

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'HYDROXYSULFATE $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ET DE L'HYDROXYSELENATE $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

G. LACHENAL

*Laboratoire d'Etudes des Matériaux, UER de Chimie Biochimie, Université Claude Bernard
Lyon I, 69622 Villeurbanne Cedex (France)*

J.R. VIGNALOU

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

(Reçu le 11 novembre 1982)

ABSTRACT

The methods of preparation of the hydroxysulphate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ and the hydroxyselenate $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ are very similar. The thermal decomposition of $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ leads successively to the dihydrate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, anhydrous $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2$, dolerophanite ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$) and, finally tenorite (CuO). In the same way, the thermal decomposition of $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ leads first to the anhydrous compound, then $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ and, finally, CuO . X-Ray powder patterns show that these hydroxysulphates and hydroxyselenates are isomorphous and crystallise in triclinic form with $Z = 10$. IR spectra indicate that the hydrogen bonds are weak and the network is not significantly affected by dehydration.

RESUME

Les méthodes de préparation de l'hydroxysulfate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et de l'hydroxyséléniate $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sont très semblables. L'étude de la décomposition thermique du $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ conduit successivement au dihydrate correspondant puis au composé anhydre $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2$, puis à la dolérophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ puis à la ténorite CuO . Parallèlement la décomposition thermique du $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ conduit successivement au composé anhydre correspondant, puis à l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ puis à la ténorite CuO . L'indexation des spectres de diffraction des rayons X montre que ces hydroxysulfates et hydroxyséléniates sont isomorphes et qu'ils cristallisent dans le système triclinique avec 10 groupements formulaires par maille. Ils sont caractérisés par des liaisons hydrogène faibles et la déshydratation ne modifie pas le réseau de façon importante.

INTRODUCTION

Récemment la décomposition thermique de certains hydroxysulfates a été étudiée [1,2]: d'après ces auteurs, la thermolyse de la brochantite $\text{CuSO}_4 \cdot 3$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$, conduit successivement à l'antlérinite $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ puis à la dolérophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ et à la ténorite CuO . Parallèlement et tout dernièrement, une étude thermique [3] a été réalisée sur le séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et l'hydroxyséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$. Le comportement thermique du séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, met en évidence les domaines d'existence du trihydrate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, du monohydrate $\text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ et du séléniate anhydre, puis indique successivement les températures de transformation en sélénite CuSeO_3 , puis en oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$. Le but de ce travail est de poursuivre la comparaison entre les comportements thermiques des hydroxysulfates et des hydroxyséléniates correspondants, en nous limitant ici aux composés $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, et de préciser la nature des produits obtenus lors de leur décomposition et de les identifier par diffraction de rayons X et absorption IR.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

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. 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 $K\alpha$ du cuivre.

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

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Hydroxysulfate: $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Préparation du produit

Ce produit a été préparé [4] par hydrolyse d'une solution saturée de sulfate de cuivre à une température voisine de l'ébullition (105°C). Cette réaction est lente, équilibrée, et conduit à un milieu acide. Pour obtenir des quantités plus importantes de produit, nous avons ajouté progressivement de faibles quantités d'urée dans le milieu réactionnel, ce qui augmente la cinétique et déplace l'équilibre.

Une autre méthode d'obtention est de maintenir à 105°C dans une solution aqueuse saturée de sulfate de cuivre, l'hydroxysulfate $\text{CuSO}_4 \cdot 2$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$. Cette réaction demande quelques jours et conduit à la formation de $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sous forme de poudre "vert clair" et quelques cristaux "vert foncé". Ce composé est lavé très rapidement à l'eau puis à l'alcool pur et essoré sur verre fritté, car il est instable en présence d'eau. Le dosage du cuivre a été réalisé sur tous les échantillons obtenus; les résultats expérimentaux donnent un pourcentage pondéral de cuivre compris entre 38,92 et 38,98% alors que le pourcentage théorique serait de 38,99%.

Comportement thermique

TG. L'analyse thermogravimétrique présentée sur la Fig. 1 montre que le composé est stable jusqu'à 180°C . La première perte de poids débute alors et s'atténue vers 230°C : elle correspond à la perte de deux molécules d'eau, ce qui conduit à un nouvel hydrate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Entre 230 et 290°C , la perte de poids est très faible, et l'analyse radiocristallographique montre que le spectre du composé dihydrate s'estompe lentement.

Une seconde perte de poids s'amorce alors pour donner vers 330°C le produit anhydre $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2$, caractérisé par son propre spectre de diffraction de rayons X. La décomposition de cet hydroxysulfate anhydre commence alors très lentement jusque vers 430°C , où l'on est en présence d'une phase amorphe aux rayons X et dont la composition chimique globale est $2 \text{CuSO}_4 + \text{CuO} + x \text{H}_2\text{O}$ (avec $1,1 < x < 1,4$). A cette température de 430°C correspond une perte de poids faible mais nette attribuable à la fin du départ des hydroxyles. Le spectre de rayons X présente les raies assez peu intenses de la dolérophanite; on doit avoir le mélange $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ et CuSO_4 .

Vers 680°C débute une nouvelle perte de poids jusque vers 730°C .

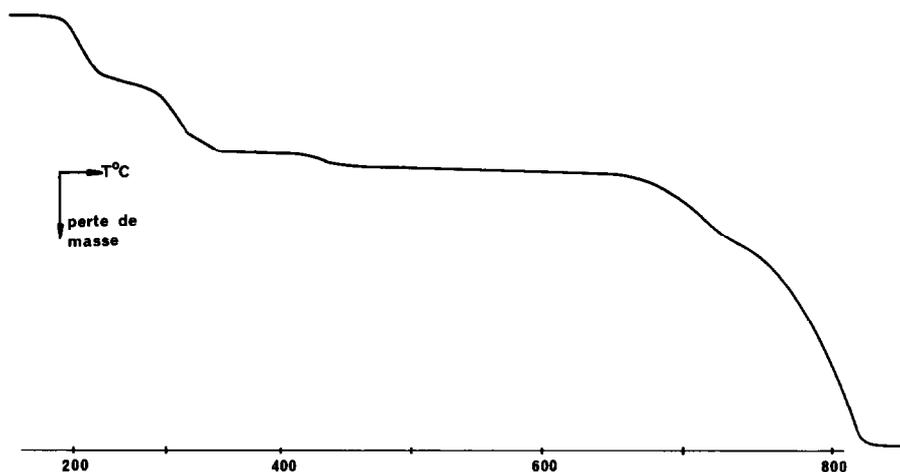


Fig. 1. Courbe thermogravimétrique de $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

L'intensité des raies de diffraction X de la dolérophanite est beaucoup plus intense dans l'échantillon porté à 730°C que dans celui chauffé à 680°C, de plus les raies de la ténorite sont toujours absentes. Il est donc probable que le sulfate anhydre commence vers 680°C à donner de l'oxyde CuO, qui réagit sur le sulfate restant pour donner la dolérophanite: $\text{CuSO}_4 + \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$.

