

**COMPARAISON ENTRE LES HYDROXYSULFATES
ET HYDROXYSELENIATES DE CUIVRE: ETUDE DU
SELENIATE MONOHYDRATE $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ET DU COMPOSE ANHYDRE; DU SULFATE PENTAHYDRATE
 $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$**

G. LACHENAL

Laboratoire d'Etudes des Matériaux, Institut des Sciences de l'Ingénierie et du Développement Technologique, Université Lyon I, 69622 Villeurbanne cedex (France)

J.R. VIGNALOU

Laboratoire de Physico Chimie Minérale III, Institut des Sciences de l'Ingénierie et du Développement Technologique, Université Lyon I, 69622 Villeurbanne cedex (France)

(Reçu le 18 juin 1986)

ABSTRACT

Hydroxysulphate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, hydroxyselenate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the anhydrous composition are prepared.

The thermal decomposition of the hydroxysulphate leads to the dihydrate, then dolerophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$, and tenorite CuO , whereas the hydroxyselenate gives $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ and finally CuO .

These three compounds crystallize in monoclinic form with $Z = 4$; these hydroxyselenates and their corresponding hydroxysulphates are isomorphous. Infrared spectra indicate that hydrogen bonds are weak. The network of $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is affected by dehydration.

RESUME

L'hydroxysulfate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, et l'hydroxyséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ et le monohydrate correspondant sont isolés et les méthodes de préparations étudiées. La décomposition thermique de ces derniers conduit à la formation d'oxysélenite puis de ténorite; celle de l'hydroxysulfate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ à la formation du dihydrate, puis de la dolérophanite et enfin de la ténorite.

Les trois composés cristallisent dans le système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille; les hydroxyséléniates étudiés sont isomorphes des hydroxysulfates

correspondants. Ces produits sont caractérisés par des liaisons hydrogène faibles. Le passage du monohydrate $\text{CuXO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Se}$ ou S) au produit anhydre modifie le réseau cristallin de façon plus importante que pour les composés de même type, déjà étudiés récemment.

INTRODUCTION

Dernièrement certains sulfates et sélénates de cuivre ont fait l'objet d'étude de décompositions thermiques:

Ainsi l'une [1], réalisée sur le séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et l'hydroxyséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$ a permis de mettre en évidence les domaines d'existence des hydrates $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, puis du séléniate anhydre, et de déterminer les températures de transformation en sélénite CuSeO_3 , puis en oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ et enfin en ténorite CuO .

Une autre [2] a consisté à s'intéresser aux $2 \text{CuXO}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Se}$ ou S). Elle permet de mettre en évidence un hydrate intermédiaire $2 \text{CuSeO}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, puis les composés anhydres correspondants, avant la décomposition en $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ puis CuO .

Enfin les dernières [3,4] s'intéressent à la thermolyse de la brochantite, $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$, qui conduit successivement à l'antlérite $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$, puis à la dolérophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ et enfin à la ténorite.

Le but de ce travail est de poursuivre la comparaison entre les hydroxy-sulfates et les hydroxysélénates correspondants en mettant en évidence le composé $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et son homologue anhydre, et en complétant l'étude réalisée [5] sur le sulfate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'analyse thermogravimétrique (TG) a été effectuée au moyen d'une thermobalance Mettler HE BE 20 sur des échantillons de 100 à 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 et des vitesses de chauffe de 5 et $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

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 infrarouges 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. Cet appareil ne permet d'observer ni les vibrations ν_2 des sulfates attendues vers 450 cm^{-1} , ni les vibrations ν_2 et ν_4 des sélénates vers 330 et 450 cm^{-1} .

Les méthodes de préparation et d'analyse du séléniate de cuivre ont été décrites dans des travaux précédents [1,6,7].

RESULTATS EXPERIMENTAUX

(i) *Le séléniate* $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *Préparation*

Le $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenu par action de l'ammoniaque sur une solution aqueuse de séléniate CuSeO_4 .

Nous avons opéré à partir de solutions de séléniate de cuivre de concentrations comprises entre 0,01 et 1 mole par litre, dans la gamme de températures de 25 à 80°C. Le composé obtenu est d'autant mieux cristallisé que la température est élevée et la concentration en séléniate forte. Mais ces conditions sont également celles qui conduisent à la formation rapide du composé $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$, mal cristallisé [1].

Si l'on opère en solution diluée et froide, la formation du composé $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ est très fortement ralentie [1], mais le produit $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenu alors, est mal cristallisé: il présente un spectre de diffraction X flou, et contient beaucoup d'eau d'humidité, qui part difficilement.

On trouve ici une grande similitude avec le sulfate correspondant étudié par Pannetier et coll. [8].

Finalement, c'est en opérant vers 60°C, sur des solutions faiblement concentrées en séléniate (0,05 mole par litre environ), ce qui évite la formation rapide de $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$, que nous avons obtenu les meilleurs résultats pour préparer $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

(1) On ajoute dans la solution de séléniate fortement agitée l'ammoniaque jusqu'à l'apparition de la couleur violette du complexe cupriammine.

(2) L'obtention du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est pratiquement instantanée. On dilue alors immédiatement la solution dans un volume d'eau glacée (rapport volumique supérieur à 1 pour 10), ce qui arrête la réaction de préparation et a pour but d'éviter la transformation en composé $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Les divers échantillons étudiés montrent d'une part que le rapport du nombre d'atomes de cuivre sur celui de sélénium est toujours de quatre, et d'autre part que le degré d'humidité du produit varie selon les préparations.

