

ETUDE DE LA COORDINATION DU CUIVRE DIVALENT
PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIE R P E
PAR DAOUD ABDELAZIZ, FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES-SFAX

DAOUD Abdelaziz

RESUME

Le travail que nous présentons concerne des complexes de cuivre (II) de formule générale R_2CuX_4 dans lesquels R est un radical ammonium substitué et X un halogène (Cl, Br). Ces composés sont dotés de diverses propriétés physico-chimiques dont les études peuvent être abordées par des voies expérimentales très différentes.

Ici, nous exposons deux techniques expérimentales complémentaires pouvant identifier la coordination du métal.

Introduction :

Parmi les différents types d'environnement que les études cristallographiques et physicochimiques ont permis d'attribuer à l'ion Cu^{++} , l'environnement plan-carré semble avoir été considéré comme la limite d'un environnement octaédrique, de symétrie pseudoquadratique, déformé par effet Jhan-Teller. Ces octaédres forment généralement des feuilletts (fig. 1) et la structure est du type pérowskite. Dans les exemples de complexes halogénés de cuivre (tab. I) l'environnement octaédrique déformé de symétrie D_{4h} est décrit de la façon suivante : aux quatre atomes de chlore

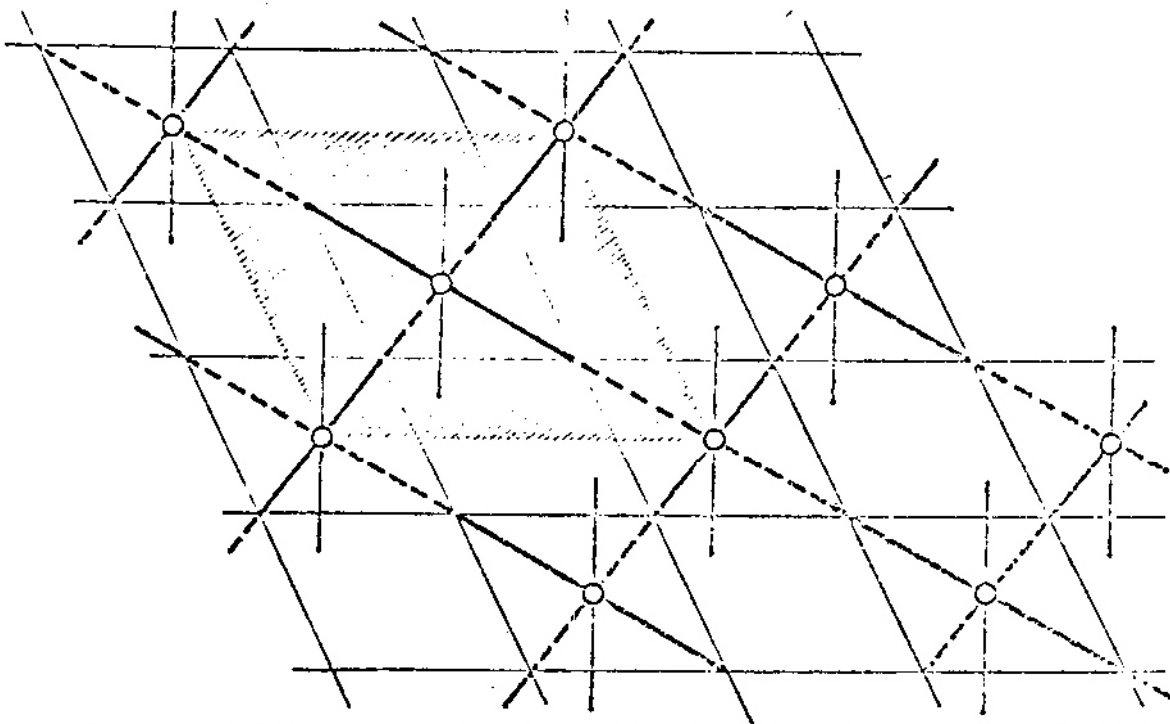


Fig. 1 - Schéma de la structure d'un feuillet bidimensionnel infini d'octaèdres MX₆ de type perovskite (la partie ombrée représente la face d'une maille dans le plan d'un feuillet).

