



Structure cristalline, étude spectroscopique et analyse thermique du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

M. Khelifi^a, R. Zouari^a, J. Jaud^b, A. Ben Salah^{a*}

^a *Laboratoire des Sciences de Matériaux et d'Environnement,
Faculté des Sciences de Sfax, BP 802, 3038 Sfax, Tunisie*

^b *Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, CNRS, BP 4374, 31055 Toulouse Cedex, France*

(Reçu le 15 Janvier 2002, accepté le 30 Septembre 2003)

RESUME : La structure cristalline du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ déterminée à la température ambiante par diffraction des rayons X sur monocristal montre que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P4_2/mnm$ du système tétragonal. Les paramètres de maille sont : $a = b = 7,5497(2)\text{Å}$, $c = 7,9491(2)\text{Å}$, $Z = 2$. L'affinement des paramètres de maille pour 669 réflexions observées (avec $|F_o| = 4\sigma(|F_o|)$) conduit aux facteurs de reliabilité $R=0,024$ et $wR_2=0,064$. L'atome de cuivre est entouré par deux atomes Cl(1), deux atomes Cl(2) et deux atomes d'oxygène. Les distances Cu-Cl(1), Cu-Cl(2) et Cu-O formant l'environnement octaédrique de cuivre sont respectivement : $2,945(2)\text{Å}$, $2,2708(4)\text{Å}$ et $1,9587(2)\text{Å}$. Les molécules d'eau, de coordination trigonale forment deux liaisons hydrogène équivalentes O-H...Cl(1) de longueur O...Cl(1) égale à $3,130(2)\text{Å}$. Le cation minéral est entouré par quatre atomes Cl(1) et quatre atomes Cl(2) dans un environnement décrit par un cube déformé autour des cations K^+/NH_4^+ . Les analyses thermiques par DSC révèlent la présence d'une transition de phase de type ordre-désordre à la température $T=-6,7^\circ\text{C}$. Une étude par spectroscopie IR et diffusion Raman a été réalisée à la température ambiante.

Mots clés : Structure cristalline, composé mixte, sels de cuivre.

ABSTRACT: The structure of $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystal at room temperature has been determined from X-ray diffraction of the $\text{MoK}\alpha$ line ($\lambda = 0,7122 \text{Å}$). The title compound crystallises in the space group $P4_2/mnm$ and has a unit cell dimensions: $a=b=7,5497(2)\text{Å}$, $c = 7,9491(2) \text{Å}$, $Z = 2$. The refinement converged to $R = 0,024$ and $wR_2 = 0,064$ for 669 observed reflections (with $|F_o| = 4\sigma(|F_o|)$). The Cu^{2+} has a distorted octahedral coordination consisting of two Cl(1) ions at $2,945(2)\text{Å}$, two Cl(2) ions at $2,2708(4)\text{Å}$ and two H_2O molecules at $1,9587(2)\text{Å}$. Each of the water molecules is trigonally coordinated and forms two equivalent O-H...Cl(1) hydrogen bonds with an O...Cl(1) length of $3,130(2)\text{Å}$. Four Cl(1) and four Cl(2) ions form a distorted cube around the K^+/NH_4^+ ions. Thermal studies indicate the presence of phase transition at $T=-6,7^\circ\text{C}$. The Raman and IR have been undertaken at room temperature.

Keywords : Crystal structure, mixed compound, Copper salts.

INTRODUCTION

La substitution du cation monovalent dans des composés inorganiques à base de métaux divalents leur confère des propriétés physiques intéressantes. En effet, le coexistence de deux cations dans les composés $\text{K}_{2,51}(\text{NH}_4)_{1,49}\text{Hg}_3\text{Cl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{Cs}_{0,92}(\text{NH}_4)_{0,08}]_2\text{HgBr}_4$ [2] et $[\text{Rb}_{1-x}\text{M}_x]_2\text{ZnCl}_4$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) [3,4] a une grande influence sur la nature des transitions de phase, les propriétés physiques et la stabilité structurale sans apporter des changements importantes à l'édifice cristallin.

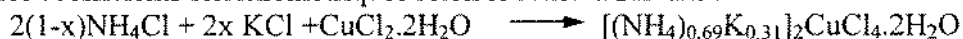
L'étude du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prouve qu'il est isomorphe aux composés $\text{A}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Ils cristallisent dans le groupe d'espace $P4_2/mnm$ du système tétragonal [5, 6, 7]. Le présent travail consiste à l'étude radiocristallographique, spectroscopique et thermique de l'effet de la substitution cationique dans le composé titre.

