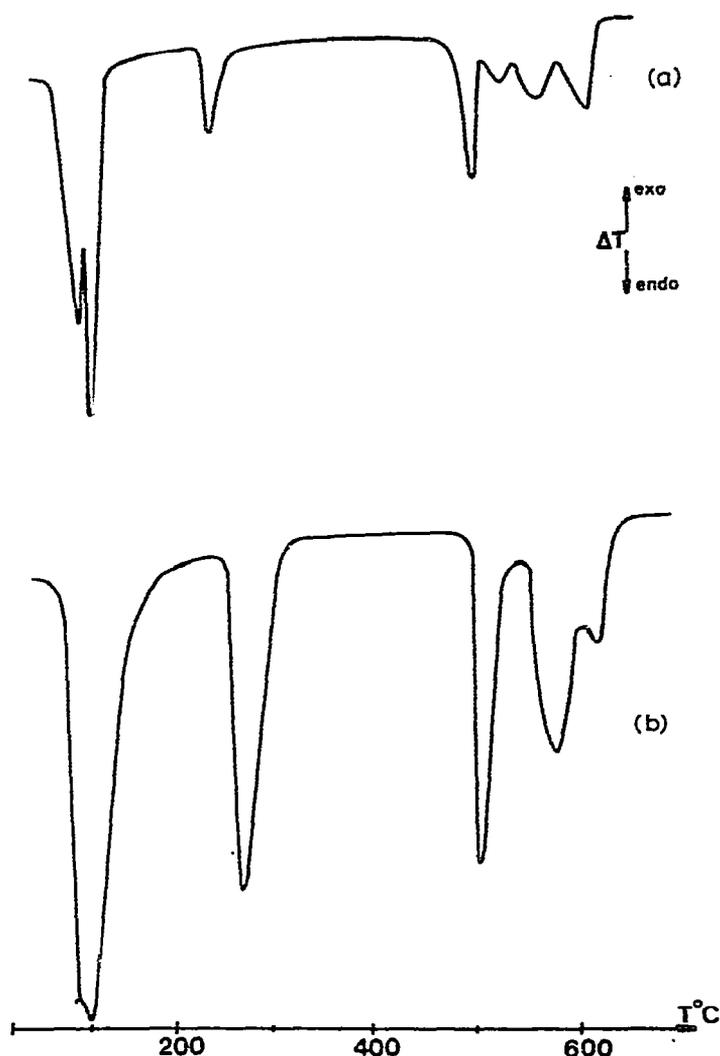


Fig. 1. ATD de $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Vitesse de chauffe (a) 5°C min^{-1} ; (b) $25^\circ\text{C min}^{-1}$.

et l'effet thermique total de ces deux réactions devient faible: c'est la fin du premier pic. La température continuant à monter, la décomposition de CuSeO_3 s'accélère sans être suivie par la cristallisation de l'oxysélénite, ceci caractérise alors le second pic. Le dernier pic rend compte alors de la décomposition de l'oxysélénite



Dans le cas de la montée rapide en température, la formation d'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ est d'autant moins importante que la vitesse est grande (l'effet endothermique est alors prépondérant) et on observe seulement deux pics pour la décomposition (Fig. 1b), au lieu des trois dans la Fig. 1(a). On constate bien une diminution de l'intensité du pic de décomposition de l'oxysélénite avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

Comportement thermique de mélanges de séléniate CuSeO_4 et d'oxyde CuO . La Fig. 2 représente les courbes ATD obtenues sur des mélanges de séléniate CuSeO_4 avec des quantités croissantes de CuO (l'oxyde de cuivre ne présente pas d'accident thermique dans le domaine de température étudié ici).

Lorsque l'on met des quantités croissantes d'oxyde de cuivre par rapport au séléniate on constate que les pics 1 et 2 s'estompent (Figs. 2b et 2c) pour disparaître (Fig. 2d); il n'y a plus que la décomposition de $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ (pic 3) tout le sélénite formé ayant réagi sur l'oxyde ajouté dans le mélange. Nous n'avons cependant jamais observé de pic exothermique dû à la cristallisation de l'oxysélénite. Il semble toutefois que l'effet endothermique provoqué par le départ de l'oxygène dans le séléniate soit de plus en plus faible lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'oxyde pour une même quantité de séléniate, ce qui suggère que dans le mélange, la cristallisation en oxysélénite se fasse dès la formation du sélénite: l'effet exothermique de la cristallisation de l'oxysélénite se superposant à l'effet endothermique du départ de l'oxygène dans le séléniate.