Après 730°C commence la décomposition de la dolérophanite en oxyde de cuivre qui se termine vers 820°C.

ATD. L'analyse thermique (Fig. 2A) de $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ indique mieux les différentes phases de la décomposition. Deux pics endothermiques bien séparés apparaissent après 180°C et 290°C et correspondent à la formation successive de $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$. Le départ des groupements OH donne vers 430°C un pic endothermique moins intense que les deux précédents, mais plus net que le saut observé sur la courbe thermogravimétrique (Fig. 1).

Puis se présente une portion de courbe assez longue, ne mettant en jeu aucun phénomène thermique: bien que le spectre de raies de diffraction X de la dolérophanite commence à apparaître sur les diagrammes X réalisés sur les échantillons en poudre retirés du four le plus rapidement possible après la perte des groupements hydroxyles, aucun pic exothermique dû à la cristallisation de la dolérophanite n'est observé.

La fin de la décomposition est semblable à celle du sulfate hydraté

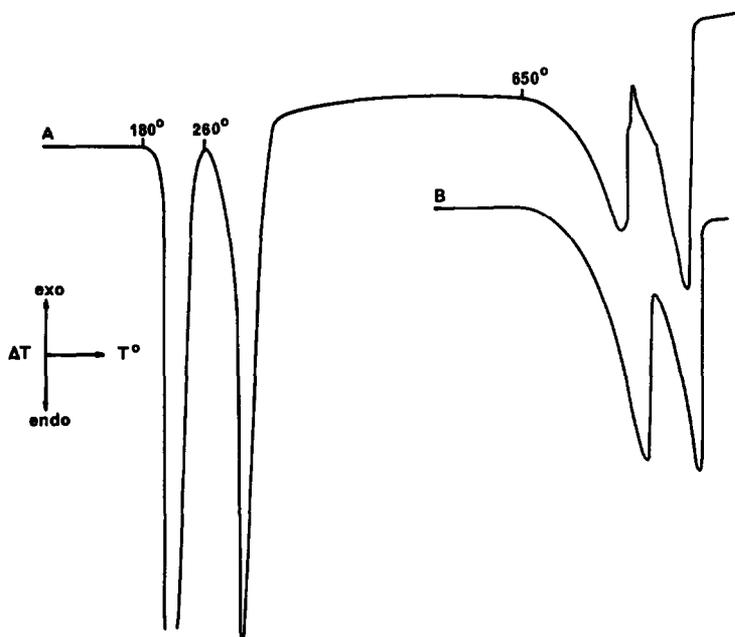


Fig. 2. Analyse thermique différentielle: A, $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; B, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2B) avec deux pics endothermiques, le premier dû à la décomposition du sulfate CuSO_4 restant, le second dû à la décomposition de la dolérophanite.

Identification des composés

Diffraction de rayons X. Le spectre de diffraction X de l'hydroxysulfate tétrahydraté est partiellement connu [5]; certaines raies données comme simples, sont en fait dédoublées. Tous les échantillons présentent un spectre très net avec des raies fines et assez intenses (Tableau 1). Ce produit cristallise dans le système triclinique avec 10 groupements formulaires par maille, et avec pour valeurs des paramètres de réseau:

$$\begin{aligned} a &= 11,866 \pm 0,003 \text{ \AA} & \alpha &= 102,99^\circ \pm 0,04^\circ \\ b &= 15,188 \pm 0,004 \text{ \AA} & \beta &= 99,14^\circ \pm 0,05^\circ \\ c &= 16,350 \pm 0,004 \text{ \AA} & \gamma &= 104,80^\circ \pm 0,03^\circ \end{aligned}$$

L'hydroxysulfate dihydraté $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est obtenu en chauffant le tétrahydrate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ à 200°C à l'étuve pendant 24 h, pour pouvoir obtenir un composé assez bien cristallisé de teinte vert clair.

Le spectre de rayons X (Tableau 2) présente des raies nettement moins fines et moins intenses que dans le cas précédent. Ce produit cristallise dans le système triclinique avec 10 groupements formulaires par maille, et avec pour valeurs des paramètres de réseau:

$$\begin{aligned} a &= 11,098 \pm 0,003 \text{ \AA} & \alpha &= 101,50^\circ \pm 0,04^\circ \\ b &= 14,415 \pm 0,004 \text{ \AA} & \beta &= 100,21^\circ \pm 0,05^\circ \\ c &= 15,345 \pm 0,004 \text{ \AA} & \gamma &= 104,58^\circ \pm 0,03^\circ \end{aligned}$$

Le composé $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$ est préparé par déshydratation vers 280 à 290°C du dihydrate ou du tétrahydrate. Il se présente sous forme de poudre "vert jaunâtre". Les raies de diffraction X obtenues sont larges et peu intenses (Tableau 3), et leur attribution est très peu précise. Le produit cristallise dans le système triclinique avec 10 groupements formulaires par maille, avec pour valeurs de paramètres de réseau:

$$\begin{aligned} a &= 11,406 \pm 0,004 \text{ \AA} & \alpha &= 101,06^\circ \pm 0,06^\circ \\ b &= 13,040 \pm 0,005 \text{ \AA} & \beta &= 100,39^\circ \pm 0,07^\circ \\ c &= 14,518 \pm 0,005 \text{ \AA} & \gamma &= 105,13^\circ \pm 0,05^\circ \end{aligned}$$

Bien que les spectres de diffraction des deux derniers composés soient beaucoup moins précis que celui du premier, on peut remarquer que les trois hydroxysulfates cristallisent dans le système triclinique, et qu'ils sont isomorphes. La déshydratation ne produit pas dans ces composés de changement très important du réseau cristallin.