* correspondant



PARTIE EXPERIMENTALE

La synthèse des monocristaux de formule $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par évaporation lente d'un mélange réactionnel d'une solution acide de NH_4Cl , KCl et $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en respectant les coefficients stœchiométriques selon le schéma suivant :



Le spectre d'absorption IR a été réalisé sur une pastille de KBr à 2,5% en composé analysé, à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier. Le domaine d'analyse est compris entre 200 et 4000cm^{-1} , avec une résolution de 2cm^{-1} .

Le spectromètre Raman DILOR RTI 30 est couplé avec une source Laser Spectra-physics à base d'argon. La longueur d'onde utilisée est de 514,5 nm avec une puissance de lumière incidente de 400mW.

L'analyse par calorimétrie à flux différentiel a été réalisée à l'aide d'un calorimètre DSC Mettler TA 4000 dans le domaine de température compris entre 100K et 454K. La vitesse de chauffage et la sensibilité adaptée dans ces mesures sont respectivement de $2\text{K}/\text{mn}$ et $200\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$.

Les analyses thermiques différentielles et thermo-gravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur ATD-ATG92. Les mesures expérimentales ont été réalisées sous courant d'air, sur une masse de 32mg dans une capsule de verre avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, une capsule de référence est maintenue vide

Un cristal transparent de forme parallélépipédique de couleur bleue a été utilisé pour la mesure des intensités diffractées. Ces mesures ont été faites sur un diffractomètre Kappa-CCD utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène.

La résolution de structure a été menée en se basant sur la méthode de l'atome lourd pour localiser les atomes de cuivre et par des séries de Fourier différence pour déterminer les positions des autres atomes à l'aide des logiciels Shelx 97 utilisant la méthode de patterson [8,9]. Les réflexions telles que $|F_o| < 4\sigma|F_o|$ ont été rejetées.

RESULTATS ET DISCUSSION

La structure a été résolue dans le groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{mm}$. Le tableau I regroupe les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées et les paramètres d'affinement de la structure. Les occupations des sites mixtes des atomes K et N ont été affinées séparément, contrairement aux coordonnées et aux paramètres thermiques qui sont maintenus égaux pour ces deux atomes. La résolution de structure a été menée en première étape par affinement des positions des atomes N et des atomes K avec une occupation unitaire pour chacun des atomes. Par la suite, l'occupation totale du site cationique est assimilée à une unité. Dans la résolution de la structure, seules les positions des atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été déterminées par séries de Fourier différence. Alors que, les positions des atomes d'hydrogène des groupements ammonium ont été générées par un calcul géométrique en prenant des distances et des angles fixes. Les positions de ces atomes n'ont pas été affinées. Leurs coefficients thermiques sont maintenus isotropes et les occupations sont égales à celles des atomes d'azote auxquels ils sont liés. Les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique équivalents (isotrope pour les atomes d'hydrogène) et les paramètres d'agitation thermique sont regroupés dans les tableaux II et III. La structure du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est représentée dans la figure 1. Elle est décrite par des cations partageant les sites cationiques et des anions $[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ formant des octaèdres déformés. Les ions K^+/NH_4^+ s'intercalent entre les octaèdres isolés $[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ pour assurer la stabilité de l'édifice cristallin. La cohésion du réseau cristallin est assurée, d'une part par des liaisons à caractère ionique entre les ions chlorures et les ions potassium, d'autre part par des liaisons hydrogène entre les groupements ammonium NH_4^+ et les atomes de chlore ainsi que des liaisons hydrogène O-H...Cl avec les atomes de chlore des octaèdres voisins (tableau IV).

Le cuivre a une coordinence octaédrique déformée avec deux atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau, deux atomes de chlore Cl(1) et de deux atomes Cl(2) de longueur de liaison



Cu-Cl(2) plus courte. En effet, les longueurs des distances Cu-O, Cu-Cl(2) et Cu-Cl(1) sont respectivement égales à 1,9587(2)Å, 2,2708(4)Å et 2,945(2)Å. La longueur de liaison Cu-Cl(1) varie de 2,971(1) dans le composé $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] à 2,895(4)Å dans le composé $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6] ; Alors que sa valeur dans le composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est égale à 2,945(2)Å (tableau IV). Les variations des longueurs de liaison Cu-O et Cu-Cl(2) sont plus faibles.

