



HAL
open science

Recherches sur les complexes de Werner spectre Raman d'ions complexes du type [MeA3]

Jean-Paul Mathieu

► **To cite this version:**

Jean-Paul Mathieu. Recherches sur les complexes de Werner spectre Raman d'ions complexes du type [MeA3]. *Journal de Physique et le Radium*, 1937, 8 (5), pp.169-174. 10.1051/jphys-rad:0193700805016900 . jpa-00233490

HAL Id: jpa-00233490

<https://hal.science/jpa-00233490>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

RECHERCHES SUR LES COMPLEXES DE WERNER
SPECTRE RAMAN D'IONS COMPLEXES DU TYPE $[\text{Me A}_3]$

PAR JEAN-PAUL MATHIEU.

Faculté des Sciences. Laboratoire de M. le professeur Cotton.

Sommaire. — Les composés de triéthylènediamine donnent des raies Raman caractéristiques des vibrations de l'ensemble des groupes qui forment l'ion complexe. Ces raies sont les plus nettes chez les complexes les plus robustes chimiquement. On étudie leur nombre, leur polarisation, et on compare les résultats de l'expérience aux prévisions de la théorie.

1. Introduction. — On connaît l'intérêt que présentent pour la stéréochimie les complexes du type $\text{Cl}_3 [\text{Me en}_3]$ et $[\text{Me ox}_3] \text{K}_3$ (Me : métal trivalent; en = éthylènediamine; ox = radical oxalique).

Leur importance est due à ce que les ions complexes $[\text{Me A}_3]$ qu'ils contiennent ont à la fois une composition simple et une structure d'un degré de symétrie assez élevé. Leur constitution est représentée de façon satisfaisante par le schéma octaédrique de Werner : l'atome central Me, considéré le plus souvent comme isotrope, occupe le centre de gravité de l'octaèdre; chacun des groupes A occupe deux places de coordination contiguës, qui coïncident avec deux sommets voisins de l'octaèdre. L'ensemble possède les éléments de symétrie du groupe D_3 de Schoenflies, tout comme un cristal de quartz hémicêtre.

Ce groupe de symétrie ne contient que des axes de première espèce. L'absence de centre ou de plan de symétrie rend possible l'existence de tels ions complexes, en solution, sous deux formes inverses optiques l'une de l'autre. On connaît ces formes dans le cas des métaux suivants : Cr, Co, Rh, Ir, Pt. Leur activité optique a fait l'objet de nombreuses études (¹).

Le spectre Raman des composés de ce type a été, par contre, fort peu étudié. On peut donner plusieurs raisons à ce fait : d'abord, ces composés sont tous solides, et on ne peut, par suite, les étudier qu'à l'état cristallisé — ce qui est difficile comme on sait — ou en solution; ensuite, ils possèdent tous plusieurs bandes d'absorption, dont l'une au moins est fréquemment située dans le spectre visible. Ainsi, les composés : $\text{Cl}_3 [\text{Cr en}_3]$, $\text{Cl}_3 [\text{Co en}_3]$; $[\text{Cr ox}_3] \text{K}_3$, $[\text{Co ox}_3] \text{K}_3$, $[\text{Rh ox}_3] \text{K}_3$,

$[\text{Ir ox}_3] \text{K}_3$, absorbent tous, à des degrés divers, les radiations bleues et violettes. Comme, le plus souvent, pour tout un ensemble de raisons techniques, on emploie pour exciter le spectre Raman les raies violette ou indigo du mercure, on comprend que l'absorption des corps en question rende impossible leur étude dans ces conditions. Aussi ne possède-t-on, croyons-nous, sur le spectre Raman des complexes de ce genre, que les données suivantes : Bose et Datta (²) ont trouvé dans le spectre Raman de $\text{Cl}_3 [\text{Co} (\text{NH}_3)_6]$, excité par la raie du mercure $\lambda = 3\,630 \text{ \AA}$, une raie dont le $\Delta\nu$ est d'environ 300 cm^{-1} , et qu'ils attribuent à une vibration de l'ensemble du complexe. Damaschun (³) a étudié des complexes hexaminés et tétramminés de métaux bivalents, qui ont une stabilité beaucoup moins grande que les composés précédents, et a trouvé dans le spectre de la plupart d'entre eux une raie $\Delta\nu = 410 \text{ cm}^{-1}$ en moyenne, due à une vibration du complexe.