TABLEAU I

DISTANCE Cu-Cl...Cu DANS DES COMPOSES DU CUIVRE
A ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE DEFORME

	Liaisons courtes Cu-Cl (Å)	Liaisons longues _o Cu...Cl (Å)	Distance Cu-Cu (Å)
CuCl_2	2,30	2,95	5,25
CsCuCl_3	2,30	2,65	4,95
$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2,31	2,98	5,29
$\text{K}_2\text{CuCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	2,32	2,95	5,27
$\text{CuCl}_2, 2\text{pyridine}$	2,28	3,05	5,33
$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$	2,30	3,02	5,32
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	2,28	2,98	5,26
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	2,29	3,04	5,33

coplanaires, équidistants du cuivre, viennent en effet s'ajouter, sur l'axe quaternaire du motif, deux atomes de chlore appartenant à des motifs voisins et plus éloignés que les précédents du cation central Cu^{2+} . Les feuillets sont parallèles et séparés par le reste de la molécule constituant le complexe.

Ce type de structure en feuillet permet d'interpréter simplement plusieurs observations. Les plans de clivage comme les plans préférentiels de croissance cristalline sont parallèles aux feuillets. Le paramètre de la maille, correspondant à la direction perpendiculaire aux feuillets, représente le double de la distance entre deux feuillets successifs (fig. 2) et dépend de la longueur du radical ammonium substitué. A noter que les composés possédant une semblable structure en feuillets sont actuellement fort recherchés pour des études magnétiques, surtout s'ils peuvent être obtenus en cristaux assez gros et de bonne qualité.

Etude de l'environnement métallique par spectroscopie électronique et spectroscopie R. P. E.

Lorsque l'ion métallique central est un ion de transition, le type de coordination peut être déterminé par spectroscopie électronique (d'absorption) et par spectroscopie R. P. E.

- Spectroscopie électronique (d'absorption)

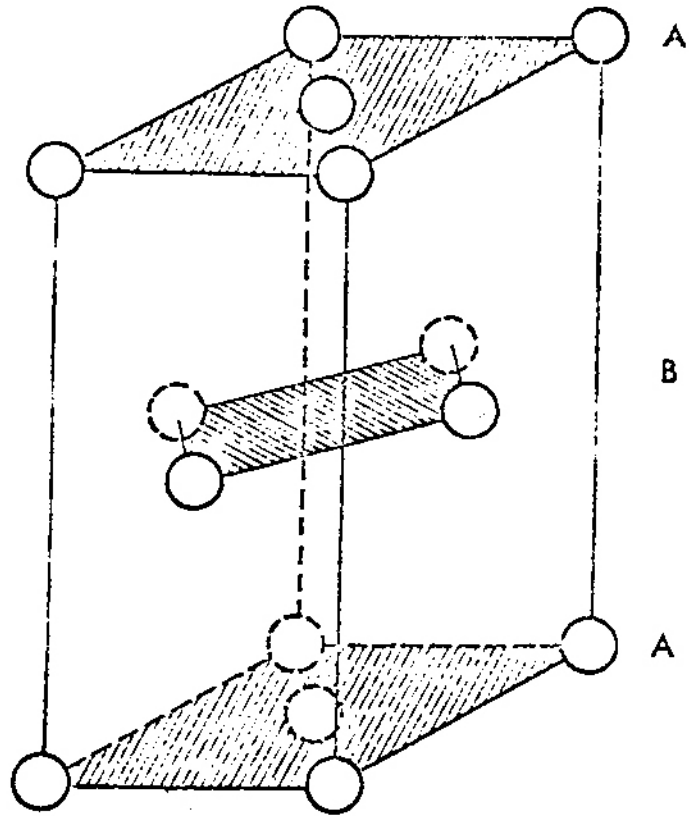


Fig. 2. - Succession des feuillets dans la maille orthorhombique $\bigcirc M^{++}$

Les spectres de réflectance de poudre ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman équipé des accessoires de réflectance, en utilisant la magnésie comme étalon.

Les courbes d'absorption présentent toutes une même allure pour les complexes chlorés (fig. 3) mais les maxima s'aplatissent et deviennent de moins en moins nets au fur et à mesure que s'allonge la chaîne substituée. Une attribution des bandes d'absorption aux transitions électroniques de l'ion complexe plan-carré $\{CuCl_4^{2-}\}$ a été proposée à partir du diagramme approché des orbitales moléculaires attribuées à ce motif (1).