Les atomes d'oxygène, situés au dessus et au dessous des atomes de cuivre suivant l'axe c, forment des liaisons hydrogène O-H...Cl(1) avec les atomes de chlore Cl(1) des octaèdres voisins. La valeur de la distance O...Cl(1) est égale à 3,130(2)Å. Elle est intermédiaire entre celles des composés limites $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] et $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6].

Le site du groupement ammonium contient à la fois les cations K^+ et NH_4^+ , distribués d'une façon aléatoire. Ces cations s'intercalent entre les octaèdres isolés $[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ pour assurer la stabilité de l'édifice cristallin. L'environnement de ce cation est formé par quatre atomes Cl(1) et quatre atomes Cl(2) décrivant un cube déformé (figure 2). Les longueurs des liaisons N-H...Cl(1) et N-H...Cl(2) sont égales, respectivement, à 3,3392(1)Å et 3,3515(1)Å. Ceci implique que chacun des atomes d'hydrogène peut être engagé, à la fois, dans les deux types de liaison hydrogène N-H...Cl(1) et N-H...Cl(2). Les longueurs des distances N...Cl relatives aux composés indiqués ci-dessus montrent que le site du groupement ammonium est plus large que celui du potassium, bien que l'agitation thermique dans le cas de ce dernier soit plus élevée.

Tableau I : Données cristallographiques, conditions d'enregistrements et paramètres d'affinement de la structure du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formule chimique	$[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	290,285
Température (K)	293
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$
Paramètre de maille(Å)	$a = 7,5497(2)$ $c = 7,9491(2)$
Volume (Å^3)	453,08
Z	2
$\rho_{\text{cal}}(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2,128
$\mu(\text{mm}^{-1})$	3,81
F(000)	287,7
Diffractomètre	Enraf Nonius Kappa CCD
Radiation $\text{MoK}\alpha$, $\lambda(\text{Å})$	0,7122
Domaine angulaire	$-13 \leq h \leq 13$ $-9 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 13$
Réflexions mesurées tel que $ F_0 = 4\sigma(F_0)$	669
R^c (%)	2,47
WR_2^d (%)	6,46
Densité maximale ($e/\text{Å}^3$)	0,80
Densité minimale ($e/\text{Å}^3$)	-1,02

$${}^c R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$${}^d \text{WR}_2 = \left[\frac{\sum \left[W \left(|F_0|^2 - |F_c|^2 \right) \right]^2}{\sum \left[W \left(|F_0|^2 \right) \right]^2} \right]^{1/2}$$


Tableau II : Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique équivalents ou isotropes (Å²).

	Occupation	x	y	z	U _{eq} (Å ²) ou U _{iso} (Å ²)*
Cu	1	0,5	0,5	0,5	0,0224(2)
Cl1	1	0,22417(4)	0,22417(4)	0,5	0,0249(2)
Cl2	1	0,71268(4)	0,28732(4)	0,5	0,0243(2)
O	1	0,5	0,5	0,7463(2)	0,0334(4)
K	0,307(3)	0	0,5	0,25	0,0325(3)
N	0,693(3)	0	0,5	0,25	0,0325(3)
HO	1	0,581(3)	0,419(3)	0,805(5)	0,073(9)
HN	0,693(3)	0,0615	0,4282	0,3132	0,05*

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tableau III : Paramètres d'agitation thermique (Å²)* du composé [(NH₄)_{0,69}K_{0,31}]₂CuCl₄.2H₂O

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	0,02594(13)	0,02594(13)	0,01533(14)	0	0	0,00815(11)
Cl1	0,02637(15)	0,02637(15)	0,02224(19)	0	0	-0,00336(15)
Cl2	0,02409(14)	0,02409(14)	0,0249(2)	0	0	0,00486(14)
O	0,0424(6)	0,0424(6)	0,0152(6)	0	0	0,0186(8)
K	0,0365(4)	0,0365(4)	0,0246(5)	0	0	0
N	0,0365(4)	0,0365(4)	0,0246(5)	0	0	0

* expression du coefficient d'agitation thermique $\left(-2\pi^2 \left[h^2 a^{*2} U_{11} + 2hka^* b^* U_{12} \right] \right)$

Tableau IV : distances (Å) et angles inter-atomiques (°) dans les composés (NH₄)₂CuCl₄.2H₂O[1], K₂CuCl₄.2H₂O[2] et [(NH₄)_{0,69}K_{0,31}]₂CuCl₄.2H₂O