Le composé obtenu, de couleur bleu clair, est du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec x compris entre 1 et 2. En réalité le produit, ainsi que nous le verrons par la suite, est du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'excès d'eau n'intervenant pas dans la structure du composé.

Identification

Absorption infrarouge. Les notations des fréquences d'absorption sont celles utilisées couramment [9-12]. Contrairement aux autres hydroxyséléniates de cuivre étudiés [1,2], nous n'observons pas de pics bien marqués dus aux hydroxyles: nous distinguons à peine un pic fin à 3650 cm^{-1} , qui correspond

à la vibration ν_{OH} libre, et une bande très large aplatie dont le maximum situé entre 3300 et 3400 cm^{-1} est dû à la vibration ν_{OH} associée. Ceci caractérise des liaisons hydrogène faibles et peu importantes [9].

Les valeurs des fréquences d'absorption sont consignées dans le Tableau 1. Nous attribuons trois pics fins assez intenses:

(1) à 850 cm^{-1} et à 870 cm^{-1} aux vibrations de valence ν_1 et ν_3 des tétraèdres SeO_4 déformés.

(2) à 815 cm^{-1} aux vibrations γ_{OH} .

Diffraction de rayons X. C'est le composé le moins bien cristallisé que nous avons pu obtenir parmi les séléniates: le spectre (Tableau 2) présente des raies de diffraction larges. Ce produit cristallise dans le système monoclinique, avec quatre groupements formulaires par maille, et a pour valeurs des paramètres du réseau:

$$a = 1,452 \pm 0,002 \text{ nm}$$

$$b = 0,634 \pm 0,001 \text{ nm}$$

$$c = 1,060 \pm 0,001 \text{ nm}$$

$$\beta = 102,81 \pm 0,05^\circ$$

Il est isotype de la posnjakite $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui cristallise dans le système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille et dont les paramètres du réseau ont pour valeur [13]:

$$a = 1,4236 \text{ nm}$$

$$b = 0,634 \text{ nm}$$

$$c = 1,0571 \text{ nm}$$

$$\beta = 102,92^\circ$$

TABLEAU 1

Fréquences de vibration en cm^{-1} observées en absorption infrarouge

	ν_{OH}	δ_{OH}	ν_3	ν_1	γ_{OH}
$\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3650 bande large maximum situé entre 3300 et 3400			870 850 815	
$\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	3580–3530 bande large maximum situé à 3380		980 960	890 840 815 755	
$2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3590–3560 bande large maximum situé à 3400	1660	1100	985 850 710 780 690	
$2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3560–3520 bande large de 3100 à 3350	1650 1120		1090 990 940 890 850 780	

TABLEAU 2

Diagramme de diffraction X du séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

hkl	$d \times 10^4$ nm calculé	$d \times 10^4$ nm mesuré	$100 \times I/I_0$
200	7077	7130	100
201	5316		
$11\bar{1}$	5254		
$10\bar{2}$	5245	5220	20
002	5170		
111	4863	4890	15
300	4718		
$30\bar{1}$	4704		
210	4721	4720	10
$20\bar{2}$	4701		
400	3539		
$10\bar{3}$	3534	3545	60
311	3366	3375	5
022	2701		
$12\bar{2}$	2712	2702	40
320	2630		
$32\bar{1}$	2628		
$22\bar{2}$	2627	2622	20
$20\bar{4}$	2623		
222	2431	2432	30
420	2360		
$60\bar{2}$	2352		
404	2350		
313	2349	2353	15
$12\bar{3}$	2359		
600	2359		
502	2279		
$42\bar{2}$	2278	2284	10
114	2284		
422	2036		
131	2035	2038	10
$60\bar{4}$	1974		
323	1976	1975	5
314	1977		
612	1895		
620	1892		
$62\bar{2}$	1889	1892	5
513	1892		
115	1894		

TABLEAU 2 (continué)

hkl	$d \times 10^4$ nm calculé	$d \times 10^4$ nm mesuré	$100 \times I/I_0$
622	1683	1684	5
433	1686		
425	1684		
316	1686		
125	1682		
516	1590	1588	5
606	1567	1568	5
041	1568		
240	1546	1544	10
226	1543		

Comportement thermique

Analyse thermogravimétrique. Suivant les échantillons, le départ de l'eau commence entre 80 et 150 C (Fig. 1A). La déshydratation est d'abord assez lente et doit correspondre au départ d'eau d'humidité.