Expérimentalement, les bandes correspondant aux transitions d - d sont larges et leurs maxima qui restent situés à la température ambiante au voisinage de $12.800cm^{-1}$, correspondent à la transition $(d_{yz}, d_{yz}) \rightarrow d_{x^2 - y^2}$. Ces bandes présentent une dissymétrie qui indique l'existence d'un épaulement que l'on peut estimer situé vers $10.500cm^{-1}$ et qui est dû à la transition $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2 - y^2}$. L'absence d'une troisième bande nette dans ce domaine semblerait indiquer qu'il n'y a pas dégénérescence du triplet T, mais ces très larges bandes de transition d - d doivent probablement être considérées comme des enveloppes que la morphologie et la structure cristalline des composés ne semblent pas permettre de résoudre (fig. 3).

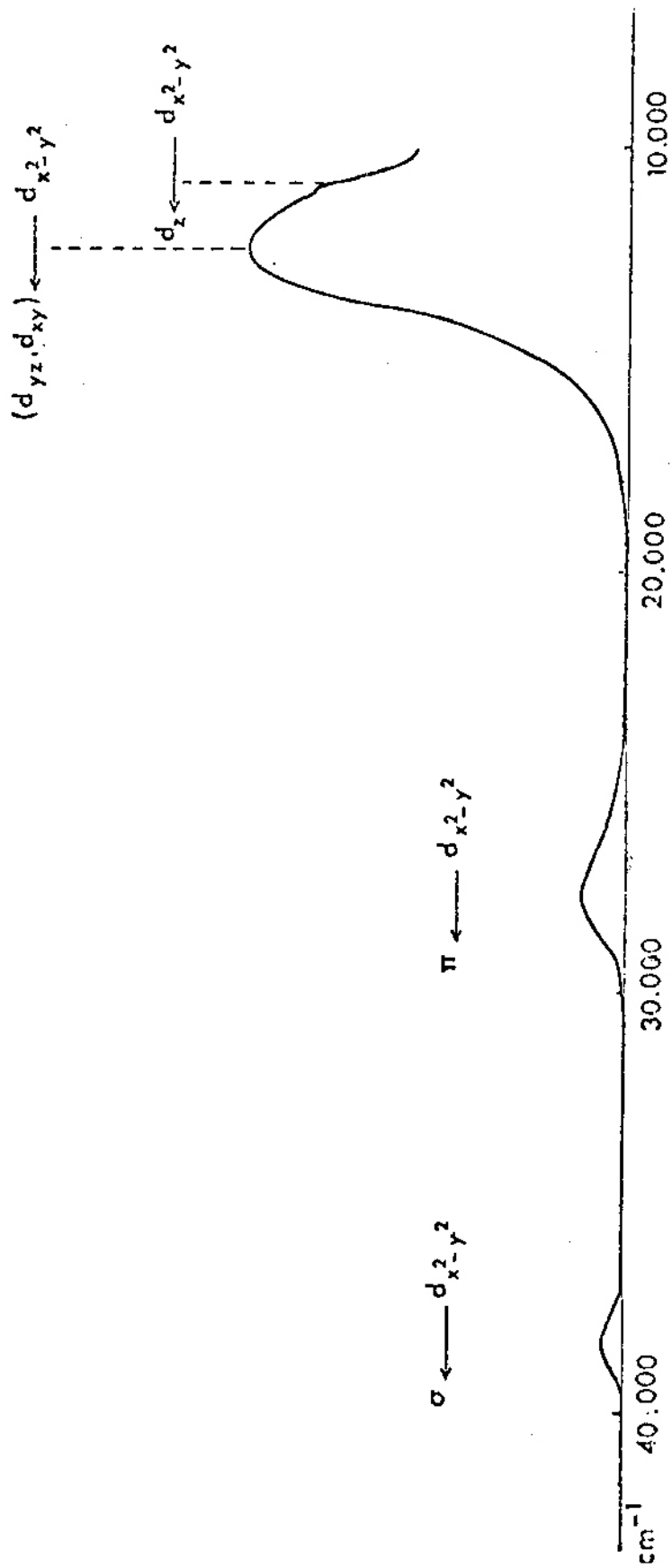


Fig. 3

Les transferts de charge entre le coordinat et le cation métallique entraînent, dans le cas des complexes chlorés, l'apparition de bandes d'absorption de faible intensité ; la détermination de leur maxima est peu précise. Les transitions $\sigma \rightarrow d_{x^2 - y^2}$ restent proches de 38.000 cm^{-1} tandis que les bandes à 28.000 cm^{-1} sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow d_{x^2 - y^2}$ (tab. II).

