

son between the theoretical curve and the experimental results obtained by (13) is shown in Fig. 2. The agreement between theory and practice is satisfactory. In particular, in spite of the presence of a heavy atom (Cl), no serious deviation from the theory can be noted in structure (b). Furthermore, it is interesting to note that, owing to the presence of the factor $1/2N$ in the $\langle E_3 E_4 | E_1, E_2 \rangle$ expression, a high percentage of quartets present A values crowded round the zero

$$[A = (2\sigma_3^{-2}\sigma_2^3)^{-1} E_3 E_4 (2E_1^2 E_2^2 - E_1^2 - E_2^2)].$$

This behaviour is, therefore, enhanced in structure (c) in comparison with the structures (a) and (b).

Conclusions

In this paper, as in the Harker-Kasper inequalities (3) and (4) and in the Woolfson relation (15), no use is made of the signs $S(E_{2h})$ and $S(E_{2k})$. E_{2h} and E_{2k} , nevertheless, are strongly correlated, as is well known, with the sign of the product $E_{h-k} E_{h+k}$. Consequently, from a general point of view, the probability density $P(E_h, E_k, E_{h-k}, E_{h+k})$ worked out in this paper can be

considered as a useful marginal probability function of the more exhaustive density function $P(E_h, E_k, E_{h-k}, E_{h+k}, E_{2h}, E_{2k})$. This aspect of the problem will be considered in a further paper.

The author wishes to thank Dr A. Digennaro for many stimulating discussions.

References

- COCHRAN, W. & WOOLFSON, M. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 1-12.
 CRAMER, H. (1951). *Mathematical Methods of Statistics*. Princeton Univ. Press.
 GIACOVAZZO, C., MENCHETTI, S. & SCORDARI, F. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 26-31.
 GILLIS, J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 616.
 KALYANI, V. & VIJAYAN, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 252-260.
 KLUG, A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 515-543.
 SCHENK, H. & DE JONG, J. G. H. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 31-34.
 SINGH, C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 767-774.
 WOOLFSON, M. M. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 635-638.
 WOOLFSON, M. M. (1961). *Direct Methods in Crystallography*. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1974). **A30**, 484

Relation entre la Symétrie des Groupements CuCl_4^{2-} Tétraédriques et les Propriétés Physiques des Cupritétrachlorures. I. Moment Magnétique Moyen

PAR J. LAMOTTE-BRASSEUR ET G. VAN DEN BOSSCHE

Laboratoire de Cristallographie et de Physique de l'Etat solide, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 3 janvier 1974, accepté le 11 février 1974)

For some crystals, the structures of which have already been determined, the flattening, D , of the CuCl_4^{2-} tetrahedra has been estimated. The paramagnetic susceptibilities of many tetrachlorocuprates have been measured by the Faraday method. The mean magnetic moment decreases linearly as D increases, if D is greater than 0.2. From the known mean magnetic moment, it is therefore possible to estimate the D value of the CuCl_4^{2-} tetrahedron.

Introduction

L'étude systématique de la symétrie d'un grand nombre de groupements CuCl_4^{2-} tétraédriques nous a montré que leur degré de déformation peut varier très fort avec le cation coordonné. Nous traiterons ici de la relation entre cette symétrie et les moments magnétiques moyens des cristaux envisagés.

Dans le premier stade, nous estimerons les déformations pour les composés dont la structure a été déterminée. Ensuite, nous donnerons les résultats des mesures des moments magnétiques moyens de ces composés. Enfin, nous déterminerons la loi de variation du moment magnétique avec la déformation du tétraèdre et nous l'utiliserons pour prévoir la symétrie

des groupements CuCl_4^{2-} dans les cristaux dont la structure n'est pas encore connue.

Estimation de la déformation des tétraèdres

Helmholz & Kruh (1952) ont montré que, dans Cs_2CuCl_4 , l'ion CuCl_4^{2-} n'est pas un tétraèdre régulier [Fig. 1(a)] mais qu'il est aplati suivant l'un de ses axes de rotation-inversion [Fig. 1(b)].

Pour caractériser cet aplatissement, nous avons choisi comme paramètre la grandeur D définie comme suit:

$$D = \frac{L_3 - L_1}{(L_1 + L_2 + L_3)^{1/3}},$$

où L_1 , L_2 et L_3 sont les distances entre deux arêtes opposées, telles que $L_1 < L_2 < L_3$. Le Tableau 1 rassemble les valeurs de D calculées pour les cupritétrachlorures tétraédriques de structure connue.

Mesure des susceptibilités paramagnétiques moyennes

(a) Préparation des cristaux

Tous les cristaux ont été préparés en mélangeant, en solution aqueuse, les proportions stoechiométriques de chlorure organique et de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les cristaux obtenus, séchés et broyés, présentent tous une couleur jaune-orange.