TABLEAU 1

Diagramme de diffraction RX de $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$h \ k \ l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
0 2 $\bar{1}$	7,220		
1 0 $\bar{2}$	7,188	7,170	100
1 1 $\bar{2}$	6,574	6,520	40
0 0 3	5,169		
$\bar{1}$ 0 3	5,164	5,170	20
0 2 $\bar{3}$	4,863	4,820	30
1 1 2	4,772	4,760	20
2 2 2	4,308		
2 $\bar{3}$ 0	4,293	4,280	40
2 2 $\bar{1}$	4,038	4,030	20
0 1 $\bar{4}$	4,036		
1 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,826	3,810	20
3 0 $\bar{1}$	3,824		
2 1 2	3,601		
0 3 2	3,601	3,590	20
1 $\bar{2}$ 4	3,598		
2 0 $\bar{4}$	3,594		
3 0 1	3,444	3,450	5
3 $\bar{1}$ 2	3,277	3,270	100
1 4 1	2,877		
1 $\bar{3}$ 5	2,877	2,875	20
2 $\bar{5}$ 2	2,873		
$\bar{4}$ 2 2	2,848	2,848	20
0 5 $\bar{3}$	2,829	2,827	40
1 0 5	2,826		
2 2 3	2,710	2,710	30
3 0 $\bar{5}$	2,708		
4 1 $\bar{2}$	2,682		
1 $\bar{4}$ 5	2,678		
3 $\bar{5}$ 1	2,677	2,678	30
2 $\bar{2}$ $\bar{5}$	2,676		
2 3 $\bar{5}$	2,675		
4 0 1	2,644	2,639	20
1 4 $\bar{5}$	2,638		
2 4 $\bar{4}$	2,600	2,598	10
0 4 3	2,596		
2 3 3	2,380	2,380	30
2 5 $\bar{2}$	2,378		
5 $\bar{3}$ $\bar{2}$	2,274	2,272	40
4 $\bar{2}$ $\bar{5}$	2,270		
5 1 $\bar{2}$	2,183		
$\bar{5}$ 1 4	2,182	2,182	20
2 $\bar{4}$ $\bar{5}$	2,182		
2 5 2	2,005		
$\bar{4}$ 4 5	2,004	2,005	50
4 $\bar{2}$ 5	2,003		

TABLEAU 1 (suite)

$h\ k\ l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
5 $\bar{4}$ 4	1,880	1,880	10
4 5 $\bar{3}$	1,831	1,830	10
5 $\bar{5}$ 4	1,829		
3 4 4	1,721	1,720	30
5 4 $\bar{1}$	1,719		
4 4 3	1,644	1,643	20
2 5 5	1,601	1,600	10
4 5 3	1,511	1,511	10
4 5 4	1,428	1,428	10
5 5 2	1,427		

TABLEAU 2

Diagramme de diffraction RX de $2\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{Cu(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$h\ k\ l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
0 1 1	8,841	8,820	100
1 $\bar{1}$ 2	5,742	5,770	5
0 2 $\bar{2}$	5,740		
0 2 1	5,599	5,560	5
2 $\bar{1}$ 0	5,438	5,400	5
1 0 2	5,402		
2 $\bar{1}$ 1	4,867		
0 0 3	4,866	4,850	5
2 0 $\bar{2}$	4,825		
1 $\bar{3}$ 0	4,663	4,670	15
1 $\bar{3}$ 1	4,661		
1 $\bar{1}$ $\bar{3}$	4,426	4,420	30
0 2 2	4,420		
1 3 $\bar{1}$	3,919	3,900	15
2 1 $\bar{3}$	3,884		
1 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,674		
1 $\bar{3}$ 3	3,670	3,665	15
0 0 4	3,650		
1 2 $\bar{4}$	3,507		
0 4 $\bar{1}$	3,486	3,490	25
3 0 $\bar{2}$	3,479		
2 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,478		
1 2 $\bar{5}$	2,946		
1 4 $\bar{3}$	2,940	2,940	15
3 $\bar{3}$ 2	2,933		
3 $\bar{4}$ 0	2,887		
3 0 $\bar{4}$	2,886		
3 2 $\bar{1}$	2,884	2,885	15

TABLEAU 2 (suite)

$h k l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
1 $\bar{5}$ 1	2,883		
3 0 2	2,881		
1 $\bar{2}$ 5	2,776		
2 $\bar{5}$ 1	2,775		
2 $\bar{3}$ 4	2,774		
3 2 0	2,772	2,775	20
4 $\bar{1}$ $\bar{1}$	2,769		
1 $\bar{1}$ 5	2,768		
2 0 4	2,701		
2 $\bar{5}$ 2	2,699		
3 $\bar{2}$ $\bar{4}$	2,697	2,695	10
0 5 0	2,697		
3 2 1	2,586		
1 $\bar{2}$ $\bar{5}$	2,579		
4 $\bar{1}$ 1	2,578	2,578	5
2 4 $\bar{3}$	2,576		
2 $\bar{5}$ 4	2,356		
2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	2,353		
4 $\bar{2}$ $\bar{4}$	2,352	2,350	20
4 $\bar{4}$ $\bar{2}$	2,345		
2 4 $\bar{5}$	2,280		
0 6 $\bar{3}$	2,274	2,274	10
1 $\bar{5}$ 5	2,273		
0 4 $\bar{6}$	2,268		
2 5 $\bar{2}$	2,254		
2 2 4	2,254		
1 4 3	2,253	2,253	15
1 $\bar{5}$ $\bar{3}$	2,251		
3 1 $\bar{6}$	2,250		
5 $\bar{2}$ 0	2,184		
3 $\bar{5}$ $\bar{3}$	2,184		
0 6 $\bar{4}$	2,179	2,182	5
2 4 2	2,178		

Absorption IR. Les spectres d'absorption IR des trois hydroxysulfates sont représentés sur la Fig. 3. Ils sont principalement composés par des bandes larges. Les valeurs des fréquences d'absorption sont consignées dans le Tableau 4, leurs notations sont celles utilisées couramment [6–8]. L'évolution spectrale lorsque l'on passe du tétrahydrate au composé anhydre est caractérisée par:

dans le domaine de 600 à 1000 cm^{-1} , les spectres mettent en évidence une activité croissante des vibrations γ_{OH} ;

dans la région de 1050 à 1300 cm^{-1} correspondant à l'absorption des

TABLEAU 3

Diagramme de diffraction RX de $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$