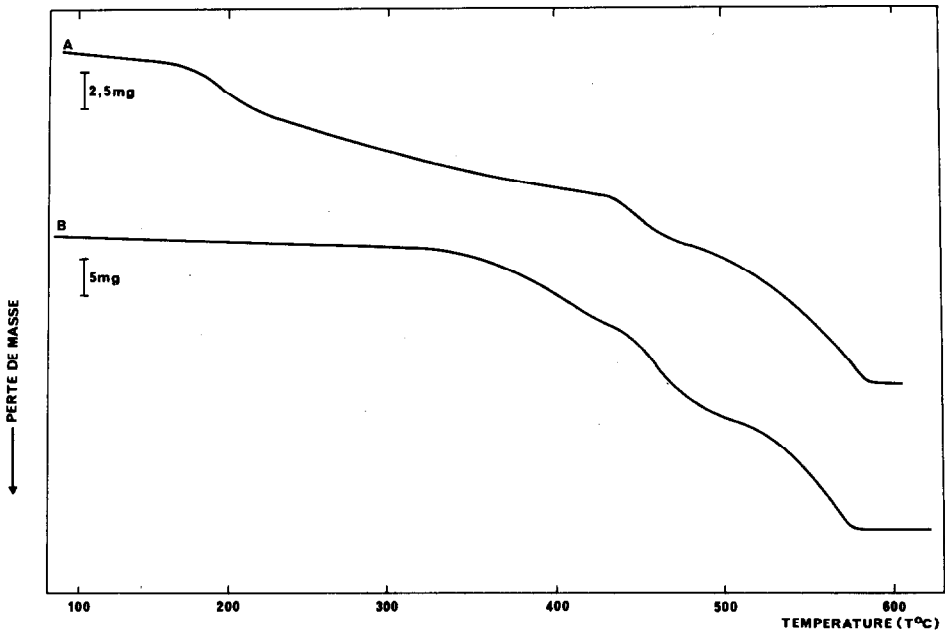


Fig. 1. Courbes TG. (A) $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: prise d'essai, 55 mg; vitesse de chauffe, 5°C min^{-1} . (B) $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$: prise d'essai, 100 mg; vitesse de chauffe, 5°C min^{-1} .

Le chauffage à 200°C entraîne une variation de masse de l'ordre de 2%, et donne un composé de couleur verte: la composition du produit est alors $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et les spectres d'absorption infrarouge et de diffraction sur poudre de rayons X sont identiques à ceux du produit initial.

La diminution de masse s'accroît de 220°C à 250–260°C: cette variation correspond au départ d'une molécule d'eau, mais il n'est pas possible de mettre en évidence le composé anhydre $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ car le produit obtenu est amorphe aux rayons X. Le maintien à l'étuve, portée à 210°C, du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pendant quarante huit heures, conduit à ce composé brun amorphe, de composition chimique voisine de $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$.

L'hydroxyséléniate étudié doit donc être considéré comme un monohydrate, la molécule d'eau faisant partie du réseau, puisque son départ est net, se fait toujours à la même température et entraîne la destruction du réseau cristallin.

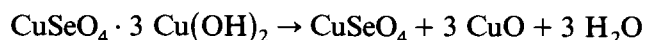
Quand la température s'élève, la décomposition se poursuit lentement. Vers 350°C, le spectre de diffraction X indique l'apparition de l'oxyde de cuivre CuO, la déshydratation se terminant vers 400°C. Il doit alors y avoir un mélange de CuO et de CuSeO_4 , mais seul le spectre de l'oxyde est visible.

La formation du sélénite, comme pour les autres composés étudiés [1,2] débute vers 450°C. La suite du thermogramme montre que le produit obtenu se décompose de façon continue et régulière pour donner un palier vers 570–580°C: il ne reste alors plus que de l'oxyde CuO. Durant cette phase, il ne semble pas que l'oxysélénite $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ obtenu soit bien cristallisé, car les divers spectres de rayons X ne nous ont jamais donné de raies bien fines; de plus la décomposition se termine (pour une vitesse de chauffe identique) à près de 50°C plus bas que pour le composé bien cristallisé [1].

Analyse thermique différentielle. Les effets thermiques observés (Fig. 2A) sont d'intensité assez faible: en effet le produit est très pulvérulent, et il est impossible de le tasser. Aussi n'avons nous pu manipuler que sur des masses quatre à six fois plus faibles que pour les autres séléniates étudiés.

Toutefois nous remarquons un pic endothermique assez bien marqué correspondant à la déshydratation du composé entre 220 et 250°C.

A partir de 300°C apparaît un "phénomène exothermique", qui s'étend jusqu'aux environs de 450°C, sans retour à la ligne de base et qui a trait au départ des hydroxyles. Durant cet effet nous pouvons noter une évolution importante du produit: il se tasse naturellement et le volume qu'il occupait dans le creuset a diminué de façon importante. Aussi les réactions dans cette zone de température doivent être accompagnées de variations des coefficients des capacités et des transferts thermiques. La réaction de déshydratation donnerait:



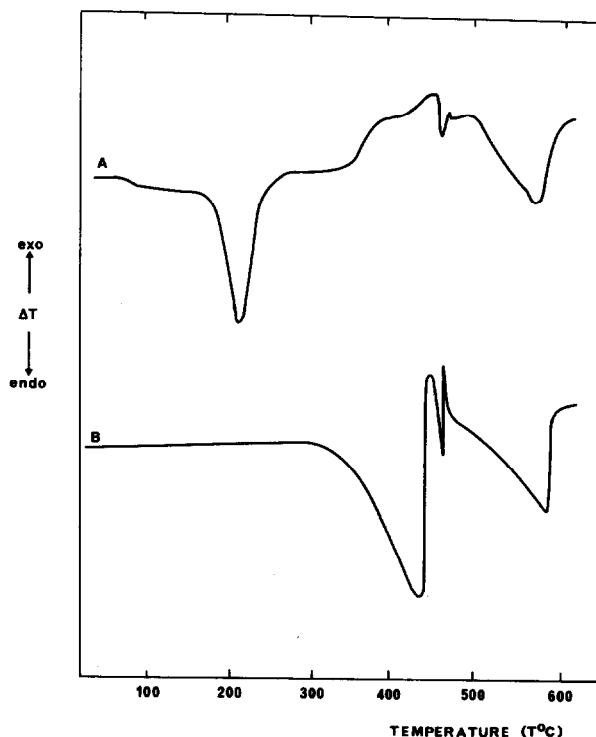
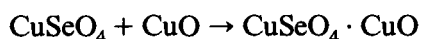


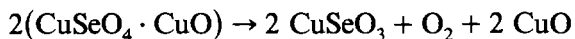
Fig. 2. Courbes ATD. (A) $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: prise d'essai, 3 mg; vitesse de chauffe, 5°C min^{-1} . (B) $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$: prise d'essai, 10 mg; vitesse de chauffe, 5°C min^{-1} .

et serait suivie immédiatement, comme déjà décrit [1], du processus exothermique:

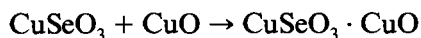


Dans ces phases, nous remarquons par diffraction de rayons X, seulement la présence de l'oxyde de cuivre CuO.