L'environnement plan-carré du cuivre se caractérise par des bandes de transition d - d situées vers 12.700 cm^{-1} ; dans un environnement tétraédrique, rencontrées dans des composés de formules chimiques semblables $M_2^1\text{CuCl}_4$, avec $M^1 = \text{Cs}^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ et $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, les transitions d - d se trouvent entre 6.000 cm^{-1} et 9.000 cm^{-1} . Ces valeurs sont suffisamment différentes pour déterminer sans ambiguïté le type de l'environnement de l'ion métallique. Par contre, dans le passage d'un environnement plan-carré à un environnement tétraédrique, les positions des bandes de transfert de charge subissent un léger glissement qui n'apparaît pas très caractéristique.

Par abaissement de la température jusqu'à celle de l'azote liquide, les complexes chlorés du cuivre présentent une transition de phase qui se manifeste par un changement de couleur, du jaune d'or au vert pâle (effet thermochrome) elle se traduit dans la structure par une modification de l'environnement de l'ion Cu^{2+} avec abaissement de la symétrie de D_{4h} en C_{4v} ; l'environnement plan-carré, toutefois,

TABIEAU II
SPECTRES D'ABSORPTION (cm^{-1}) DES IONS COMPLEXES PLAN-CARRE CuCl_4^{2-}

	Transitions électroniques d - d		Transfert de charge	
	$(d_{xz}, d_{yz}) + d_{x^2-y^2}$ $d_{xy} + d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2} + d_{x^2-y^2}$	$\sigma + d_{x^2-y^2}$	$\pi + d_{x^2-y^2}$
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.700	Epaulement	38.000	28.500
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.700	(env. 10.500)	38.500	28.000
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.800	"	38.000	28.000
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.700	"	37.500	28.000
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	13.000	"	"	28.000
$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.700	"	37.000	28.000
$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.700	"	36.500	28.000
$(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.900	"	37.000	26.000
$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.800	"	38.000	27.000
$(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.700	"	"	27.500
$(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.800	"	"	"
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.800	"	38.000	27.500
$(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.900	"	"	28.000
$(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	12.800	"	"	26.000
en H_2CuCl_4	12.600	(env. 11.700)	"	28.300
$(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{ClCuCl}_4$	12.800	(env. 11.000)	36.000	26.000
ou H_2CuCl_4	12.650	(env. 11.600)	35.000	25.000

ne se trouve que très légèrement affecté par ce changement de symétrie, car les atomes de chlore axiaux, aussi bien dans l'octaèdre quadratique D_{4h} , que dans la pyramide à base carrée C_{4v} , sont trop éloignés de l'ion métallique ($Cu...Cl \approx 3 \text{ \AA}$) pour exercer sur lui une influence importante (1)(2). Sur les spectres électroniques, un abaissement de température, qui permet une meilleure individualisation de l'épaulement attribué à la transition $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, paraît provoquer un élargissement des bandes d'absorption accompagné d'un léger glissement des positions de leur maximum affectant plus, semble-t-il, les bandes de transfert de charge que les transitions $d-d$ elles-mêmes.

- Spectroscopie R. P. E.

La forme du signal R. P. E. permet de préciser le type de symétrie du motif entourant le cation paramagnétique, car l'expression du tenseur représentant le facteur spectroscopique g est liée à cette symétrie (3). Avec un motif de symétrie élevée O , g est isotrope et le signal est symétrique ; un motif possédant un axe principal de symétrie provoque un signal présentant un extrémum secondaire sur l'une de ses branches ; avec un motif de symétrie orthorhombique, on observe l'apparition d'un extrémum secondaire sur chaque branche (4)(5).

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Microspin type E S R 3 bande X, avec un champ directeur modulé à 100 Kc/S. L'étalonnage est fait par rapport au D P P H ($g = 2,0036$).