Nous disposons d'un appareil d'éclairage et de mesure destiné à l'étude des spectres Raman excités par les raies $4\,358 \text{ \AA}$ et $4\,047 \text{ \AA}$ du mercure. Nous l'avons utilisé à l'étude des complexes suivants : $\text{Cl}_4 [\text{Pt en}_3]$, $\text{Cl}_3 [\text{Rh en}_3]$, $\text{Br}_3 [\text{Ir en}_3]$, $\text{Cl}_2 [\text{Zn en}_3]$, tous incolores, et $\text{Cl}_2 [\text{Ni en}_3]$, faiblement coloré en violet. Les trois premiers de ces complexes sont très voisins de l'état parfait; les deux derniers ont, au contraire, une structure beaucoup moins robuste. Le complexe $\text{Cl}_2 [\text{Cu en}_3]$, trop fortement coloré, n'a pu être étudié.

2. Méthodes de mesure. — L'appareil utilisé nous a été obligeamment prêté par M. Andant, qui en a donné (⁴) une description que nous nous permettons de rappeler. La source est un arc au mercure George (Gal-

lois) placé au-dessus de la cuve qui contient la solution.

On forme, au moyen d'un objectif très ouvert, une image de l'arc dans le liquide. La raie $4\,047\text{ \AA}$ est absorbée par une épaisseur de 2 cm d'une solution saturée de nitrite de sodium. La direction moyenne du faisceau est verticale. La figure 1 représente une projection

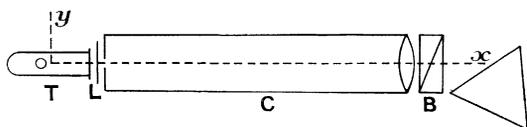


Fig. 1.

horizontale du dispositif. Le tube T, de faible capacité (2 cm^3), est fermé, à sa face antérieure, par une glace de verre mince appliquée contre la fente du spectrographe.

L'axe Ox du tube coïncide avec l'axe optique du collimateur. Le spectrographe à deux prismes donne une dispersion de 40 \AA par millimètre autour de $4\,500\text{ \AA}$. Le spectre est photographié sur plaques Fulgur de Guilleminot.

Ce montage possède l'avantage d'être lumineux, tout en utilisant peu de matière, et de ne pas nécessiter la projection du faisceau diffusé sur la fente du spectrographe. Mais il présente un inconvénient : le contact du tube et de la fente ne permet pas d'utiliser les montages ordinaires pour la mesure de l'état de polarisation des raies Raman.

A cet effet, aidé par les indications de M. le P^r Cotton, nous avons modifié le dispositif précédent de la manière suivante. Entre la face de sortie du tube et la fente verticale du spectrographe, on place une bilame L (fig. 1) dont la ligne de séparation est horizontale (fig. 2); l'image de cette ligne est nette sur la plaque

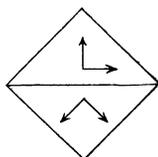


Fig. 2.

photographique. Les deux moitiés de la bilame sont coupées dans une même lame de mica clivé, demi-onde pour $0,45\text{ \mu}$ environ. Dans l'une d'elles, les lignes neutres sont, l'une verticale, l'autre horizontale; dans l'autre, elles sont à 45° de la verticale. Entre la lentille du collimateur et le premier prisme, est placé un biréfringent B, qui couvre toute la surface de cette lentille. Ce biréfringent est formé par l'assemblage d'un prisme de spath de 12° d'angle — dont la face d'entrée, normale aux rayons, est une face naturelle — et d'un prisme de même angle d'un verre qui possède, dans le spectre

visible, sensiblement le même indice que le spath pour les rayons ordinaires. L'ensemble forme une lame à faces parallèles de 2 cm d'épaisseur, que les rayons ordinaires traversent sans déviation. Les rayons extraordinaires, fortement déviés, sont arrêtés par un écran placé contre la plaque photographique. Le biréfringent est donc utilisé ici comme un nicol, mais dont la longueur serait très réduite, ce qui permet de le placer comme on l'a dit.

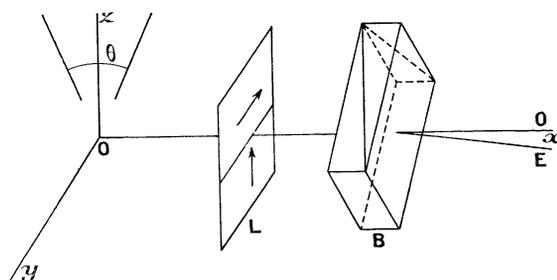


Fig. 3.