A 450°C correspond le départ endothermique de l'oxygène [1]:



suivi de la cristallisation exothermique de l'oxysélénite [1]:



qui d'après les spectres de rayons X, paraît être mal cristallisé dans un excès d'oxyde de cuivre CuO.

Enfin, la décomposition endothermique de l'oxysélénite [1] s'effectue de 460 à 580°C .

Stabilité

Le séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est stable à l'air et dans l'eau froide. Lorsqu'il est chauffé à l'étuve à 200 – 220°C jusqu'à disparition de

son spectre X, il suffit de maintenir le composé brun obtenu, deux jours dans l'eau froide, pour retrouver l'hydroxyséléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de départ.

Par contre, si nous plaçons cet hydroxyséléniate dans une solution de CuSeO_4 , il se transforme en $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ assez bien cristallisé; cette transformation est d'autant plus rapide que la concentration de CuSeO_4 est importante et la température élevée.

Le séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$

Préparation

Si l'on maintient le $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dans de l'eau, à l'étuve, pour des températures comprises entre 60 et 100°C, nous observons un changement de teinte du composé, qui passe du bleu au vert. La réaction est complète à 80°C en moins d'une journée. Après la réaction, nous n'avons jamais trouvé d'ion Cu^{2+} ou SeO_4^{2-} dans la solution. Les dosages du cuivre et du sélénium indiquent que nous avons obtenu du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Nous n'avons jamais pu obtenir ce composé directement.

Identification

Absorption infrarouge. Le spectre infrarouge est beaucoup plus net que celui du monohydrate: les raies d'absorption sont beaucoup plus fines et bien caractérisées.

Nous remarquons une grande similitude dans le domaine de vibration des ν_{OH} (Fig. 3) entre le spectre de ce séléniate et celui du sulfate $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$: ceci indique que les liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{H}$ dans ces deux composés sont voisines, et qu'elles sont faibles, car les fréquences de vibration sont comprises entre 3000 et 3700 cm^{-1} [9]. Les valeurs des fréquences d'absorption (Fig. 3B) sont consignées dans le Tableau 1. Nous attribuons:

- (1) Les deux pics situés à 815 et 755 cm^{-1} aux vibrations γ_{OH} .
- (2) Le pic à 840 cm^{-1} à la vibration de valence ν_1 du tétraèdre SeO_4 déformé.
- (3) Les pics à 890, 960 et 980 cm^{-1} aux vibrations de valence ν_3 du groupement SeO_4 .

Diffraction de rayons X. Le produit obtenu est bien cristallisé. Tous les échantillons présentent un spectre net avec des raies fines et assez intenses (Tableau 3). Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille. Les valeurs des paramètres du réseau sont les suivantes:

$$a = 1,336 \pm 0,002 \text{ nm}$$

$$b = 0,6050 \pm 0,0005 \text{ nm}$$

$$c = 0,9906 \pm 0,0006 \text{ nm}$$

$$\gamma = 103,14 \pm 0,02^\circ$$

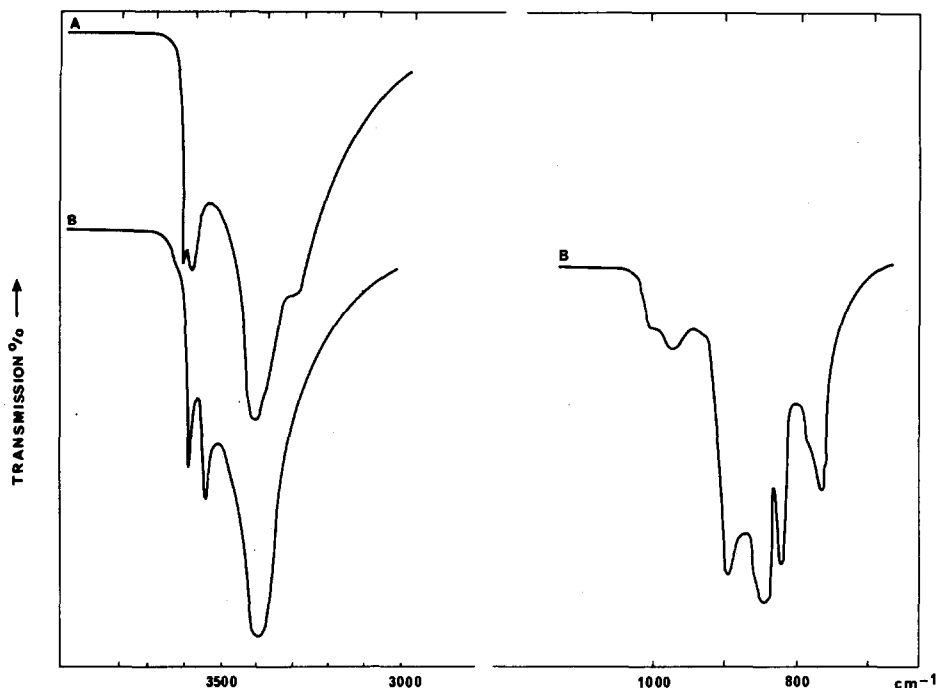


Fig. 3. Spectres d'absorption infrarouge des $\text{CuXO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$. (A) $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$, (B) $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$.