(b) Méthode expérimentale

Les mesures de susceptibilités paramagnétiques moyennes sont exécutées suivant la méthode classique de Faraday. Les composants essentielles de l'appareillage sont une microbalance électronique de type

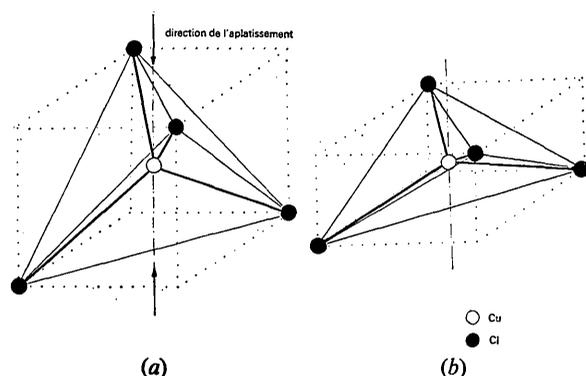


Fig. 1. Déformation du tétraèdre par aplatissement suivant l'un de ses axes de rotation-inversion. (a) Tétraèdre régulier. (b) Tétraèdre aplati.

Tableau 1. Valeurs de D pour les tétraèdres Cl_4Cu^- dans les cristaux de structure connue

| Symbole | Substance Formule | D | Référence |
|-----------------|---|-------|---|
| Et ₄ | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ | 0,205 | Lamotte-Brasseur (1973) |
| Cs | Cs_2CuCl_4 | 0,275 | Helmoltz & Kruh (1952) |
| Me ₄ | $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ | 0,355 | Morosin & Lingafelter (1961) |
| TMBA | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CuCl}_4$ | 0,394 | Bonamico <i>et al.</i> (1967) |
| Et ₃ | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$ | 0,454 | Lamotte-Brasseur <i>et al.</i> (1972, 1973) |
| DMACl | $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{ClCuCl}_4$ | 0,498 | Willett & Larsen (1971) |

Tableau 2. Résultats des mesures magnétiques

| Symbole | Substance Formule | χ_M^* | χ_A^* | μ (M.B.) | Référence |
|-----------------|---|------------|------------|--------------|---------------------------|
| Nic | $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{CuCl}_4$ | 1877 | 2089 | 2,222 | Ce travail |
| TPP | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{CuCl}_4$ | 1544 | 2074 | 2,214 | — |
| Quin | $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{N})_2\text{CuCl}_4$ | 1730 | 2007 | 2,178 | — |
| Et ₄ | | 1373 | 1691 | 2,00 | — |
| Cs | | 1545 | 1676 | 1,99 | — |
| TMP | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CuCl}_4$ | 1350 | 1647 | 1,973 | — |
| Me ₄ | | 1420 | 1637 | 1,97 | Amiel (1938) |
| TMBA | | 1304 | 1625 | 1,96 | Furlani & Morpurgo (1963) |
| Et ₃ | | 1265 | 1592 | 1,94 | Amiel (1938) |
| DMACl | | 1341 | 1581 | 1,933 | Ce travail |
| Me ₃ | $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$ | 1335 | 1563 | 1,93 | Amiel (1938) |

* $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$.

Sartorius 4102 à 10^{-7} g reliée à un enregistreur et un électroaimant dont l'aimantation stabilisée est du type à noyau saturé et débite 15 A au maximum avec une stabilité de 10^{-4} A . La technique utilisée a été décrite dans une autre publication (Van den Bossche, 1971).

(c) Les mesures

Le Tableau 2 reprend les valeurs (χ_M) des susceptibilités mesurées, les valeurs (χ_A) des susceptibilités corrigées de la contribution diamagnétique des ions, et le moment magnétique moyen déduit de χ_A par la formule

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84\sqrt{\chi_A T}.$$

Les mesures sont en bon accord avec les valeurs généralement trouvées dans la littérature pour des composés analogues, et reprises dans le Tableau 2 avec la référence bibliographique.

Remarquons que la valeur de $\mu = 2,2 \text{ M.B.}$ prévue par Figgis (1958) pour un tétraèdre CuCl_4^{2-} parfaitement régulier est légèrement dépassée pour le cupritétrachlorure de nicotine.

Variation de μ avec la déformation

Le Tableau 3 rassemble les résultats des Tableaux 1 et 2 et montre que le moment magnétique moyen décroît lorsque D croît c'est-à-dire lorsque la symétrie du tétraèdre s'abaisse.

Tableau 3. Variation du moment magnétique moyen avec la déformation D

| Substance | Et ₄ | Cs | Me ₄ | TMBA | Et ₃ | DMACl |
|--------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| D | 0,205 | 0,275 | 0,355 | 0,394 | 0,454 | 0,498 |
| μ (M.B.) | 2,00 | 1,99 | 1,97 | 1,96 | 1,94 | 1,933 |