On peut donc obtenir vers 500°C le $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$, cristallisé, en faisant un mélange d'oxyde et de séléniate de cuivre. Mais il ne nous a pas été possible d'avoir une réaction complète avec le mélange stoechiométrique (Fig. 2c) ce qui est probablement dû à la difficulté d'avoir un mélange parfaitement homogène.

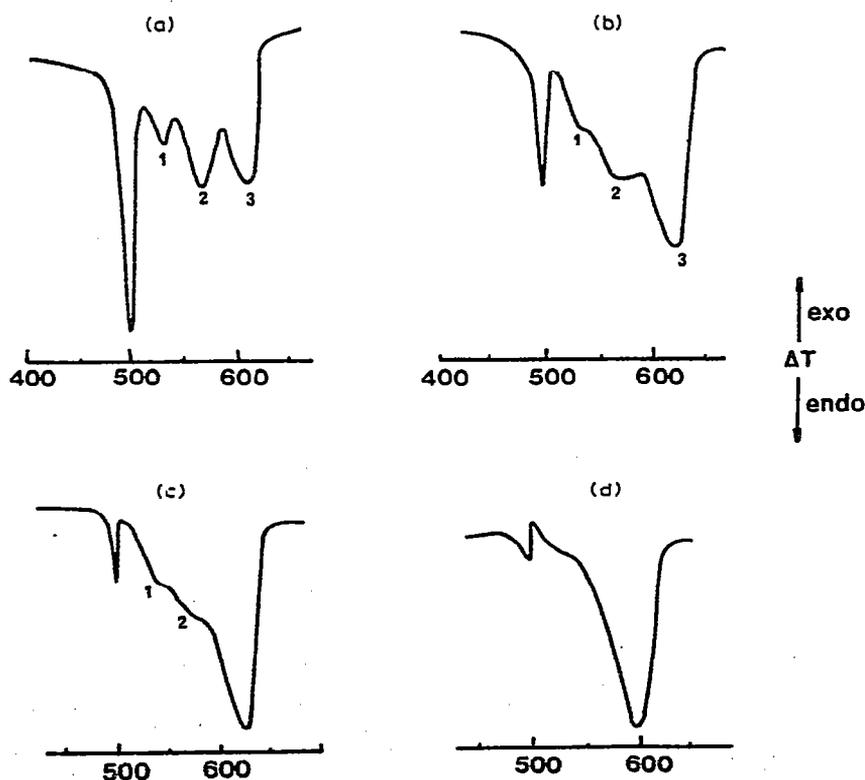


Fig. 2. ATD de mélanges de séléniate et d'oxyde. Vitesse de chauffe, $10^\circ\text{C min}^{-1}$. (a) CuSeO_4 seul; (b) $2 \text{CuSeO}_4 + \text{CuO}$; (c) $\text{CuSeO}_4 + \text{CuO}$; (d) $\text{CuSeO}_4 + 2 \text{CuO}$.

TG

Après les départs d'eau (Fig. 3), une brusque perte de poids se manifeste vers 460–470°C. Le cliché de rayons X pris dès la fin du départ de l'oxygène correspond au spectre du sélénite bien cristallisé.

Dès 490–500°C, le sélénite commence à se décomposer; vers 530°C la courbe présente un point d'inflexion, le diagramme de rayons X enregistré sur le produit correspondant montre que les raies du sélénite ont disparu et que celles de l'oxysélénite apparaissent. A 540°C la perte de poids devient rapide et elle se termine peu avant 600°C, il ne reste plus alors que de l'oxyde de cuivre.