Il est isotype de la brochantite $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$ qui cristallise aussi dans le système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille [14] et dont les paramètres du réseau sont:

$$a = 1,305 \text{ nm}$$

$$b = 0,601 \text{ nm}$$

$$c = 0,983 \text{ nm}$$

$$\gamma = 103,37^\circ$$

Comportement thermique

Analyse thermogravimétrique. Le composé est thermiquement très stable, car aucune variation de masse n'est remarquée jusqu'à une température supérieure à 300°C (Fig. 1B), les spectres infrarouge et de diffraction X n'étant pas modifiés.

A partir de 320°C , on observe un lent départ d'eau, et le spectre de rayons X est progressivement remplacé vers 400°C par celui de l'oxyde de cuivre CuO . Vers 440°C , la composition globale est $\text{CuSeO}_4 + 3 \text{CuO}$, mais seul l'oxyde CuO est repéré par diffraction X.

La fin du thermogramme et celle du monohydrate sont pratiquement identiques. La décomposition se poursuit jusqu'à 570°C pour donner CuO .

Pour ces deux composés, contrairement à ce qui a été observé pour $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$ et $2 \text{CuSeO}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [1,2]: le départ de

TABLEAU 3

Diagramme de diffraction X du séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$

hkl	$d \times 10^4$ nm calculé	$d \times 10^4$ nm mesuré	$100 \times I/I_0$
200	6504	6490	100
210	5437	5440	30
$11\bar{1}$	5065		
011	5064	5080	10
101	4960		
020	4953	4960	10
$20\bar{1}$	4964		
220	3940		
201	3944		
310	3972	3950	70
$30\bar{1}$	3947		
320	3263		
400	3252	3250	80
130	3200	3215	10
002	2946		
230	2944	2950	5
$20\bar{2}$	2947		
420	2719	2720	90
330	2627	2632	20
022	2532		
$23\bar{1}$	2532		
$22\bar{2}$	2533	2531	80
$33\bar{1}$	2533		
040	2476		
$20\bar{2}$	2480	2478	20
$40\bar{2}$	2482		
122	2399		
212	2406		
$32\bar{2}$	2400	2402	10
$41\bar{2}$	2408		
421	2307		
$52\bar{1}$	2308	2308	20
520	2303		
032	2198		
$23\bar{2}$	2199		
501	2202	2200	10
$60\bar{1}$	2203		

TABLEAU 3 (continué)

hkl	$d \times 10^4$ nm calculé	$d \times 10^4$ nm mesuré	$100 \times I/I_0$
312	2161		
51 $\bar{2}$	2163	2162	15
610	2118	2120	15
431	2046		
53 $\bar{1}$	2047	2047	10
530	2044		
341	1951		
44 $\bar{1}$	1951	1947	15
142	1840		
25 $\bar{1}$	1840		
151	1840		
53 $\bar{2}$	1840	1840	10
332	1839		
34 $\bar{2}$	1838		
123	1758		
42 $\bar{3}$	1759	1756	20
512	1734	1736	10
313	1631	1629	10
602	1583	1583	15
532	1554	1556	10
252	1548		
45 $\bar{2}$	1548	1548	15
20 $\bar{4}$	1513	1512	10
16 $\bar{2}$	1449		
224	1447	1448	5
50 $\bar{4}$	1429	1430	5
503	1420	1419	5

l'oxygène se fait plus lentement; le spectre de diffraction X du $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$ obtenu est très flou, ce qui peut être attribué au fait que la proportion de CuO étant ici plus importante, empêche ce dernier de bien cristalliser.

Analyse thermique différentielle. La déshydratation due au départ des hydroxyles se traduit par un pic endothermique bien marqué vers 430°C. La suite de l'analyse thermique est identique à celle déjà étudiée du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2).

Stabilité

Le séléniate $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ ne semble s'altérer ni dans l'air ni dans l'eau.

Maintenu dans une solution de séléniate CuSeO_4 , il se transforme très lentement à température ambiante, mais assez rapidement à 80°C , en composé $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ bien cristallisé; cette réaction se fait tout de même moins rapidement qu'avec le $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

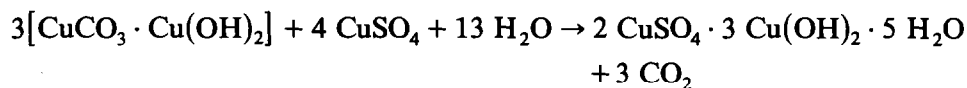
Nous n'avons jamais pu obtenir le $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ sans passer par le monohydrate correspondant.

Le sulfate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Préparation

Nous avons utilisé la méthode de préparation déjà citée [5]. Il semble que les meilleures conditions d'obtention du composé $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ soient de prendre une solution au moins molaire en CuSO_4 , de la maintenir à une température de 40°C et d'ajouter progressivement la malachite. Cette température permet d'avoir une vitesse de réaction assez importante sans risque de transformer le produit en $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$: cette transformation se fait pour une température comprise entre 70 et 80°C . Par contre, au-dessous de 5°C , la malachite placée dans la solution saturée de CuSO_4 ne réagit absolument pas.

La préparation du composé dure une dizaine d'heures selon la réaction globale:



Identification

Absorption infrarouge. Les valeurs des fréquences d'absorption sont consignées dans le Tableau 1. Le composé présente plusieurs pics dans le domaine des vibrations ν_{OH} et une bande large centrée à 3400 cm^{-1} correspondant à des liaisons hydrogène faibles [9].