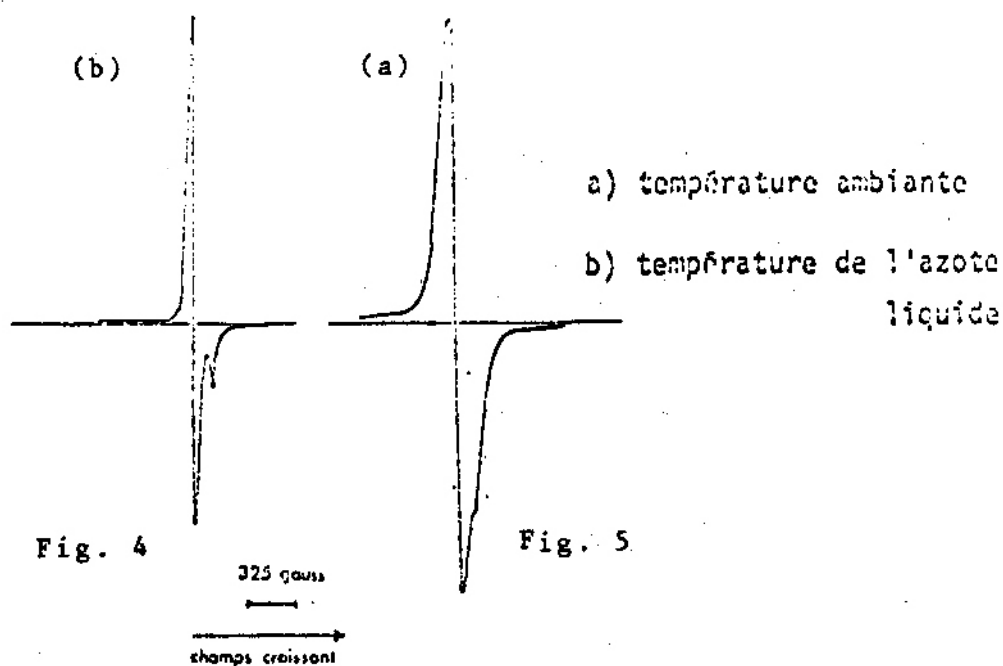


TABLEAU VI

PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES
 DES IONS COMPLEXES PLANS-CARRE CuBr_4^{2-}
 (échantillons en poudre)

	g_0
$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$	2,09
$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{CuBr}_4$	2,09 ₃
$(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{BrCuBr}_4$	2,09 ₄

Avec des échantillons pulvérulents des complexes chlorés d'ammoniums monosubstitués, les signaux obtenus à la température ambiante sont constitués par une raie qui semble pratiquement symétrique, bien qu'elle présente toujours une légère déformation située après le maximum (fig. 4).

Ces déterminations ont été refaites sur ces mêmes échantillons à la température de l'azote liquide. Un abaissement de température permet en effet d'augmenter l'intensité d'absorption, par suite de l'augmentation du rapport n_1/n_2 des populations des niveaux supérieur et inférieur de la transition envisagée. Il est alors possible d'observer une meilleure résolution du signal, à condition qu'aucun phénomène parasite ne vienne créer de perturbations : la transition thermochrome ne paraît pas affecter beaucoup l'environnement du métal, comme nous l'avons indiqué. A basse température, le signal principal se trouve accompagné d'un signal secondaire, pic unique et nettement individualisé, à l'emplacement de la déformation observée à température ambiante (fig. 5). L'ion Cu^{2+} conserve donc sa symétrie axiale dans tous les composés chlorés étudiés. En outre la position du maximum secondaire, situé après le maximum principal, dans le sens des champs croissants, est compatible avec l'élongation axiale de l'environnement.

L'analyse des spectres est faite selon la méthode de KNEUBUHL (6) ; quand le paramètre d'anisotropie δ est

grand ($\delta \geq 5$), les spectres expérimentaux et les spectres calculés s'identifient pratiquement (7) : les déterminations expérimentales de \bar{g} , g_{\parallel} et g_{\perp} , liés par la relation $\bar{g}^2 = \frac{1}{3} (g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)$, peuvent se faire à partir des points de pente nulle.

L'anisotropie se manifeste de façon plus précise sur un échantillon monocristallin, après orientation du monocristal par rapport au champ. Lorsque le champ est perpendiculaire à la face (100), la plus développée, c'est à dire aux feuillets $\{\text{CuCl}_6\}_n^{4n-}$, g prend sa valeur minimale g_m qui correspond à g_{\perp} (8)(9). Il n'est pas possible d'obtenir directement g_{\parallel} , car dans un feuillet, les groupements plan-carré sont alternés et leurs axes quaternaires, dans le plan du feuillet, sont perpendiculaires ; lorsque le champ devient parallèle aux feuillets, dans les directions (010) ou (011) par exemple, g prend sa valeur maximale g_M ; comme les éléments du tenseur g relatifs aux plans des feuillets (100) sont isotropes, on a la relation : $g_M = \frac{1}{2} (g_{\parallel} + g_{\perp})$ (8). Une étude faite sur de grosses plaquettes très bien développées a permis de préciser la variation de g en fonction de l'orientation dans le champ magnétique. Le cristal est monté de manière à tourner autour d'un axe qui est perpendiculaire à la direction du champ et parallèle à une direction (011) du cristal (fig. 6). La rotation du cristal est repérée par l'angle θ que fait la direction fixe du champ avec la normale à la face (100) du cristal. La courbe de variation de g , $g = f(\theta)$, de pé-