	(NH ₄) ₂ CuCl ₄ .2H ₂ O[5]	[(NH ₄) _{0,69} K _{0,31}] ₂ CuCl ₄ .2H ₂ O	K ₂ CuCl ₄ .2H ₂ O [6]
Octaèdre [CuCl ₄ .2H ₂ O] ²⁻			
Cu-O	1,954(3)	1,9587(2)	1,971(6)
Cu-Cl(1)	2,971(1)	2,945(2)	2,895(4)
Cu-Cl(2)	2,271(1)	2,2808(4)	2,285(3)
O..Cu-Cl(1)	90°	90°	90°
O..Cu-Cl(2)	90°	90°	90°
Environnement du cation (cube)	X = NH ₄	X = NH ₄ /K	X = K
X..Cl(1)	3,357(1)	3,3392(1)	3,315(4)
X..Cl(2)	3,370(1)	3,3515(1)	3,325(4)
Liaison hydrogène de type O-H..Cl			
O..H	0,965(3)	0,987(2)	0,955(6)
O..Cl(1)	3,146(2)	3,130(2)	3,116(5)
H-O-H	109,0(4)	120,88(2)	109,7(7)
Liaison hydrogène de type N..H-Cl(2)			
N-H	1,011(6)	0,873(2)	
H..Cl	2,348(6)	2,174(5)	
N-H..Cl	175,1(5)	177,52(4)	

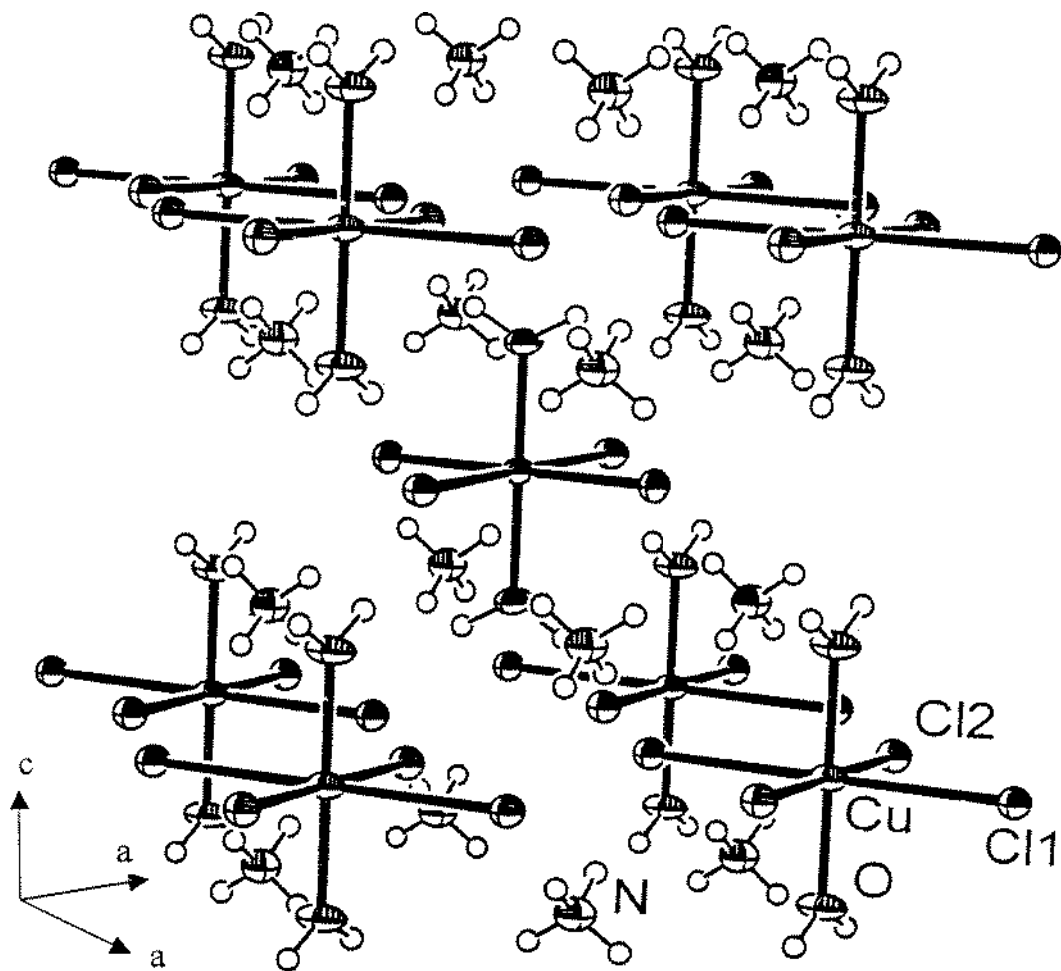


Figure 1 : Projection en perspective de la structure cristalline du composé $[(\text{NH}_4)_{0.69}\text{K}_{0.31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les atomes d'hydrogène sont représentés par des cercles.