Les pics à 690 , 780 , 810 et 850 cm^{-1} sont attribués aux vibrations γ_{OH} , celui à 1660 cm^{-1} à la vibration δ_{OH} , et ceux à 985 et 1100 cm^{-1} aux vibrations ν_1 et ν_3 du tétraèdre SO_4 .

Le composé $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a été séché de deux façons: après ces traitements différents, la masse des produits n'ayant pas varié, les spectres de diffraction X indiquent que nous avons toujours affaire au même produit.

(1) Le spectre A (Fig. 4) correspondant au produit séché à 25°C est caractérisé par une bande ν_1 très faible et une bande ν_3 large.

(2) Le spectre B, obtenu à partir du produit porté durant une semaine à l'étuve à 90°C , fait apparaître un éclatement de la bande ν_3 en quatre pics

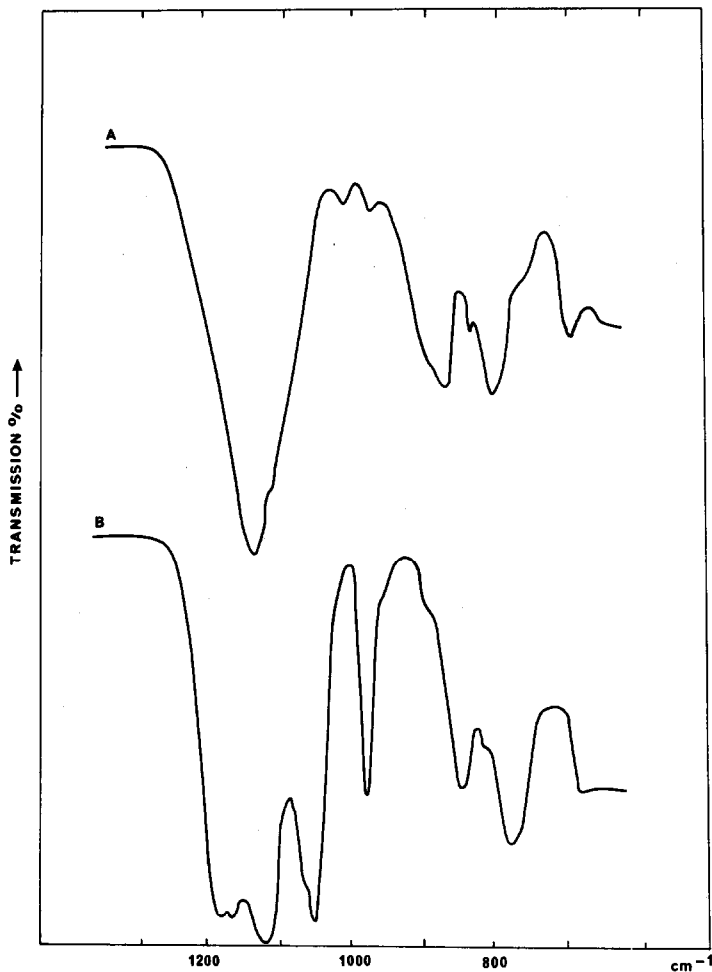


Fig. 4. Spectres d'absorption infrarouge du $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. (A) Composé séché à 25°C , (B) composé séché à 90°C durant une semaine.

situés à 1060 , 1090 , 1170 et 1185 cm^{-1} , et une intensité d'absorption beaucoup plus importante de la bande ν_1 .

Ce phénomène a déjà été observé pour d'autres sulfates [15]. L'ion sulfate isolé est un tétraèdre régulier de symétrie T_d :

(1) Les vibrations de valence ν_1 et de déformation ν_2 sont inactives en infrarouge.

(2) Les vibrations de valence ν_3 et de déformation ν_4 , triplement dégénérées et antisymétriques sont actives en infrarouge.

Dans la maille cristalline, l'ion sulfate perdant sa symétrie T_d , présentera une levée de dégénérescence des modes ν_3 et ν_4 , et les modes ν_1 et ν_2 pourront alors devenir actifs en absorption infrarouge.

L'évolution du spectre infrarouge indique que le traitement appliqué pour sécher le produit par chauffage entraîne une déformation du tétraèdre SO_4 dans la maille.

Diffraction de rayons X. Les spectres de diffraction sont caractérisés par des raies nettes et fines (Tableau 4). Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille. Les paramètres de réseau ont pour valeur:

$$a = 1,3175 \pm 0,0003 \text{ nm}$$

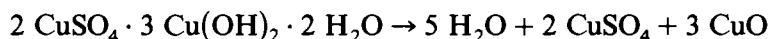
$$b = 1,9777 \pm 0,0004 \text{ nm}$$

$$c = 0,6088 \pm 0,0002 \text{ nm}$$

$$\beta = 103,5 \pm 0,3^\circ$$

Comportement thermique

Analyse thermogravimétrique. Le produit se déshydrate à partir de 120°C , pour donner vers 180°C , le composé $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 5). Ensuite n'apparaît pas de palier de poids constant: la décomposition du dihydrate commence immédiatement et se poursuit régulièrement jusqu'à 450°C . Il n'est pas possible de mettre en évidence le composé anhydre, les départs d'eau et des hydroxyles se faisant vraisemblablement en même temps:



Puis de 450°C à 700°C , nous observons un palier: au début, seules les raies X du CuO sont visibles, et à partir de 530°C apparaît le spectre X de la dolérophanite; celle-ci se décompose comme pour les autres hydroxysulfates et à 820°C il ne reste plus que la ténorite CuO .