L'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$

Le spectre d'absorption IR du sélénite de cuivre [14] situe les bandes à 932–779–718 cm^{-1} . Celui de l'oxysélénite présente trois bandes caractéristiques à 840–790–740 cm^{-1} . Ce composé se présente sous forme de petits cristaux de couleur brun-noire. Le spectre de rayons X (Tableau 1) présente des raies peu intenses, et a été indexé dans le système orthorhombique avec pour paramètres: $a = 16,80 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $b = 12,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 24,00 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

En résumé, alors que l'oxysulfate $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ [5] est obtenu par décomposition thermique du sulfate de cuivre CuSO_4 , cette étude montre que le séléniate de cuivre, par chauffage, conduit au sélénite puis à l'oxysélénite sans passage par l'oxyséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot \text{CuO}$. Même par chauffage sous courant d'oxygène, le séléniate se trans-

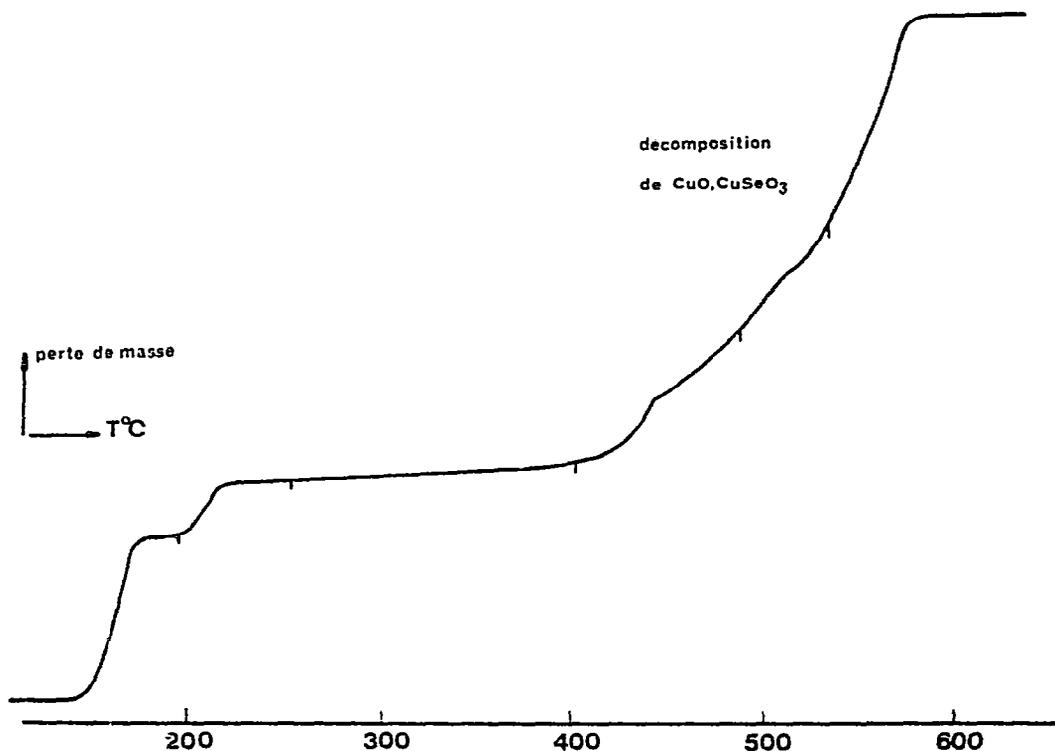


Fig. 3. TG du séléniate $\text{CuSeO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

TABLEAU I

Diagramme de diffraction X de $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$

hkl	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	I/I_0
022	5,438	5,490	5
122	5,174	5,180	10
220	4,936	4,960	10
410	3,971	3,990	20
402	3,964	3,990	20
323	3,667	3,660	60
325	3,129	3,155	50
042	2,956	2,975	40
043	2,850	2,822	20
044	2,720	2,690	100
335	2,714	2,690	
336	2,541	2,575	80
445	2,195	2,165	15
452	2,078	2,048	15
546	1,967	1,949	5
806	1,859	1,814	5
834	1,782	1,752	10
840	1,730	1,719	20
566	1,595	1,579	25

forme en sélénite à peu près à la même température que pour la réaction réalisée à l'air.

Étude de l'hydroxyséléniate de cuivre $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$

Préparation et identification

Ce produit peut être obtenu par action de divers composés sur des solutions de séléniate de cuivre. Selon la vitesse de réaction le produit récupéré est, d'après les rayons X, plus ou moins bien cristallisé.