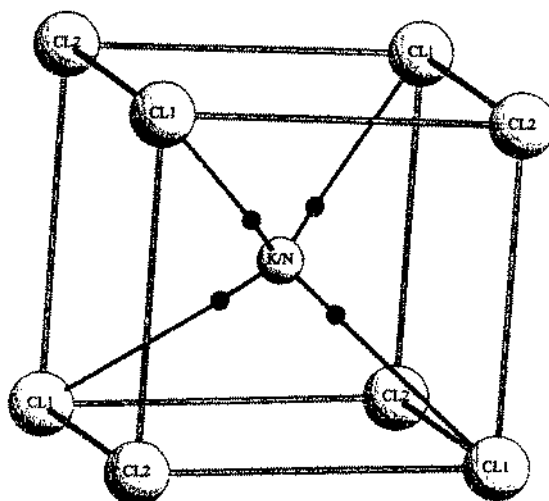


Figure 2 : Environnement du site cationique dans le composé $[(\text{NH}_4)_{0.69}\text{K}_{0.31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



En comparaison, la substitution du groupement ammonium par le potassium ne touche pas à l'arrangement structural. Mais, on note une diminution de la taille des sites cationiques due à la nature des attractions anion-cation. Dans le composé $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la cohésion du réseau est assurée d'une part par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl entre le groupement ammonium et les atomes de chlore des octaèdres $[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ et d'autre part par des liaisons hydrogène type O-H...Cl entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les octaèdres voisins. Alors que, dans le composé $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la cohésion du réseau est assurée par des liaisons à caractère ionique en plus des liaisons hydrogène de type N-H...Cl.

La coexistence des deux cations prouve l'existence des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et O-H...Cl et des liaisons à caractère ionique entre les cations K^+ et les atomes de chlore des octaèdres. La présence de ce type de liaison à côté des liaisons hydrogène confère plus de force à l'attraction anion-cation. Ce qui explique l'origine de la diminution de la taille des sites cationiques. En plus de l'influence de la substitution sur la taille du site cationique les longueurs des liaisons Cu-Cl(1) diminue légèrement suite à l'existence d'attraction à caractère ionique entre le cation K^+ et les atomes de chlore.

SPECTROSCOPIE RAMAN ET IR

Les spectres d'absorption IR et de diffusion Raman, réalisés à la température ambiante, permettent de mettre en évidence les différents modes de vibration dans le composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tableau V).

L'étude du spectre d'absorption IR, enregistré dans le domaine $200\text{--}4000\text{cm}^{-1}$, montre la présence des différents modes de vibration du groupement ammonium (figure 3), En effet, les deux pics intenses vers 1406cm^{-1} et 1595cm^{-1} sont attribués, respectivement, aux modes de vibration de déformation des groupements NH_4^+ et H_2O [2 et 12]. Les deux bandes larges vers 3158 et 3354cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations de valence $\nu\text{N-H}$ et $\nu\text{O-H}$. Les deux pics vers 244cm^{-1} et 304cm^{-1} semblent correspondre aux modes de vibration τNH_4^+ et $\nu\text{Cu-Cl}$ (figure 4).

L'attribution des bandes de vibration du cation et de l'anion $[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ dans le spectre de diffusion Raman a été réalisée par comparaison avec celles des composés $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] et $(\text{CH}_2)_n(\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n=2,3$ et 5) [13]. Un épaulement vers 72cm^{-1} peut être attribué au mode de translation du cation K^+ . Les deux modes de déformation et de libration du cation NH_4^+ apparaissent respectivement vers 122 et 125cm^{-1} . Les deux bandes vers 223 et 243cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration des liaisons Cu-Cl(1) et Cu-Cl(2); alors que le pic vers 90cm^{-1} peut être attribué au mode de libration des octaèdres $[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

Tableau V : Tentative d'attribution des bandes d'absorption IR et de diffusion Raman.