Analyse thermique différentielle. L'analyse thermique différentielle (Fig. 6) permet de retrouver les différentes phases obtenues au cours de la thermogravimétrie:

(1) Deux pics endothermiques: le premier correspondant au départ des trois molécules d'eau; le deuxième au départ des deux dernières molécules d'eau et des hydroxyles.

(2) Un pic exothermique large vers 550°C qui a trait à la cristallisation de la dolérophanite $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$.

(3) Enfin, un pic endothermique traduisant la décomposition de la dolérophanite en oxyde de cuivre CuO .

Stabilité

Le $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ est un composé peu stable [5]:

(1) En présence d'eau, il donne du $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$.

(2) En solution concentrée de CuSO_4 , il se transforme en $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$: en un mois, à température ambiante; instantanément à 100°C .

TABLEAU 4

Diagramme de diffraction X du sulfate $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

hkl	$d \times 10^4$ nm calculé	$d \times 10^4$ nm mesuré	$100 \times I/I_0$
110	10753	10720	100
220	5376	5370	70
121	4428	4420	10
031	4405		
131	4407		
221	4436		
050	3955	3910	5
131	3960		
240	3914		
201	3917		
301	3925		
320	3921		
330	3584	3585	25
141	3499	3490	8
241	3503		
331	3372	3350	5
250	3366		
231	3367		
410	3162	3150	5
401	3140		
301	3134		
430	2881	2890	5
350	2902		
161	2881		
122	2909		
061	2880	2695	15
440	2688		
232	2703		
032	2701	2650	5
441	2651		
341	2647		
322	2651		
122	2647	2420	5
422	2407		
152	2412	2360	5
052	2370		
502	2209	2210	5
302	2204		
262	2204		
242	2214		
062	2202	2150	5
550	2151		
522	2156		

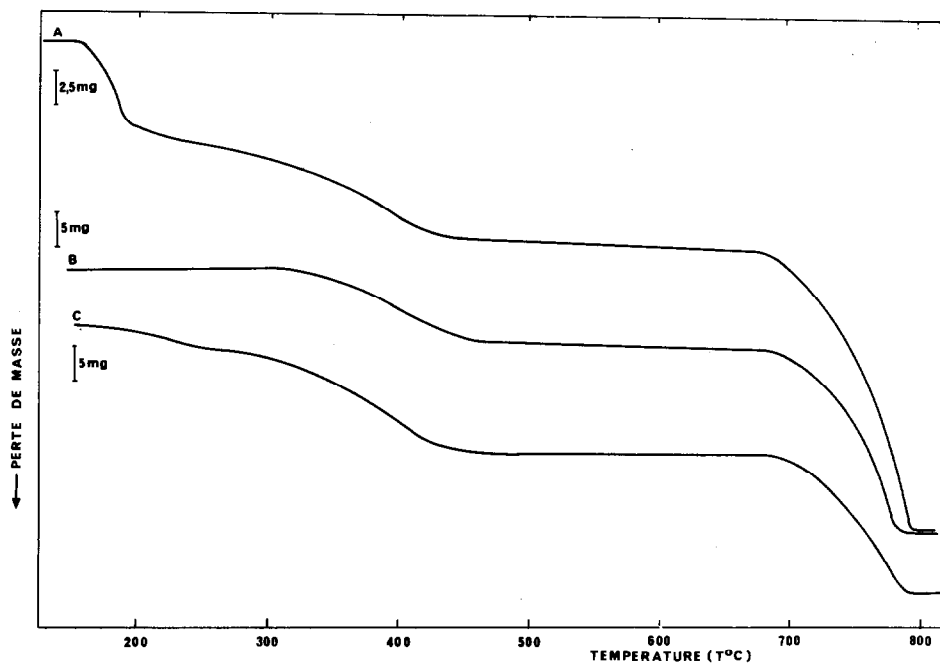
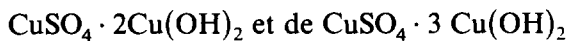


Fig. 5. Courbes TG des sulfates. Prise d'essai: (A) $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$, 120 mg; (B) $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$, 120 mg; (C) $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 90 mg. Vitesse de chauffe, 5°C min^{-1} .

(3) A l'air humide, il se décompose en un mélange de



Le $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est un composé très instable:

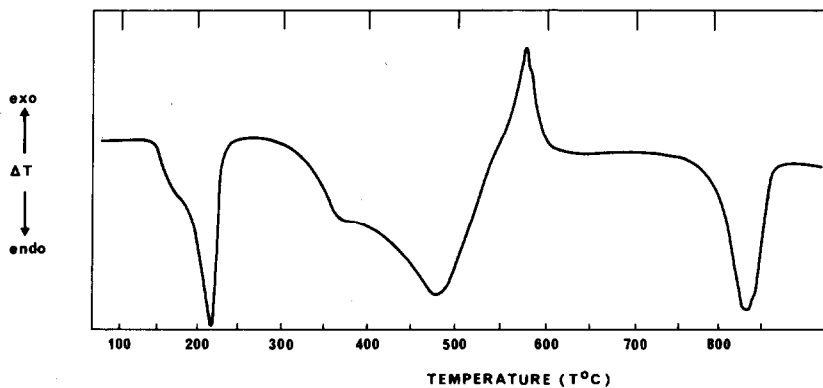


Fig. 6. Courbe ATD de $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Prise d'essai, 10 mg; vitesse de chauffe, 5°C min^{-1} .

(1) En présence d'eau ou à l'air humide, il se décompose pour donner un mélange de $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ et une solution de sulfate de cuivre.