$h k l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
1 0 $\bar{2}$	6,577	6,560	30
0 2 $\bar{1}$	6,177	6,210	10
1 2 $\bar{1}$	4,933		
2 $\bar{1}$ 1	4,925	4,940	40
2 0 $\bar{2}$	4,832		
2 $\bar{2}$ 0	4,812	4,820	10
0 0 3	4,607		
2 $\bar{2}$ $\bar{1}$	4,573	4,580	30
1 $\bar{1}$ $\bar{3}$	4,189	4,180	30
1 1 $\bar{4}$	3,561		
3 0 0	3,560	3,550	50
3 $\bar{2}$ $\bar{1}$	3,559		
1 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,379		
2 $\bar{2}$ $\bar{3}$	3,362	3,365	100
2 0 $\bar{4}$	3,288	3,280	60
2 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,276		
1 $\bar{4}$ 1	3,256		
3 1 $\bar{2}$	3,245	3,250	80
2 2 1	3,184		
1 $\bar{2}$ 4	3,173	3,180	100
2 $\bar{1}$ $\bar{4}$	3,135		
2 0 3	3,132	3,130	10
4 $\bar{2}$ $\bar{2}$	2,711		
3 $\bar{2}$ 3	2,707		
1 4 $\bar{3}$	2,704	2,705	30
2 $\bar{4}$ $\bar{2}$	2,703		
1 $\bar{5}$ 2	2,571		
0 4 2	2,559	2,570	10
0 5 $\bar{2}$	2,504		
3 0 $\bar{5}$	2,497	2,500	20
2 $\bar{5}$ 2	2,495		
2 $\bar{5}$ $\bar{1}$	2,425		
1 $\bar{5}$ $\bar{1}$	2,421		
1 $\bar{2}$ $\bar{5}$	2,421		
0 5 $\bar{3}$	2,420		
1 $\bar{4}$ $\bar{3}$	2,419	2,420	30
1 1 $\bar{6}$	2,418		
2 $\bar{2}$ $\bar{5}$	2,418		
3 $\bar{4}$ 3	2,417		
4 $\bar{1}$ $\bar{4}$	2,417		
1 $\bar{2}$ 6	2,244		
2 0 5	2,242		
5 $\bar{2}$ $\bar{2}$	2,242	2,242	10
5 $\bar{2}$ 0	2,241		

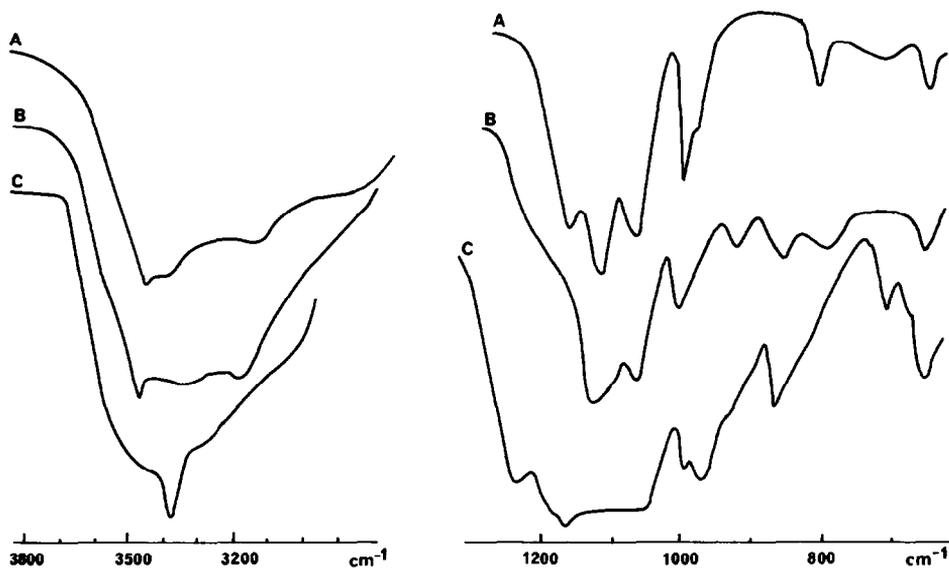


Fig. 3. Spectres IR des sulfates: A, $2 \text{ CuSO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$; B, $2 \text{ CuSO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$; C, $2 \text{ CuSO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2$.

vibrations ν_3 de SO_4 , les spectres présentent un élargissement très important des bandes;

la vibration d'élongation symétrique ν_{OH} présente un massif très large de 2800 à 3700 cm^{-1} caractéristique des hydrates. Ce massif va en s'affinant et le maximum d'absorption passe de 3490 cm^{-1} à 3370 cm^{-1} correspondant à un allongement de la liaison O-H [8] dans le cristal;

de plus la localisation de la vibration ν_{OH} dans cette zone spectrale montre que les liaisons hydrogènes sont faibles dans ces produits [8].

La bande d'absorption située à 1670 cm^{-1} pour le tétrahydrate est également observée à 1660 cm^{-1} pour le dihydrate, mais ne l'est plus pour le produit anhydre: cette bande située entre 1600 et 1700 cm^{-1} est caractéristique des sulfates hydratés et correspond à des vibrations de déformation δ_{OH} [9,10].

Pour le groupement SO_4 isolé de symétrie T_d (notation de Schönflies), seules les vibrations ν_3 et ν_4 des modes internes sont actives en IR. Dans ces composés cristallisant dans le système triclinique, les groupements SO_4 occuperont des sites de symétrie plus basse, ce qui explique que la vibration ν_1 devienne alors active en infrarouge et que l'on puisse l'observer sur ces spectres. La fréquence de vibration ν_2 des sulfates cristallisés est attendue vers 450 cm^{-1} , elle ne peut-être observée car nous sommes limités à 625 cm^{-1} avec ce type d'appareil.