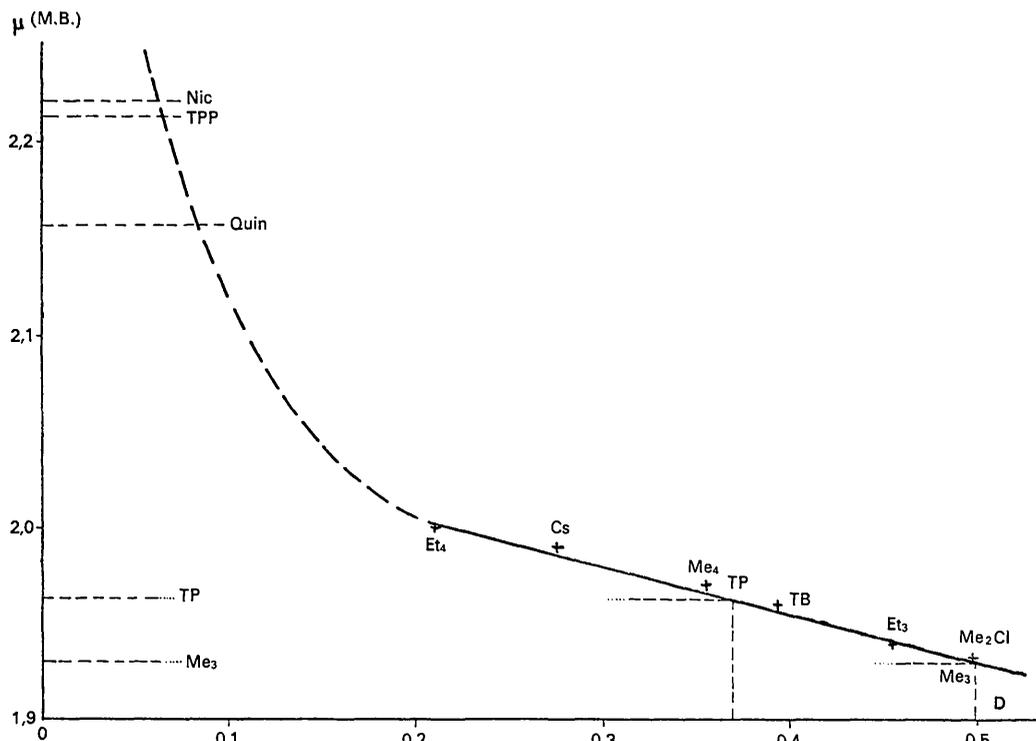


Fig. 2. Variation du moment magnétique moyen μ des cupritétrachlorures avec la déformation D des tétraèdres CuCl_4^{2-} .

La variation $\mu=f(D)$ apparaît clairement sur la Fig. 2. On remarque une décroissance linéaire lorsque les déformations sont supérieures à 0,2. La droite $\mu=f(D)$ tracée par moindres carrés à partir de ces points a pour équation

$$\mu(\text{M.B.}) = -0,246D + 2,055.$$

Inversement, à partir de cette équation, nous pouvons évaluer la déformation du tétraèdre dans le cupritétrachlorure de triméthylphénylammonium (TMP), à partir de la valeur du moment magnétique moyen. Le calcul donne $D_{\text{TMP}}=0,33$.

Dans le domaine des faibles déformations, la courbe $\mu=f(D)$ n'est plus linéaire. Cependant, d'après l'étude de certaines autres propriétés physiques (en particulier $\nu_{\text{Cu}-\text{Cl}}$ dans l'infrarouge lointain), nous pouvons prévoir que la valeur de D est inférieure à 0,1 pour le sel de tétraphénylphosphonium (TPP). La courbe prend donc l'allure indiquée en pointillés dans le domaine des faibles déformations; elle n'est pas tracée avec assez de précision pour que nous puissions en déduire des valeurs de D , mais nous pouvons cependant affirmer que l'ion CuCl_4^{2-} est tétraédrique et presque régulier dans les cupritétrachlorures de quinoïléine (QUIN), de tétraphénylphosphonium (TPP) et de nicotine (NIC). La détermination de la structure de

ces composés permettrait de confirmer ce point et de préciser la courbe de variation $\mu=f(D)$ vers le domaine des faibles déformations.

Nous tenons à remercier MM les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

- AMIEL, J. (1938). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **206**, 1113-1115.
 BONAMICO, M., DESSY, G. & VACIAGO, A. (1967). *Theor. Chim. Acta*, **7**, 367-374.
 FIGGIS, B. N. (1958). *Nature, Lond.* **182**, 1568-1570.
 FURLANI, C. & MORPURGO, G. (1963). *Theor. Chim. Acta*, **1**, 102-115.
 HELMHOLZ, L. & KRUEH, R. F. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1176-1181.
 LAMOTTE-BRASSEUR, J. (1973). Thèse de doctorat, Univ. de Liège, Belgique.
 LAMOTTE-BRASSEUR, J., DIDEBERG, O. & DUPONT, L. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 241-246.
 LAMOTTE-BRASSEUR, J., DUPONT, L. & DIDEBERG, O. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 313-315.
 MOROSIN, B. & LINGAFELTER, E. C. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 50-51.
 VAN DEN BOSSCHE, G. (1971). *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, **11-12**, 628-636.
 WILLETT, R. D. & LARSEN, M. L. (1971). *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 175-179.