bandes Raman (cm^{-1})	bandes IR (cm^{-1})	attribution
72		Translation K^+
90		Libration d'octaèdre
122		Libration NH_4^+
125	244	
223		Cu-Cl(1) et Cu-Cl(2) stretching
243		
	304	$\nu\text{Cu-Cl}$
	558	μNH_4^+
	1406	δNH_4^+
	1595	$\delta\text{H}_2\text{O}$
	3158	νNH_4^+
	3354	$\nu\text{O-H}$

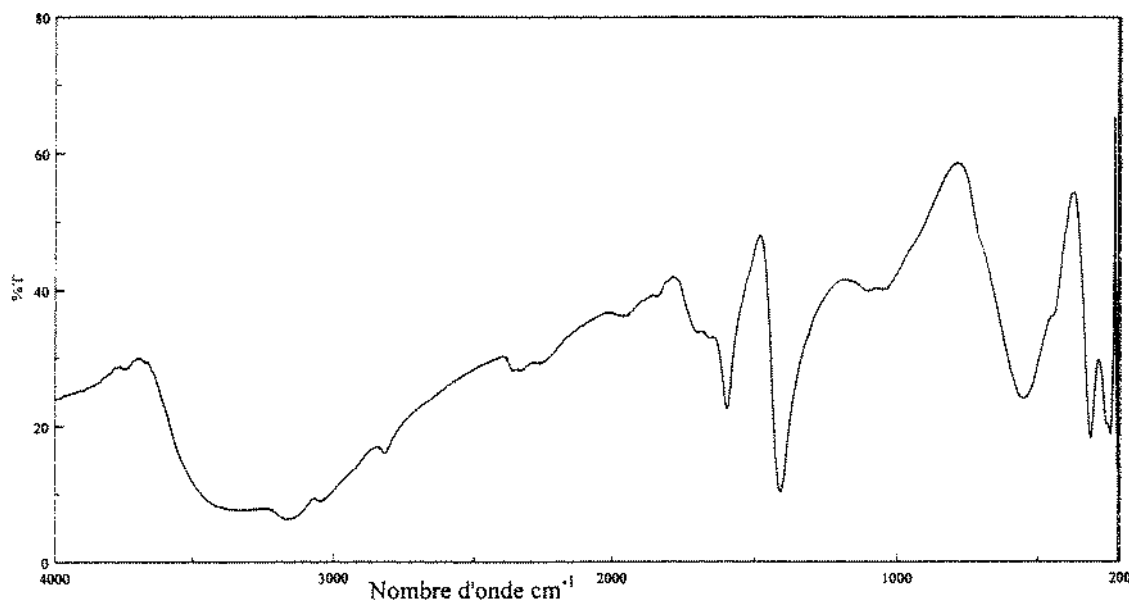


Figure 3 : Spectre IR du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la température ambiante