L'ensemble du dispositif de polarisation fonctionne de la façon suivante (fig. 3) : la direction moyenne du faisceau incident convergent étant zO , la lumière réémise selon Ox a sa vibration contenue dans le plan zOy . Pour une raie Raman dont le facteur de dépolarisation est petit (raie « polarisée »), l'intensité de la vibration sera plus grande selon Oy que selon Oz , car l'angle θ de convergence du faisceau excitateur est inférieur à 90° (⁵). Une vibration dirigée selon Oy reste horizontale après passage dans la moitié supérieure de la lame L; elle devient verticale dans la moitié inférieure. Le biréfringent B, dont le plan de section principale est vertical, laisse passer sans déviation les rayons dont les vibrations sont dirigées selon Oy . Il s'ensuit qu'une raie Raman « polarisée » donne peu d'impression photographique dans la partie du spectre correspondant à la moitié inférieure de la bilame L. Une raie dont le facteur de dépolarisation est, au contraire, voisin de l'unité, donne des images à peu près aussi lumineuses dans les deux moitiés du spectre.

On doit remarquer que seules des vibrations horizontales traversent les prismes qui, on le sait, les transmettent bien.

Le dispositif permet ainsi une première distinction entre les raies « polarisées » et « dépolarisées ». Le mode d'éclairage utilisé ne permet toutefois pas une mesure du facteur de dépolarisation.

3. Considérations théoriques. — Indépendamment des hypothèses que l'on peut former sur la nature et la grandeur des forces qui s'exercent entre les unités d'un ensemble d'oscillateurs ponctuels, les principes de symétrie permettent, on le sait, de faire certaines prévisions relatives au nombre et à la nature des vibrations de l'ensemble. Le nombre et l'état de polarisation des raies Raman en dépendent.

Pour appliquer ces principes au cas particulier de l'ion $[\text{Me A}_3]$, nous raisonnerons sur un modèle simplifié de cet ion. Joignons (fig. 4) les milieux des trois

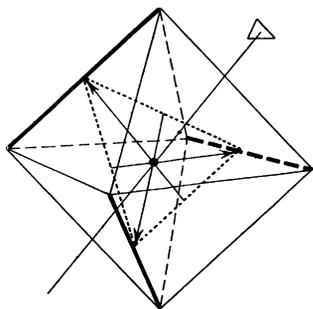


Fig. 4.

arêtes de l'octaèdre occupées par les groupes A (représentées en traits forts sur la figure): nous déterminons ainsi un triangle équilatéral (en traits ponctués) dont l'atome Me occupe le centre. Les hauteurs du triangle sont les directions des trois axes binaires hétéropolaires; l'axe ternaire, que nous prendrons dans ce qui suit pour axe des z , est dirigé normalement au plan π de ce triangle, et passe par son centre. L'atome central, où se rencontrent tous les axes de symétrie de l'ensemble, possède au moins la symétrie D_3 de cet ensemble; on lui attribue même souvent les propriétés d'un résonateur isotrope. Il est nécessaire, par contre, de supposer que les groupes A situés chacun sur l'un des axes binaires, sont anisotropes; sinon l'ensemble ne pourrait posséder l'activité optique.

Dans les cas considérés ici, les radicaux A ont une formule $(\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ou $-\text{OOC}-\text{COO}-)$ qui permet de leur attribuer la symétrie C_2^v (un axe binaire situé dans un plan normal à l'axe ternaire).

Par des voies analogues à celles qui conduisent aux tableaux dressés par Placzek ⁽⁶⁾ pour les molécules de symétrie D_{3h} , on obtient le tableau I.

TABLEAU I.

MODE DE VIBRATION	D_3	C	ROTATION ET TRANSLATION	NOMBRE DE VIBRAT INTERNES	EFFET RAMAN	INFRA- ROUGE
Symétrique A_1	0	1	0	1		i
Antisymétrique A_2	1	2	R_z T_z	1	i	$M_1=0$
Dégénéré E ...	4	3	R_{\perp} T_{\perp}	2		$M_z=0$

Rappelons brièvement comment s'obtient un pareil Tableau.