TABEAU III

VARIATION DU FACTEUR SPECTROSCOPIQUE $g = f(\theta)$ MESUREE
SUR DES MONOCRISTAUX DE $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$

θ	$\pm 90^\circ$	$\pm 60^\circ$	$\pm 45^\circ$	$\pm 30^\circ$	0°
g	2,0428	2,0722	2,1011	2,1294	2,1579

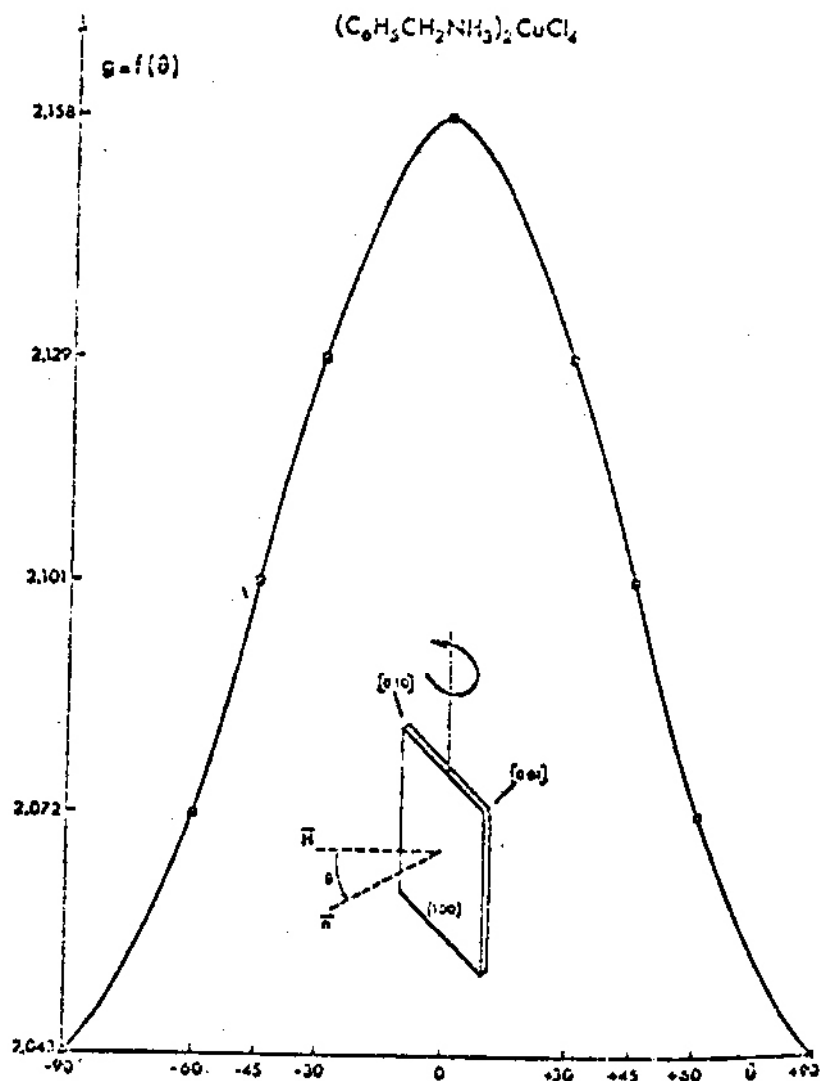


Fig. 6

riode égale à π , est parfaitement symétrique autour de l'axe $\theta=0$; elle permet, dans le cas de $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ de déterminer les deux valeurs $g_{\parallel} = 2,27_1$ et $g_{\perp} = 2,04_3$ (fig. 6).

Les valeurs déterminées sur poudre et sur monocristaux ont des précisions comparables. Pour l'ensemble des complexes chlorés étudiés, nous avons obtenu les valeurs moyennes suivantes :

$$g_{\parallel} = 2,25_0 \quad g_{\perp} = 2,04_5$$

qui sont de même ordre de grandeur que dans le cas où l'orbitale $d_{x^2 - y^2}$ est déstabilisée (tab. III).

Pour les complexes chlorés d'alkyldiammonium et de bis (ammonioéthyl) ammonium, les résultats expérimentaux sont parfaitement comparables, ce qui est bien en accord avec la conservation d'un environnement plan-carré.