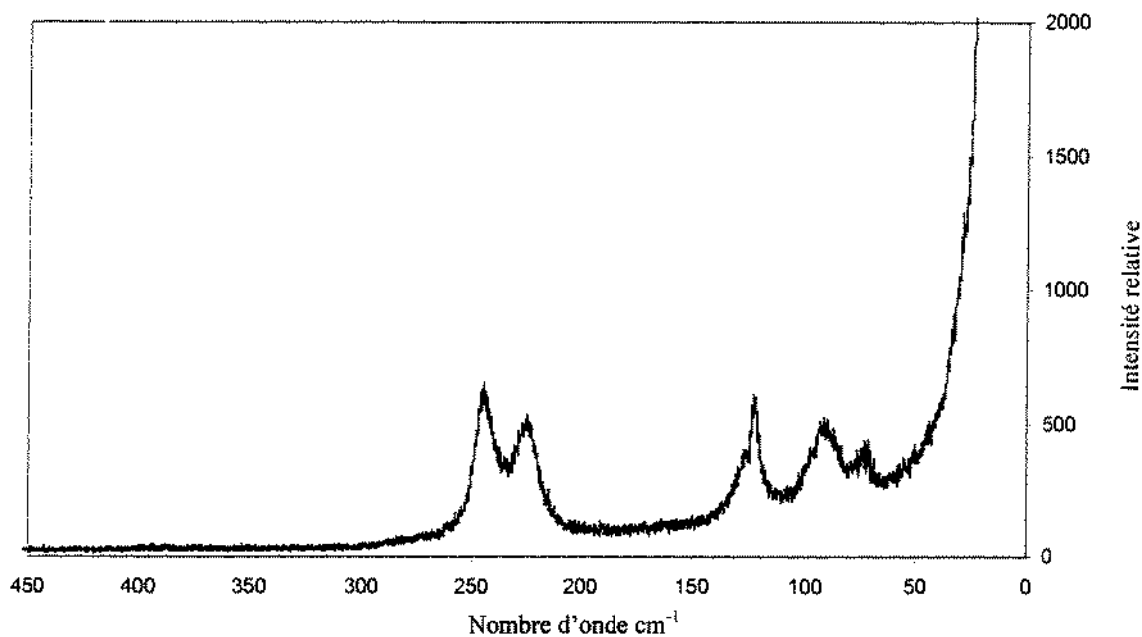


Figure 4 : Spectre de diffusion Raman du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ANALYSES THERMIQUES

La figure 5 montre les thermogrammes ATD-ATG du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, enregistrées dans le domaine de température compris entre la température ambiante et 250°C. Une perte de masse égale à 12,7% a été détectée dans le domaine de température 99-207°C, elle est accompagnée d'une succession de trois pics endothermiques vers 134,148 et 159°C indiquant une déshydratation graduelle du composé. Au-delà de cette température on remarque un amorcement de décroissance dans la courbe ATG correspondant à un début de départ des ions ammonium.

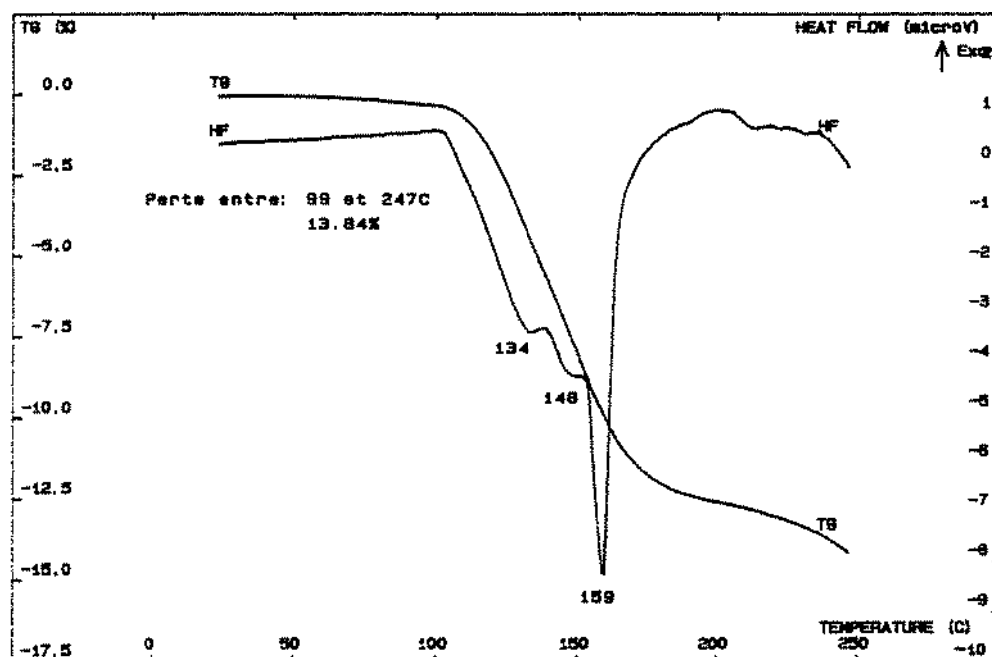


Figure 5 : Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie du composé $[(\text{NH}_4)_{0.69}\text{K}_{0.31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