Composés réagissant lentement. CuO . La transformation peut se faire à température ambiante, mais il faut plusieurs jours pour avoir une réaction complète. Elle peut être réalisée en quelques heures en tube scellé à 150°C .

Malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ [5]. Les conditions optimales pour obtenir le composé sous forme de poudre bien cristallisé sont d'utiliser une solution molaire de séléniate de cuivre et d'opérer à une température voisine de 40°C . L'analyse chimique donne des pourcentages massiques de cuivre variant entre 44,9 et 45,4%, ce qui conduirait à attribuer au composé la formule $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (% massique théorique 45,4%). Mais la molécule d'eau n'appartient pas au réseau; elle part lentement par chauffage sans modification du spectre de rayons X. Un phénomène analogue a été observé sur le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ par Binder [15], c'est pourquoi nous utiliserons la formule $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ pour cet hydroxyséléniate.

Composés réagissant rapidement. *Hydroxyde de cuivre* $\text{Cu}(\text{OH})_2$. En utilisant des solutions de séléniate de cuivre de concentration très variable avec des températures comprises entre 5 et 80°C la transformation est pratiquement instantanée.

Hydroucétate cuivrique $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [16]. La réaction est un peu moins rapide qu'avec l'hydroxyde, mais elle a tout de même lieu en utilisant une solution diluée de séléniate de cuivre maintenue à 5°C, tandis que ni l'oxyde cuivrique ni la malachite ne réagissent avec une vitesse appréciable à cette température.

Solution ammoniacale. Cette solution aqueuse réagit sur des solutions de séléniate cuivrique même peu concentrées mais à des températures comprises entre 80 et 100°C. Nous obtenons un précipité vert clair d'hydroxyséléniate de cuivre. Dans ces trois cas la poudre est mal cristallisée, les spectres de rayons X montrent des raies larges et peu intenses. dans certains cas les raies à 3,68 et 3,455 Å sont à peine séparées. L'analyse chimique donne des pourcentages de cuivre variant entre 42,8 et 44,3% suivant le préparation des échantillons mais le rapport cuivre séléniate reste constant pour toutes les préparations; nous avons donc toujours le même hydroxyséléniate contenant un peu d'eau. Le produit le plus mal cristallisé semble être celui obtenu par action d'une suspension d'hydroxyde de cuivre sur une solution de séléniate maintenu au réfrigérateur vers 5°C. Si l'on ajoute des cristaux de séléniate à cette suspension d'hydroxyde dans les mêmes conditions de température on obtient un composé mieux cristallisé et contenant moins d'eau.

Spectre IR. Cet hydroxyséléniate présente des bandes d'absorption IR des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles qui sont situées à 3540 et 3580 cm^{-1} , elles sont très voisines de celles du sulfate correspondant $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ [17]. Il semble donc que les liaisons OH...H sont de longueurs voisines dans les deux composés.

Spectre de rayons X. Le produit se présente dans certains cas sous forme de petits cristaux verts de quelques dixièmes de millimètre. On obtient alors des spectres avec des raies fines. Le spectre de rayons X du séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Tableau 2) est indexé dans le système orthorhombique avec des valeurs proches de celles des paramètres de l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$. Ce spectre présente beaucoup plus de raies, mais ne comporte pas toutes celles observées pour l'oxysélénite: $a = 16,90 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $b = 12,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 23,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

Comportement thermique

Le comportement thermique de l'hydroxyséléniate n'est pas le même selon que le produit est bien ou mal cristallisé. Les courbes I et II des Figs. 4 et 5 représentent respectivement les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles des composés bien et mal cristallisés, l'identité des lettres correspond à l'existence des mêmes phases.