(2) En solution concentrée de CuSO_4 , il se transforme en $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Ce produit n'a pu être obtenu que par déshydratation du pentahydrate: il est très mal cristallisé, son spectre de diffraction X, bien que très fragmentaire, est totalement différent de celui du produit d'origine; par contre le spectre infrarouge le concernant en est très proche (Tableau 1).

CONCLUSION

Les méthodes de préparation du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du composé anhydre correspondant ont été étudiées. Il n'a pas été possible d'obtenir $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ sans passer par le monohydrate; de même il semble impossible de passer du monohydrate au composé anhydre sans détruire le réseau cristallin.

Les paramètres de maille ont été déterminés: ces composés sont isotypes des sulfates correspondants et cristallisent dans le système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille:

$$\begin{array}{rcc}
 & a = 1,452 \pm 0,002 \text{ nm} & a = 1,4236 \text{ nm} \\
 \text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} & \xrightarrow{\quad} & \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\
 & b = 0,634 \pm 0,001 \text{ nm} & b = 0,634 \text{ nm} \\
 & c = 1,060 \pm 0,001 \text{ nm} & c = 1,0571 \text{ nm} \\
 & \beta = 102,81 \pm 0,05^\circ & \beta = 102,92^\circ \\
 \\
 & a = 1,336 \pm 0,002 \text{ nm} & a = 1,305 \text{ nm} \\
 \text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 & \xrightarrow{\quad} & \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \\
 & b = 0,6050 \pm 0,0005 \text{ nm} & b = 0,601 \text{ nm} \\
 & c = 0,9906 \pm 0,0006 \text{ nm} & c = 0,983 \text{ nm} \\
 & \gamma = 103,14 \pm 0,02^\circ & \gamma = 103,37^\circ
 \end{array}$$

En considérant que le volume occupé par le groupement CuXO_4 ($X = \text{S}$ ou Se) est identique dans $\text{CuXO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et dans le composé anhydre correspondant, et qu'il en est de même pour celui occupé par $\text{Cu}(\text{OH})_2$, la molécule d'eau dans ces monohydrates emplit un espace de l'ordre de $45 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$.

La déshydratation de ces composés déforme la maille de façon notable: si cette opération est effectuée par chauffage, le réseau cristallin est alors rompu.

Si il est possible d'obtenir le composé $2 \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et par suite le dihydrate, nous n'avons pas pu mettre en évidence les séléniates correspondants. Cet hydroxysulfate cristallise dans le système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille:

$$\begin{array}{l}
 a = 1,3175 \pm 0,0003 \text{ nm} \\
 b = 1,9777 \pm 0,0004 \text{ nm} \\
 c = 0,6088 \pm 0,0002 \text{ nm} \\
 \beta = 103,5 \pm 0,3^\circ
 \end{array}$$

La préparation des sulfates et des séléniates se fait dans des conditions voisines, mais les séléniates sont obtenus à des températures plus basses: ainsi l'hydrolyse du sulfate ne peut être réalisée que vers 105°C et vers 80°C pour le séléniate [1].

La transformation rapide et facile du $\text{CuSeO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ permet de comprendre les difficultés d'obtention du premier composé.

Les produits de type $\text{CuXO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ sont les plus stables de chaque série: ils ne subissent aucune modification à l'air ou dans l'eau, et ne se transforment que difficilement en $2 \text{CuXO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

La dégradation thermique montre qu'en régime dynamique [1,2], le départ des hydroxyles est terminé vers 450°C pour les séléniates et vers 480°C pour les sulfates. Les séléniates étudiés dans ce mémoire terminent leur décomposition en CuO près de 50°C plus bas que ceux cités précédemment [1,2]: ceci est probablement dû au fait que l'oxysélénite cristallise mal ici dans un excès de CuO.

La détermination du système cristallin et des paramètres de réseau montre que tous les composés homologues correspondants [1,2] sont isotypes.

Nous avons pu remarquer que contrairement à ce qui est observé dans $\text{CuXO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la perte des quatre molécules d'eau dans les composés $2 \text{CuXO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ modifie peu la structure des mailles: en moyenne le volume occupé par molécule d'eau est de l'ordre de $20 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ dans les $2 \text{CuXO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et dans les $\text{CuXO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Gobert, G. Lachenal et J.R. Vignalou, *Thermochim. Acta*, 54 (1982) 47.
- 2 G. Lachenal et J.R. Vignalou, *Thermochim. Acta*, 64 (1983) 207.
- 3 E.L. Rozinova et V.I.G. Muratov, *Zap. Vses. Mineral. Ova.*, 102 (1973) 217.
- 4 C. Vandael et M. Vanthournhout, *Journée de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, 1976, Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique.
- 5 G. Lachenal et J. Gauthier, *C.R. Acad. Sci.*, 268 (1969) 2095.
- 6 G. Lachenal, Thèse, Lyon, 1971.
- 7 H. Bode et H.D. Stemmer, *Z. Anal. Chem.*, 155 (1957) 96.
- 8 P. Pannetier, J.M. Bregault, G. Djega-Mariadassou et M. Grandon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 2616.
- 9 A. Novak, 1er Congrès Européen de Cristallographie, Bordeaux, France, 1973.
- 10 S. Jaulmes, *Rev. Chim. Minér.*, 2 (1965) 147.
- 11 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 2ième edn., 1970.
- 12 S. Caillère et Th. Pobeguïn, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, (1962) 48.
- 13 A.S.T.M. 20-364.
- 14 A.S.T.M. 3-0282.
- 15 P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 13 (1958) 107.