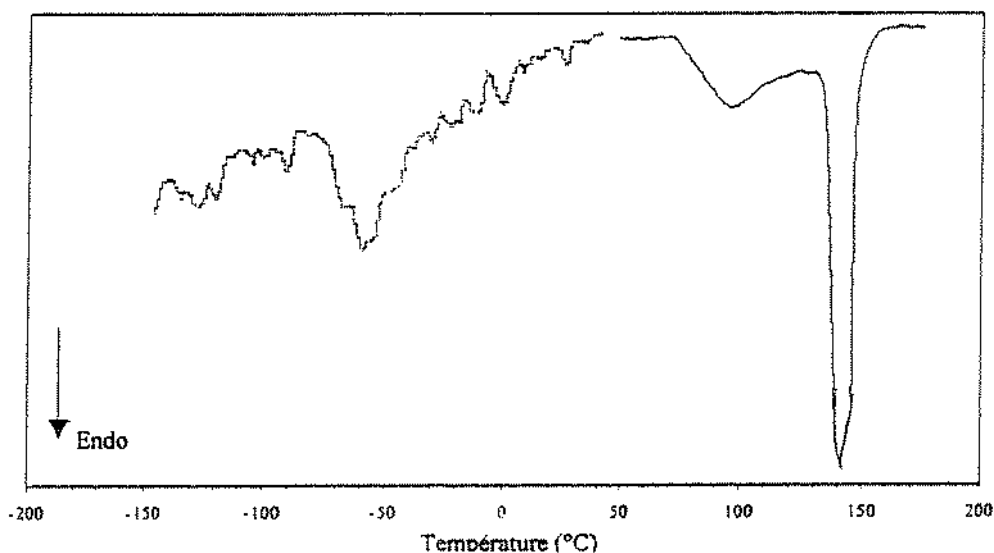


Figure 6 : Thermogramme d'Analyse Enthalpique Différentielle du composé $[(\text{NH}_4)_{0.69}\text{K}_{0.31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) réalisée à basse température (figure 6) montre l'apparition d'une anomalie vers -67°C relative à une transition de type ordre désordre. L'énergie mise en jeu au cours de cette transition de phase est de $0,43\text{J/g}$. A haute température, le thermogramme de DSC montre l'apparition de deux pics culminant vers $99,8^\circ\text{C}$ et 143°C permettant de confirmer l'élimination graduelle des molécules d'eau. Les énergies échangées sont respectivement $\Delta H_1=90\text{J/g}$ et $\Delta H_2=315,48\text{J/g}$.



CONCLUSION

La structure du composé $[(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31}]_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ montre la coexistence de deux cations monovalents K^+ et NH_4^+ . Une étude comparative de ce composé avec celle des composés limites montre que la substitution de K^+ par le groupement ammonium n'a pas introduit un changement structural. On constate une diminution des longueurs de liaison Cu-Cl(1) et augmentation des longueurs des liaisons Cu-Cl(2) et Cu-O. La longueur de la distance N..Cl(1) relative aux composés indiqués ci-dessus montre que le site du groupement ammonium est plus large que celui du potassium, bien que, l'agitation thermique dans le cas de ce dernier est plus élevée. Le désordre du groupement ammonium à la température ambiante confirme la présence d'une transition de phase de type ordre-désordre à $T = -67^\circ\text{C}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Kabadou, R. Ben Hassen, J. Jaud et A. Ben Salah, *J. Alloys and Compounds* **1998**, 279, 161-165.
- [2] S. Walha, A. Kabadou, R. Ben Hassen, A. Madani, J. Jaud, R. Abdelhadi et A. Ben Salah, *J. Ann. Chim. Sci. Mat.* **2001**, 26(5), 43-55.
- [3] R. K. Subramanian, K. Venu et V.S.S. Sastry, *J. Phys. Condens. Matter*, **1995**, 7, 3033-3040.
- [4] R. K. Subramanian, K. Venu et V.S.S. Sastry, *J. Phys. Condens. Matter*, **1994**, 6, 2377-2384.
- [5] S. N. Bhakay- Tamhane, A. Sequeira et R. Chidambaram, *Acta Cryst.*, **1980**, b36, 2925-2929.
- [6] R. Chidambaram, Q. O. Navarro, A. Garcia, L. Karsono, L. Shi-Chien, Il-Huan Suh, A. Sequeira et S. srikanta, *Acta Cryst.*, **1970**, B 26, 827-830.
- [7] K. Walzumi, H. Masuda, H. Ohtaqi, K.A. Brkov Ludmla et G. Chernykh. *Acta Cryst.*, **1992**, C48, 374-376.
- [8] G. M. Sheldrick, program for crystal structure solution, university of Gottingen. Germany, **1990**.
- [9] G. M. Sheldrick, program for structure refinement, university of Gottingen. Germany, **1997**.
- [10] S.P. Roy, V.C. Sahni et M.L. Bansil, *J. Phys. Chem. Solids*, **1979**, 40, 289-292.
- [11] S. L. Chalpot et V.C. Sahni, *Phys. Stat. Sol.* **1979**, (b) 96, 575-580.
- [12] V. P. Mahadevan Pillai, V.U. Nayar et V. P. Jordanovska, *J. Sol. Stat. Chem.* **1997**, 133, 413.
- [13] Z. Iqbal, H. Arend et P. Wachter, *J. Phys. C*, **1980**, 13, 4757-67.