La mauvaise qualité des matériaux n'a pas permis de connaître ces grandeurs à partir d'une étude R P E des complexes tétrabromés sur monocristaux. Cependant, des déterminations sur plaquettes monocristallines de composés mixtes dichlorodibromés $(RNH_3)_2CuCl_2Br_2$, comparées à celles observées sur monocristaux du complexe tétrachloré correspondant paraissent ouvrir une voie d'approche. Comme exemple, nous allons examiner le cas de $(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuCl_4$ et de $(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuCl_2Br_2$.

Les résultats expérimentaux montrent que la valeur de $g_m = 2,04_7$ n'est pas perturbée par la substitution de deux atomes de chlore par deux atomes de brome, tandis que la valeur de $g_M = 2,140$ du composé mixte est inférieure à la valeur $g_M = 2,159$ du complexe tétrachloré, (tab. IV).

L'étude de la substitution du chlore par le brome dans les sels $Rb_2CuCl_{4-x}Br_x$ ($x = 0,1 ; 1$) où l'ion cuivrique a même coordination, conduit à une même évolution des valeurs de g (10).

Si l'on admet que la valeur de g_M du dérivé mixte est égale à la moyenne des valeurs de g_M des deux complexes tétrachlorés et tétrabromés, on en déduit, pour ce dernier composé, une valeur de $g_M = 2,12_5$ proche de celle indiquée précédemment. Le même calcul devrait donc permettre d'atteindre la valeur de g de $(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuBr_4$, $g_{||} = 2,19_8$, puisqu'au cours de la substitution du chlore par le brome la valeur de $g_m = g_{\perp} = 2,04_7$ reste sensiblement constante.

Cette détermination indirecte fournit des données très voisines des valeurs expérimentales reportées plus haut. La justification d'un tel calcul peut paraître bien fragile et la concordance des résultats, fortuites ; pourtant, ne se trouveraient-elles pas provenir d'une réalité structurale ? Les résultats d'une étude structurale par diffraction neutronique et d'une étude de spectroscopie R P E des sels Rb_2CuCl_4 et $Rb_2CuCl_2Br_2$ paraissent grossiè-

TABLEAU IV

VARIATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES
 EN FONCTION DE LA SUBSTITUTION Cl-Br
 (échantillons monocristallins)

	ϵ_M	$\epsilon_m = \epsilon_{\perp}$	ϵ_{\parallel}
$(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuCl_4$	2,159 ₂	2,04 ₇	2,271 ₄
$(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuCl_2Br_2$	2,140 ₈	2,04 ₇	2,234 ₆
$(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuBr_4$	2,122 ₄	2,04 ₇	2,197 ₈

rement transposables et fournir l'esquisse d'une interprétation ; ces sels possèdent la structure de K_2NiF_4 , qui se caractérise par une succession d'octaèdres formant des feuillets parallèles ayant, comme nous l'avons déjà signalé, même structure que dans les composés $(RNH_3)_2CuCl_4$ étudiés. La substitution de deux ions Cl^- par deux ions Br^- n'introduit pas une distribution aléatoire des halogénures dans la maille ; ceux-ci adoptent au contraire une répartition ordonnée : autour de l'ion Cu^{2+} , le complexe octaédrique prend une configuration trans ; les atomes de chlore se placent en position pontale sur le feuillet, tandis que les atomes de brome se répartissent de part et d'autre de celui-ci en position axiale (10).

Il n'est apparu jusqu'ici aucune indication sur le type de répartition des ions Cl^- et Br^- dans les composés mixtes $(RNH_3)_2CuCl_2Br_2$; mais par analogie une disposition octaédrique semblable, compatible avec la symétrie de site, peut être retenue ; elle permet en particulier de rendre compte des résultats précédents de spectroscopie R P E.

D'autre part, la diminution importante de g_M et $g_{||}$ en passant des complexes chlorés aux complexes bromés traduit, pour ceux-ci, l'existence d'une anisotropie beaucoup moins marquée ; pour ces derniers, un abaissement de température, en bande X, ne provoque pas une meilleure résolution du signal de poudre, qui demeure toujours large.