TABLEAU 4
Fréquences de vibration des hydroxysulfates observées en IR

		Fréquences exprimées (cm^{-1})									
	ν_{OH}	δ_{OH}	ν_3		ν_1	γ_{OH}		ν_4			
2 $\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	3490	1670	1160	1120	1040	1000	980	825	820	715	655
2 $\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	3490	1660	1190	1130	1060	1000	980	925	850	820	655
2 $\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2$	3370		1240	1160	1040	1000	925	860	820	715	655

Hydroxyséléniate: $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Préparation du produit

Les méthodes de préparation utilisées sont comparables à celles conduisant à l'hydroxysulfate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:

par hydrolyse d'une solution concentrée de séléniate de cuivre vers 80°C : l'hydroxyséléniate $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme de cristaux "vert sombre" analogues à ceux du sulfate correspondant;

par transformation du séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$ partiellement hydraté, maintenu à l'étuve dans une solution concentrée de séléniate de cuivre. Cette réaction se fait à des vitesses très variables, car elle dépend de l'état cristallin du produit de départ: la mauvaise cristallisation de celui-ci facilite la transformation et celle-ci est d'autant plus rapide que la température de la solution est proche de l'ébullition et que sa concentration est voisine de la saturation;

à partir d'hydroxyde de cuivre séché longuement à 40°C et finement pilé: en le faisant réagir dans une solution concentrée de séléniate vers la température d'ébullition, on obtient immédiatement le $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, sans mettre en évidence le passage par le séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$ partiellement hydraté, comme c'est généralement le cas lorsqu'on opère dans d'autres conditions de température et de concentration [3].

Ces deux dernières façons d'opérer conduisent à un produit en poudre cristalline vert assez clair, la taille des cristaux étant beaucoup plus faible que celle obtenue par hydrolyse.

Le dosage du cuivre a été réalisé sur tous les échantillons. Les pourcentages pondéraux expérimentaux donnent des résultats de 32,7% pour le produit obtenu par hydrolyse pour un pourcentage théorique de 32,72%; pour les préparations à base de $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$, les pourcentages expérimentaux trouvés sont de 33,4%: on peut penser que dans ce cas il reste un peu de ce composé dans le produit préparé.

Comportement thermique

TG. Le composé est assez stable: il ne commence à se déshydrater que vers 230°C (Fig. 4) pour donner directement le sel anhydre. Même par chauffage lent en étuve, il n'a pas été possible d'obtenir d'hydrates intermédiaires, les quatre molécules d'eau partent en une seule fois. Cette réaction se termine vers 280°C , mais nous n'observons pas de palier pour le séléniate anhydre: il y a une lente perte de poids jusqu'à 440°C ; l'analyse radiocristallographique indique que l'on obtient alors une phase amorphe dont la composition chimique globale correspond à $2 \text{CuSeO}_4 + \text{CuO}$.

Vers 450°C est observée une brutale perte de poids qui correspond au départ de l'oxygène. L'analyse thermique différentielle et les diagrammes de

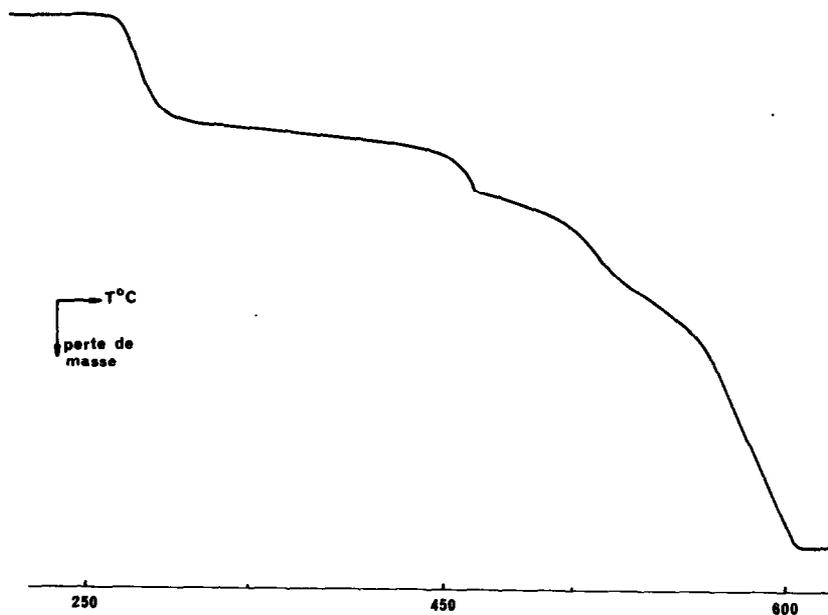


Fig. 4. Courbe thermogravimétrique de $2 \text{ CuSeO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

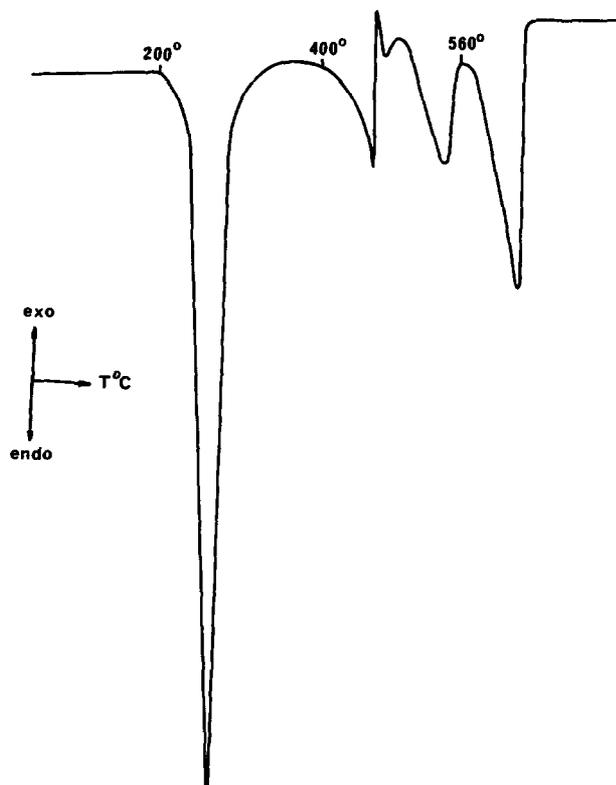


Fig. 5. Analyse thermique différentielle de $2 \text{ CuSeO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

diffraction X montrent que cette réaction se termine par la cristallisation de $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ [3].

La fin de la décomposition se fait en deux étapes: le sélénite resté libre donne de l'anhydride sélénieux et de l'oxyde de cuivre qui doit réagir à son tour sur le sélénite restant pour donner de l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$, car la courbe thermogravimétrique montre qu'au point d'inflexion vers 530°C , la perte de poids est nettement inférieure à ce qu'elle devrait être si tout le sélénite libre s'était décomposé.