TG. La portion de courbe AC correspond à la perte lente et progressive de l'eau signalée précédemment. Le spectre de rayons X du produit C, est identique à celui du produit de départ A et correspond alors à la phase $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$. Le tracé

TABLEAU 2

Diagramme de diffraction X de $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$

hkl	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	I/I_0
020	6,125	6,150	15	408	2,408	2,410	10
022	5,429	5,400	60	418	2,363	2,338	15
220	4,959	4,955	50	526	2,359		
222	4,567	4,560	25	345	2,334		
400	4,225	4,195	5	444	2,284	2,295	10
402	3,975	3,965	5	535	2,276	2,280	10
224	3,786	3,830	40	616	2,246	2,218	50
412	3,781	3,785	30	452	2,086	2,092	10
323	3,663	3,680	100	537	2,056	2,067	5
420	3,478	3,455	40	545	2,043	2,026	5
421	3,440	3,400	20	447	1,993	2,004	5
500	3,380	3,365	20	806	1,858	1,864	10
325	3,106	3,140	30	840	1,739	1,738	5
333	3,045	3,070	30	1002	1,673	1,663	20
042	2,963	2,990	10	666	1,523	1,538	5
610	2,745	2,727	75	082	1,518	1,515	10
343	2,544	2,580	90	083	1,503	1,505	25
532	2,542	2,546	40	574	1,502		
440	2,480	2,480	5	568	1,501		

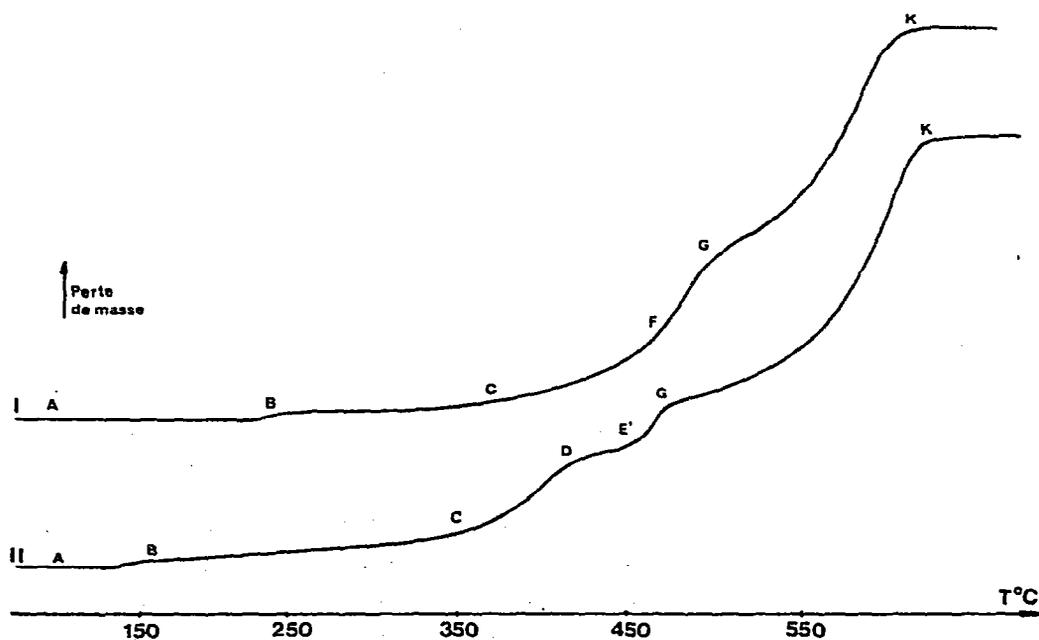
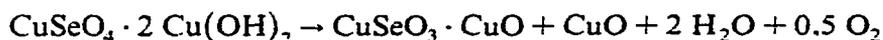


Fig. 4. TG de l'hydroxyséleniate de Cu. I, Sel bien cristallisé; II, sel mal cristallisé.

CG est différent selon la nature du produit de départ, mais la phase G, caractérisée par les rayons X, montre l'apparition d'un mélange d'oxyde et d'oxysélénite. Le CuO est mal cristallisé et seules les raies à 2,325 et 2,320 sont visibles, les autres étant noyées dans le fond continu. L'oxysélénite semble bien cristallisé. La dernière partie de la courbe GK rend compte de la décomposition de l'oxysélénite qui donne l'oxyde de cuivre.

La différence de comportement se situe entre C et G: le composé bien cristallisé subit une perte de poids progressive et continue sur un domaine de température voisin de 130°C qui correspond à la réaction globale



Pour le composé mal cristallisé on observe cette fois deux pertes de poids séparées par un pseudo palier DE'. La première variation de poids CD débute à une température plus basse que pour le sel mieux cristallisé, elle correspond à la déshydroxylation et donnerait



Cette écriture rend compte de la composition chimique globale, mais ne préjuge pas de la présence réelle de ces individualités. Cette phase D semble amorphe d'après les rayons X. La deuxième perte de poids E'G rend compte de la perte d'oxygène du séléniate.