Les résultats précédents permettent de calculer la constante de couplage spin-orbite λ . L'hamiltonien de spin du champ cristallin, pour un ion plan-carré de spin 1/2, conduit aux relations

$$g_{\parallel} = 2,0023 \left(1 - \frac{4\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{z^2}} \right)$$

$$g_{\perp} = 2,0023 \left(1 - \frac{\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{xy}} \right)$$

Pour les séries de sels d'ammoniums monosubstitués $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$ $1 \leq n \leq 15$ et $(C_6H_5(CH_2)_mNH_3)_2CuCl_4$ $1 \leq m \leq 4$, nous obtenons la valeur moyenne $\lambda = -300 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$; les complexes chlorés de mono (alkyldiammonium) se caractérisent par une valeur $\lambda = -275 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ et $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$ par $\lambda = -290 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats sont de même ordre de grandeur que ceux déterminés antérieurement pour ce type d'arrangement autour de l'ion Cu^{2+} (tab. V). La détermination de la constante de couplage spin-orbite de l'ion libre Cu^{2+} conduit à $\lambda_0 = -828 \text{ cm}^{-1}$. La grande diminution de la valeur de cette constante de couplage, lorsque le cuivre est engagé dans les complexes plan-carré chlorés envisagés, traduit une délocalisation importante de l'électron célibataire vers le coordinaat et donne à la liaison un caractère covalent marqué.

Pour les mêmes complexes bromés pulvérulents, nous

TABLEAU V

PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES
DES IONS COMPLEXES PLAN-CARRE $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Composés étudiés	ϵ_0	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	$\lambda \text{ cm}^{-1}$
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$		2,23 ₅	2,04 ₆	- 305
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$				
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$		2,27 ₄	2,05 ₄	- 400
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$				
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$		2,28 ₀	2,05 ₄	- 340
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$				
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$		2,27	2,05	- 400
$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4 \quad 1 \leq n \leq 6$		2,27	2,05	
$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4 \quad 1 \leq n \leq 15$				
$(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4 \quad 1 \leq m \leq 4$	2,148	2,24 ₀	2,04 ₅	-300±20
en H_2CuCl_4	2,13 ₉	2,17 ₃	2,04 ₇	-275±25
bu H_2CuCl_4	2,14 ₃	2,16 ₅	2,04 ₃	
$(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{ClCuCl}_4$	2,13 ₆	2,22 ₅	2,04 ₈	-290±25

n'avons pu mettre en évidence l'existence d'un maximum secondaire : les signaux obtenus aussi bien à la température ambiante qu'à la température de l'azote liquide, paraissent toujours symétriques ; pour tous ces composés, nous n'avons donc pu repérer que la valeur moyenne de g , qui reste voisine, dans tous les cas étudiés, de 2,09 (tab. VI). Les valeurs $g_{\perp} = 2,04$ et $g_{\parallel} = 2,196$, déterminées pour des composés à coordination différente, conduisent à une valeur de $g_M = 2,12$ (11).

CONCLUSION

L'environnement plan-carré du cuivre (II) a pu être identifié à l'aide de méthodes spectroscopiques (électronique et R. P. E.). Mais il convient de rappeler que ces déterminations n'ont été faites qu'à la température ambiante, ce qui limite souvent leur portée et leur interprétation. La plupart de ces composés présentent en effet de nombreuses transitions de phases, parmi lesquelles certains correspondent à des transitions ordre-désordre du cation ammonium.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. D. WILLETT, O. L. LILES Jr et C. MICHELSON, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 1885.
- (2) D. N. ANDERSON, Thèse, Washington State University 1971, University Microfilms, Ann. Arbor, Michigan, n° 71-18.558.
- (3) D. S'. SCHONLAND, *Proc. Phys. Soc. (Londres)* 1959, 73, 788.
- (4) I. URSU, *La résonance paramagnétique électronique*, Dunod, Paris, 1968.
- (5) M. CHE, J. VENDRINE et C. NACCACHE, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 1969, 66, 579.
- (6) F. K. KNEUBUHL, *J. Chem. Phys.* 1960, 33, 1074.
- (7) Y. A. LEBEDEV, *Zhur. Strukt. Khimii*, 1963, 4, 19.
- (8) C. FURLANI, A. SGAMELLOTTI, F. MAGRINI et D. CORDISCHI, *J. Mol. Sept.* 1967, 24, 270.
- (9) C. FURLANI, E. CERVONE, M. CALZONA et B. BALDANZA, *Theoret. Chim. Acta*, 1967, 7, 375.
- (10) H. T. WITTEVEEN, Thèse, Leyde, 1973.
- (11) H. SUZUKI et T. WATANABE, *Phys. Letters* 1967, 26 A, 103