A partir de 550°C , l'oxysélénite se transforme en CuO assez bien cristallisé, la réaction se termine à 620°C .

ATD. L'analyse thermique différentielle (Fig. 5) confirme les résultats obtenus en thermogravimétrie. L'effet endothermique du premier pic correspondant à la perte des quatre molécules d'eau est très important. Le deuxième pic endothermique relatif à l'apparition de la phase amorphe de composition chimique globale $2 \text{CuSeO}_4 + \text{CuO}$ se termine brutalement pour donner un pic fin exothermique: c'est la cristallisation de $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$; il semble que l'oxysélénite commence à apparaître avant que tout le sélénite ne soit décomposé. Les deux derniers pics endothermiques caractérisent la décomposition du sélénite suivie de celle de l'oxysélénite [3].

Caractérisation des composés

Diffraction de rayons X. L'hydroxyséléniate $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ présente des raies de diffraction fines et intenses (Tableau 5). Le produit cristallise dans le système triclinique avec 10 groupements formulaires par maille avec pour valeurs de paramètres de réseau:

$$\begin{aligned} a &= 11,946 \pm 0,002 \text{ \AA} & \alpha &= 103,15^\circ \pm 0,03^\circ \\ b &= 15,314 \pm 0,003 \text{ \AA} & \beta &= 99,43^\circ \pm 0,04^\circ \\ c &= 16,757 \pm 0,003 \text{ \AA} & \gamma &= 103,47^\circ \pm 0,03^\circ \end{aligned}$$

Le produit $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$ est brun, il est obtenu en chauffant le tétrahydrate vers 250°C ; le pourcentage expérimental de la perte de poids est de 12,45% pour un pourcentage théorique de 12,37%. Cet hydroxyséléniate présente un spectre de diffraction (Tableau 6) de qualité très médiocre: même après chauffage à l'étuve, les raies de diffraction sont peu intenses, peu nettes et le fond continu reste important. Ce composé cristallise dans le système triclinique avec 10 groupements formulaires par maille avec pour valeurs de paramètres de réseau:

$$\begin{aligned} a &= 11,409 \pm 0,003 \text{ \AA} & \alpha &= 98,31^\circ \pm 0,06^\circ \\ b &= 12,778 \pm 0,003 \text{ \AA} & \beta &= 100,86^\circ \pm 0,05^\circ \\ c &= 14,307 \pm 0,004 \text{ \AA} & \gamma &= 105,02^\circ \pm 0,04^\circ \end{aligned}$$

TABLEAU 5

Diagramme de diffraction RX de $2 \text{ CuSeO}_4 \cdot 1 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

$h \ k \ l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
1 0 $\bar{2}$	7,338		
0 2 $\bar{1}$	7,328		
1 $\bar{2}$ 1	6,736		
1 1 $\bar{2}$	6,733	6,680	40
2 $\bar{1}$ 0	5,851		
2 0 $\bar{1}$	5,760	5,800	25
0 0 3	5,295		
2 $\bar{1}$ 1	5,283	5,275	20
1 0 $\bar{3}$	5,282		
0 2 $\bar{3}$	4,964		
0 3 $\bar{1}$	4,963		
1 $\bar{2}$ $\bar{2}$	4,945	4,930	10
2 $\bar{2}$ 1	4,933		
1 $\bar{3}$ 0	4,919		
1 1 2	4,879	4,860	15
1 3 $\bar{2}$	4,141		
0 1 $\bar{4}$	4,133	4,130	15
2 2 $\bar{1}$	4,127		
3 0 $\bar{1}$	3,872		
1 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,872	3,865	10
1 1 3	3,869		
3 $\bar{1}$ 1	3,676		
2 1 2	3,675		
2 0 $\bar{4}$	3,669		
0 3 2	3,666	3,675	25
0 4 $\bar{2}$	3,664		
1 $\bar{2}$ 4	3,663		
2 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,660		
3 $\bar{1}$ $\bar{3}$	3,433		
3 1 0	3,416		
1 $\bar{3}$ 4	3,416	3,420	15
1 $\bar{4}$ 3	3,408		
2 $\bar{4}$ 2	3,368		
2 2 $\bar{4}$	3,366	3,360	100
3 1 $\bar{3}$	3,313		
1 4 $\bar{2}$	3,313		
1 $\bar{3}$ $\bar{3}$	3,310	3,315	15
1 4 $\bar{1}$	3,306		
0 0 5	3,177		
2 $\bar{2}$ $\bar{4}$	3,172		
1 1 4	3,170		
3 $\bar{3}$ 2	3,169	3,170	5
3 1 1	3,167		
1 4 0	3,165		
4 $\bar{2}$ 0	2,926		
3 $\bar{3}$ $\bar{3}$	2,915	2,920	15

TABLEAU 5 (suite)

$h\ k\ l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
4 0 $\bar{1}$	2,900		
1 $\bar{5}$ 3	2,895		
1 0 5	2,891	2,895	25
3 $\bar{3}$ 3	2,890		
2 $\bar{5}$ $\bar{1}$	2,777		
4 0 $\bar{3}$	2,772	2,775	10
2 2 3	2,770		
1 5 $\bar{2}$	2,735		
4 $\bar{3}$ 1	2,730	2,731	15
3 1 $\bar{5}$	2,728		
4 1 $\bar{2}$	2,727		
1 4 $\bar{5}$	2,697		
3 $\bar{1}$ $\bar{5}$	2,693	2,691	10
1 5 $\bar{3}$	2,685		
4 1 0	2,636	2,632	10
4 $\bar{3}$ 2	2,591		
3 $\bar{1}$ 4	2,590	2,586	5
3 3 $\bar{4}$	2,589		
2 0 5	2,533	2,537	5
2 4 1	2,532		
4 $\bar{2}$ $\bar{4}$	2,509	2,506	5
1 5 1	2,455	2,453	10
3 4 $\bar{5}$	2,263	2,264	10
5 0 0	2,261		
2 5 $\bar{5}$	2,231	2,232	10
4 $\bar{5}$ 3	2,196		
3 0 5	2,194	2,194	10
5 0 $\bar{4}$	2,193		
3 $\bar{5}$ $\bar{4}$	2,123	2,123	5
2 5 2	2,048	2,049	5
3 5 1	1,930		
3 3 4	1,929	1,929	5
4 5 $\bar{2}$	1,864	1,864	5
5 $\bar{4}$ $\bar{5}$	1,863		
2 4 5	1,795	1,793	10
3 4 4	1,759	1,761	10
5 0 5	1,671	1,674	10
2 5 5	1,636	1,634	5
4 4 4	1,577	1,578	5
4 5 3	1,544	1,543	5