ΔTD. Pour les deux composés le comportement est très semblable dans les domaines AC d'une part et FK d'autre part.

L'effet endothermique entre A et C, plus important pour le composé II, correspond au départ de l'eau. Le passage FF'G rend compte de la cristallisation exothermique de l'oxysélénite qui est visible dans ce cas contrairement à ce que l'on avait observé en mélangeant de l'oxyde et du sélénite de cuivre. Le domaine GK correspond à la décomposition endothermique de cet oxysélénite. Les analyses thermiques de ces deux produits sont nettement différentes dans les parties CF. Le composé bien cristallisé présente un seul pic endothermique provoqué par la déshydroxylation et la perte de l'oxygène. Le composé mal cristallisé est caractérisé par un comportement plus complexe. On observe d'abord un premier pic endothermique CD entre 350 et 400°C pouvant correspondre à la réaction déjà indiquée par TG



Puis on observe un petit palier DE entre 400 et 430°C; en E débute un processus exothermique EE' qui doit probablement conduire à la cristallisation de l'oxyséléniate $\text{CuSeO}_4 + \text{CuO} \rightarrow \text{CuSeO}_4 \cdot \text{CuO}$

Le spectre de rayons X présente des raies à 3,30 et 2,40 Å qui ne semblent pas appartenir à une phase déjà rencontrée. Il n'a pas été possible de mieux déterminer ce spectre, le domaine thermique de cette phase étant très réduit. Mais il apparait avec certitude une autre phase entre celle amorphe obtenue après la déshydroxylation et l'oxysélénite.

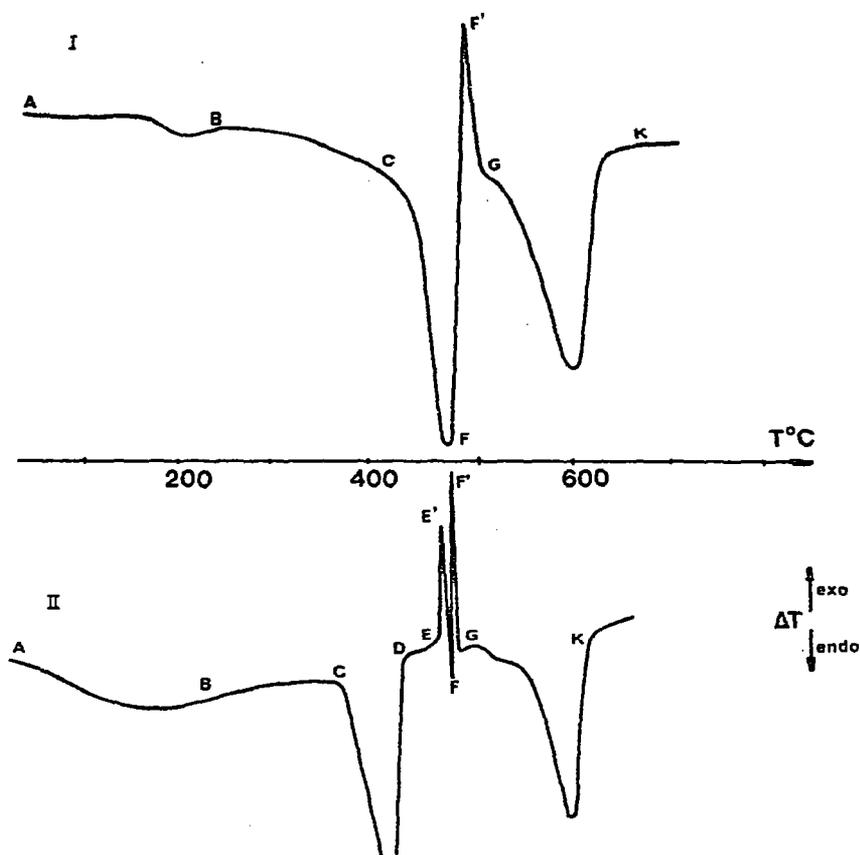


Fig. 5. ATD de l'hydroxyséléniate de Cu. I, Sel bien cristallisé; II, sel mal cristallisé.