On cherche dans les tableaux généraux dressés par Placzek ⁽⁶⁾ (tableau VIII dans le cas actuel), les lois de transformation des coordonnées spatiales, x, y, z , par rapport aux divers éléments de symétrie à considérer (ici C_2^v et C_3). Le même tableau donne la loi de transformation des diverses coordonnées normales de chaque mode de vibration (ici A_1, A_2, E), par rapport aux mêmes éléments de symétrie. Seules peuvent fournir des vibrations dans un mode normal m donné les coordonnées spatiales qui ont même loi de transformation que les coordonnées normales de m . Leur nombre est contenu dans la 2^e et dans la 3^e colonne du tableau I. En retranchant de leur somme le nombre, contenu dans la 4^e colonne, des translations et des rotations qui se font, soit selon l'axe ternaire (indice z), soit selon une direction perpendiculaire (indice \perp), on obtient le nombre des vibrations internes de l'ensemble des n résonateurs. Les deux vibrations notées E étant doublement dégénérées, ce nombre total est égal à $1 + 1 + 2 \times 2 = 6$. Il est bien égal à $3n - 6$, en supposant que chacun des quatre résonateurs possède trois degrés de liberté. Les symboles contenus dans les deux dernières colonnes du tableau I recevront plus loin leur explication.

Cherchons, au prix de quelques hypothèses sur la nature des mouvements des résonateurs Me et A , à représenter les vibrations précédentes. Nous supposons à l'atome Me les propriétés d'un résonateur isotrope. Nous attribuerons à chacun des radicaux A trois mouvements :

a) Suivant leur longueur, que nous confondrons dans les schémas avec l'arête de l'octaèdre (vibrations de chaîne);

b) Suivant les côtés du triangle équilatéral construit sur la figure 4 (vibrations d'interaction des A);

c) Suivant les axes binaires (vibrations de valence métal-groupe coordonné). Chacune de ces dernières vibrations peut d'ailleurs être considérée comme la résultante du mouvement qui se ferait sous l'influence des forces de valence dirigées de l'atome central vers les sommets de l'octaèdre.

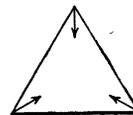


Fig. 5.

La vibration A_1 du tableau I est symétrique par rapport à tous les axes de l'ion complexe. Elle consiste en une vibration de valence simultanée des trois groupes A , l'atome central restant au repos (fig. 5). Ce mode vibratoire se ramène à une pulsation du triangle équilatéral qui ne change pas sa forme.

Cette vibration ne fait pas apparaître de moment électrique dans l'ion, et par suite est inactive dans l'infrarouge (symbole i). Il existe une raie Raman corres-

pendant à ce mode de vibration, et son degré de dépolarisation est inférieur à $\frac{6}{7}$.

La vibration A_2 est symétrique par rapport à l'axe ternaire, antisymétrique par rapport aux axes binaires. Il s'ensuit (7) que la raie Raman correspondante est interdite. L'ensemble suivant de vibrations satisfait aux conditions de symétrie du mode A_2 : vibration de chaîne des trois groupes A , en phase; vibration de l'atome central selon l'axe ternaire. Cet ensemble de

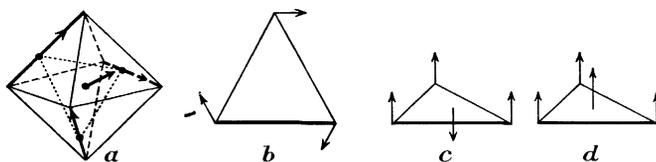


Fig. 6.

vibrations (fig. 6 *a*) peut évidemment se décomposer en deux autres, par projection sur le plan π et normalement à ce plan. L'un d'eux (fig. 6 *b*) produit une rotation autour de l'axe ternaire (R_z du tableau I); l'autre (fig. 6 *c*) fait apparaître un moment électrique M , dirigé évidemment selon l'axe ternaire (d'où le symbole $M_z = 0$ du tableau I), et la vibration est par suite active dans l'infrarouge.

Si, dans le mouvement 6 *a*, on modifie de 180° la phase de Me, une décomposition analogue à la précédente donne de nouveau la figure 6 *b*, et, au lieu de 6 *c*, la figure 6 *d* qui représente une translation selon l'axe ternaire (T_z).