Ces deux hydroxysélénites sont isomorphes. Comme pour les hydroxy-sulfates, la déshydratation ne produit pas de changement très important du réseau cristallin. De plus, on peut remarquer que les composés correspon-

TABLEAU 6

Diagramme de diffraction RX de $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$

$h \ k \ l$	$d_{\text{calculé}}$	$d_{\text{mesuré}}$	$100(I/I_0)$
2 $\bar{1}$ 1	4,886	4,920	10
1 2 $\bar{1}$	4,856	4,860	20
1 $\bar{2}$ 2	4,723		
1 2 0	4,701	4,710	10
1 0 3	3,895		
1 $\bar{3}$ $\bar{1}$	3,888	3,890	30
3 $\bar{1}$ 0	3,735		
2 1 $\bar{3}$	3,732	3,740	20
2 $\bar{3}$ 1	3,687		
0 3 1	3,669	3,690	20
1 3 $\bar{1}$	3,563		
2 2 $\bar{2}$	3,558		
3 $\bar{2}$ $\bar{1}$	3,555	3,550	20
1 $\bar{2}$ $\bar{3}$	3,543		
2 2 $\bar{3}$	3,388		
0 3 $\bar{3}$	3,388	3,380	50
2 $\bar{3}$ 2	3,362		
3 $\bar{2}$ 1	3,360		
3 $\bar{2}$ $\bar{2}$	3,328	3,310	70
1 $\bar{3}$ 3	3,300		
2 $\bar{1}$ 3	3,295		
3 1 $\bar{1}$	3,293	3,290	70
0 $\bar{2}$ 4	3,291		
1 $\bar{1}$ $\bar{4}$	3,287		
1 $\bar{4}$ $\bar{2}$	2,727		
2 $\bar{2}$ 4	2,725		
4 0 $\bar{2}$	2,721	2,720	70
3 1 $\bar{4}$	2,719		
4 $\bar{2}$ $\bar{2}$	2,714		
2 $\bar{4}$ $\bar{2}$	2,712		
4 0 $\bar{3}$	2,594	2,590	20
2 $\bar{3}$ 4	2,582		
3 $\bar{4}$ 2	2,547		
4 $\bar{2}$ $\bar{3}$	2,546		
4 1 $\bar{1}$	2,543		
1 4 1	2,541		
0 4 $\bar{4}$	2,541	2,540	100
3 $\bar{4}$ $\bar{2}$	2,540		
3 0 3	2,540		
4 1 $\bar{2}$	2,538		
2 2 3	2,484		
1 2 4	2,482		
3 0 $\bar{5}$	2,481	2,480	70
1 3 $\bar{5}$	2,475		
3 $\bar{2}$ 4	2,344		
3 1 3	2,338		
4 $\bar{2}$ $\bar{4}$	2,335	2,340	50
3 2 2	2,335		

dants, $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ d'une part, et $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$ et $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$ d'autre part, présentent des valeurs de paramètres de maille très comparables.

Absorption IR. Les spectres infrarouges sont représentés sur la Fig. 6. Ils sont caractérisés par des bandes larges. Les valeurs des fréquences d'absorption sont consignées dans le Tableau 7, leurs notations sont celles utilisées précédemment [7-9].

De même que pour le groupement SO_4 isolé, le groupement SeO_4 isolé est de symétrie T_d , et seules les vibrations ν_3 et ν_4 des modes internes sont actives en IR. Dans ces composés cristallisant dans le système triclinique, il faut donc s'attendre à ce que les vibrations de type ν_1 et ν_2 deviennent actives en absorption IR.

La région située entre 750 et 1000 cm^{-1} correspond à l'absorption des vibrations de type ν_1 et ν_3 [7,11] du groupement SeO_4 , et des vibrations γ_{OH} . Les fréquences ν_2 et ν_4 du groupement SeO_4 sont attendues entre 330 et 450 cm^{-1} [7] mais elles ne peuvent pas être observées ici à cause des limites de l'appareillage.

L'évolution spectrale lorsque l'on passe du tétrahydrate au composé anhydre est caractérisée par:

dans la région de 750 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , les spectres présentent un élargissement très important des bandes;

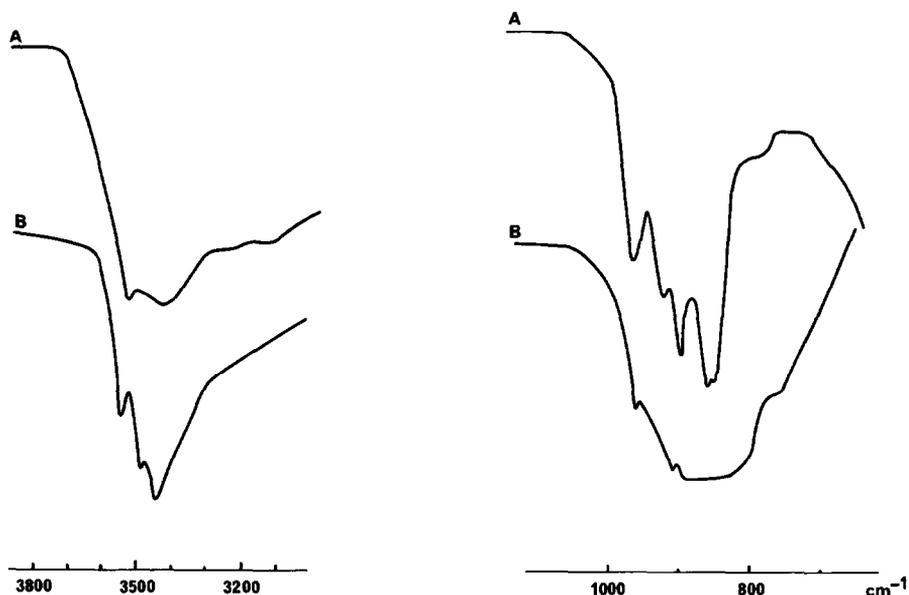


Fig. 6. Spectres IR des séléniates: A, $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; B, $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$.