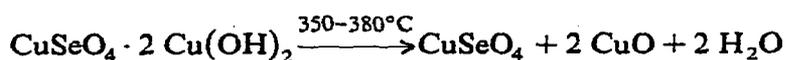
Cet oxyséléniate se décompose presque immédiatement selon E'F réaction endothermique et donne le sélénite



En résumé, les comportements thermiques de l'hydroxyséléniate de cuivre sont différents selon l'état de la cristallisation. Le produit bien cristallisé subit conjointement une réaction de déshydroxylation et de perte d'oxygène sans que l'on puisse séparer ces deux phénomènes



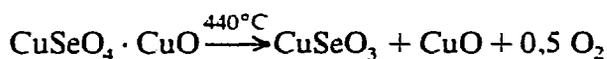
La décomposition du produit mal cristallisé semble passer par les étapes intermédiaires suivantes



phase amorphe, puis



immédiatement par



L'obtention dans les deux cas de la phase dont la formule correspond à $\text{CuO} + \text{CuSeO}_3$ conduit à la formation de l'oxysélénite. On peut penser qu'avec le composé le mieux cristallisé, plus stable thermiquement, il ne soit pas possible d'obtenir l'oxyséléniate qui se décompose vers 440°C .

CONCLUSION

Si la décomposition thermique du sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ conduit à l'oxysulfate $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$, ce travail montre que le traitement du séléniate hydraté $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ conduit tout d'abord au sélénite CuSeO_3 puis à l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$. Cet oxysélénite et l'hydroxyséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ cristallisent dans le système orthorhombique avec les paramètres: $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$, $a = 16,90 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 12,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 23,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$; et $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$, $a = 16,80 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 12,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 24,00 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

L'état cristallin modifiant la stabilité thermique de certains produits [18], l'énergie libre de surface étant différente, il s'en suit que certaines étapes de la décomposition pourront être affectées par la taille des cristaux, surtout quand les produits de dégradation intermédiaires apparaissent sur un domaine de température restreint.

Dans ce travail, il a été constaté une meilleure stabilité thermique de l'hydroxyséléniate de cuivre bien cristallisé, tandis que la décomposition thermique du produit mal cristallisé semble présenter sur un domaine restreint de température l'oxyséléniate qui n'apparaît pas dans les autres cas.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.L. Rozinova et V.I.G. Muratov, Zap. Vses. Mineral. Ova., 102 (1973) 217.
- 2 C. Vandael et M. Vanthourhout, Journée de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, 1976, Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique.
- 3 P. Claudy, B. Bonnetot et J.M. Letoffe, J. Therm. Anal., 16 (1979) 151.
- 4 A. Baroni, Gazz. Chim. Ital., 72 (1942) 19.
- 5 G. Lachenal, Thèse, Lyon, 1971.
- 6 H. Bode et H.D. Stemmer, Z. Anal. Chem., 155 (1957) 96.
- 7 N.M. Selivanova, A.J. Maier et K.K. Samplavskaya, Chem. Abstr., 57 (1962) 6352.
- 8 C. Malard, Bull. Soc. Chim. Fr., (1961) 2297.
- 9 H. Snymann et C. Pistorius, Z. Anorg. Allg. Chem., 335 (1965) 110.
- 10 H. Snymann et C. Pistorius, Z. Kristallogr., 45 (1964) 320.
- 11 H.R. Oswald, Helv. Chim. Acta, 48 (1965) 590.
- 12 S. Loeschau, Freiberg, Forschungsber. B, 60 (1961) 7.
- 13 E.A. Buketov, S.S. Bakeeva, M.I. Bakeev et A.S. Pashinkin, Chem. Abstr., 64 (1966) 10476.
- 14 K. Sathianandan, L.D. McCorry et J.L. Magrave, Spectrochim. Acta, 20 (1964) 957.
- 15 O. Binder, Thèse, Paris, 1936.
- 16 E. Ranchoux, D.E.S., Lyon, 1965.
- 17 P. Tarte, Spectrochim. Acta, 13 (1958) 107.
- 18 M. Diot, G. Lachenal et J.R. Vignalou, Thermochim. Acta, 44 (1981) 203.