TABLEAU 7
Fréquences de vibration des hydroxyséleniates observées en IR

	Fréquences exprimées (cm^{-1})						
	ν_{OH}	δ_{OH}	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3	ν_{OH}
$2 \text{ CuSeO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	3520	1640	960	920	895	845	780
$2 \text{ CuSeO}_4 \cdot 1 \text{ Cu(OH)}_2$	3550	3495	3460	955	910	880	760

la vibration d'élongation symétrique ν_{OH} présente un massif très large de 2800 à 3700 cm^{-1} caractéristique des hydrates. Ce massif va en s'affinant et le maximum d'absorption situé à 3550 cm^{-1} éclate en trois bandes situées à 3450 cm^{-1} , 3500 cm^{-1} et 3550 cm^{-1} , ce qui correspondrait à des liaisons OH différentes et plus longues [8];

de plus la localisation de la vibration ν_{OH} dans cette zone spectrale montre que les liaisons hydrogène sont faibles dans ces produits [8].

La bande située à 1640 cm^{-1} pour le tétrahydrate n'apparaît pas dans le composé anhydre. Cette absorption est caractéristique des séléniates hydratés [9] et correspond comme dans le cas des sulfates hydratés à des vibrations de déformation δ_{OH} [10].

CONCLUSION

Les méthodes de préparation des hydroxysulfates et hydroxyséléniates étudiés sont très semblables. Les composés $2 \text{CuXO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (avec X = S ou Se) peuvent être obtenus:

par hydrolyse d'une solution aqueuse concentrée de CuXO_4 à température proche de l'ébullition;

par transformation du $\text{CuXO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$ maintenu à l'étuve dans une solution aqueuse concentrée de CuXO_4 .

L'étude de la décomposition thermique de l'hydroxysulfate tétrahydraté $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ montre que l'on obtient le dihydrate correspondant vers 180°C, puis le composé anhydre $2 \text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$ vers 290°C. Cet hydroxysulfate conduit vers 430°C à un mélange de dolérophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ et de sulfate CuSO_4 . Ce dernier se décompose partiellement de 680°C à 730°C en ténorite CuO , qui réagit alors sur le CuSO_4 restant pour redonner de la dolérophanite. La réaction se termine vers 820°C où le $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ se transforme en ténorite.

Parallèlement l'étude de la décomposition thermique de l'hydroxyséléniate tétrahydraté $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ conduit directement vers 280°C au composé anhydre correspondant $2 \text{CuSeO}_4 \cdot 1 \text{Cu(OH)}_2$. Cet hydroxyséléniate conduit vers 450°C à un mélange d'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ et de sélénite CuSeO_3 . Ce dernier se décompose partiellement vers 530°C en ténorite CuO , qui réagit alors sur le CuSeO_3 restant pour redonner de l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$. La réaction se termine vers 620°C où l'oxysélénite conduit à la formation de ténorite.

Les spectres de diffraction de rayons X permettent de remarquer l'isomorphisme des hydroxysulfates et hydroxyséléniates étudiés. Les composés correspondants des deux familles présentent des valeurs de paramètres très voisines et la déshydratation ne modifie pas le réseau de façon importante. Ces produits cristallisent dans le système triclinique avec 10 groupements

formulaires par maille. Les paramètres des mailles sont les suivants:

2 CuSO ₄ · 1 Cu(OH) ₂ · 4 H ₂ O	$a = 11,866 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$\alpha = 102,99^\circ \pm 0,04^\circ$
	$b = 15,188 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$\beta = 99,14^\circ \pm 0,05^\circ$
	$c = 16,350 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$\gamma = 104,80^\circ \pm 0,03^\circ$
2 CuSeO ₄ · 1 Cu(OH) ₂ · 4 H ₂ O	$a = 11,946 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$\alpha = 103,15^\circ \pm 0,03^\circ$
	$b = 15,314 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$\beta = 99,43^\circ \pm 0,04^\circ$
	$c = 16,757 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$\gamma = 103,47^\circ \pm 0,03^\circ$
2 CuSO ₄ · 1 Cu(OH) ₂ · 2 H ₂ O	$a = 11,098 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$\alpha = 101,50^\circ \pm 0,04^\circ$
	$b = 14,415 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$\beta = 100,21^\circ \pm 0,05^\circ$
	$c = 15,345 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$\gamma = 104,58^\circ \pm 0,03^\circ$
2 CuSO ₄ · 1 Cu(OH) ₂	$a = 11,406 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$\alpha = 101,06^\circ \pm 0,06^\circ$
	$b = 13,040 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$\beta = 100,39^\circ \pm 0,07^\circ$
	$c = 14,518 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$\gamma = 105,13^\circ \pm 0,05^\circ$
2 CuSeO ₄ · 1 Cu(OH) ₂	$a = 11,409 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$\alpha = 98,31^\circ \pm 0,06^\circ$
	$b = 12,778 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$\beta = 100,86^\circ \pm 0,05^\circ$
	$c = 14,307 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$\gamma = 105,02^\circ \pm 0,04^\circ$

L'étude faite par absorption IR montre que l'évolution spectrale, lors de la déshydratation est très comparable dans ces deux familles de composés: les liaisons hydrogène y sont faibles et les distances O-H augmentent lorsque l'on passe du produit hydraté au produit anhydre.

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 E. Gobert, G. Lachenal et J.R. Vignalou, Thermochem. Acta, 54 (1982) 47.
- 4 J. Fowles, J. Chem. Soc., (1926) 1848.
- 5 E. Posnjak et G. Tunell, Am. J. Sci., 18 (1929) 1.
- 6 S. Jaulmes, Rev. Chim. Miner., 2 (1965) 147.
- 7 K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 2ème edn., 1970.
- 8 A. Novak, 1er Congrès Européen de Cristallographie, Bordeaux, France, 1973.
- 9 S. Caillere et Th. Pobeguain, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., (1962) 48.
- 10 H. Langfelderova, M. Linkesova, M. Serator et J. Gazo, J. Therm. Anal., 17 (1979) 107.
- 11 K. Sathianandan, L.D. McCarty et J.L. Margrave, Spectrochim. Acta, 20 (1964) 957.