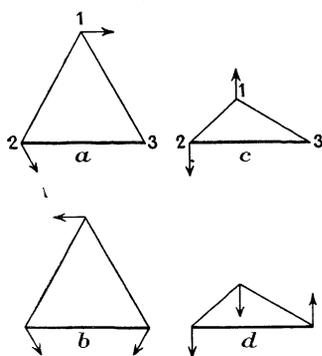


Fig. 7.

Restent les vibrations dégénérées. Dans l'une d'elles, on peut supposer que l'atome central, et l'un des groupes A , numéroté 1 par exemple (fig. 7) restent au repos. Les deux autres effectuent des vibrations de chaîne, en opposition de phase. Un tel mouvement vibratoire résulte de la composition des quatre suivants (fig. 7 *a, b, c, d*), à condition d'admettre les relations suivantes entre les amplitudes des groupes 1, 2 et 3 :

$$\begin{aligned} 1_a + 1_b &= 0 & 1_c + 1_d &= 0 \\ 1_c + 2_c &= 0 & 1_d = 2_d &= \frac{3d}{2} \end{aligned}$$

On voit alors que l'ensemble des mouvements *c* et *d* de la figure revient à une rotation normale à l'axe ternaire (R_1), l'ensemble des mouvements *a* et *b* faisant apparaître dans la molécule un moment électrique qui n'a évidemment pas de composante suivant l'axe ternaire ($M_z = 0$)

Dans les deux autres vibrations dégénérées, l'atome central a un mouvement qui résulte de la superposition de deux vibrations linéaires de même fréquence, perpendiculaires l'une à l'autre, et situées dans le plan π .

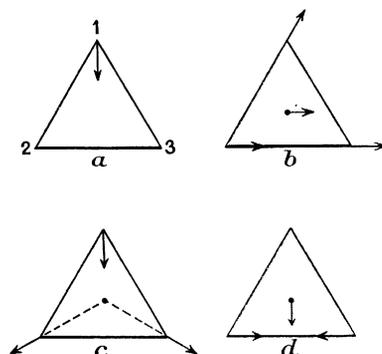


Fig. 8.

La seconde des vibrations dégénérées contient une combinaison de vibrations de valence et d'interaction des groupes A . Les mouvements de l'atome central, comme ceux des groupes coordonnés, se font donc tous

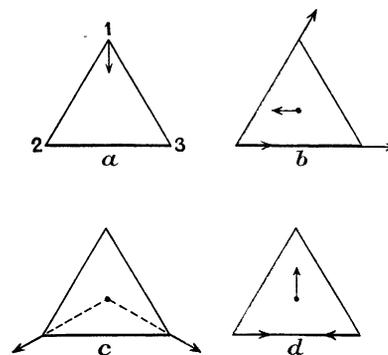


Fig. 9.

dans le plan π et peuvent se décomposer comme le montrent les figures 8 *a, b, c, d*. On voit que, pour un rapport convenable des amplitudes, la superposition des mouvements *a* et *b* d'une part, *c* et *d* de l'autre, produit une translation du triangle dans son plan (T_1).

La dernière des vibrations dégénérées, enfin, fait intervenir les mêmes vibrations de chaîne et d'interaction des groupes *A* que la précédente, mais le mouvement de l'atome central y subit un changement de phase de 180° (fig. 9 *a, b, c, d*). Les combinaisons de mouvements $a + b$ ou $c + d$, font toutes deux apparaître un moment électrique dans le plan ($M_z = 0$).

En attribuant, donc, au groupe *A* les trois mouvements de chaîne, de valence et d'interaction, nous avons pu retrouver le nombre et les caractères des vibrations propres contenues dans le tableau I. Nous ne ferons pas, sur les forces qui déterminent ces vibrations, d'hypothèses pour en évaluer la grandeur. Nous remarquerons, toutefois, que les atomes *Me*, et les groupes *A* considérés dans leur ensemble, étant lourds, les fréquences des raies Raman dues aux vibrations de l'ion seront sans doute beaucoup plus faibles que celles que produisent les vibrations des atomes légers.

4. Résultats expérimentaux. — Les solutions étudiées contenaient 20 pour 100 de complexe en solution. Les produits, préparés et purifiés par les méthodes connues (*) étaient dissous dans de l'eau distillée, ultrafiltrée au moment de l'usage, et les solutions étaient ultrafiltrées. Pour l'ultrafiltration nous avons utilisé avec succès les parois de collodion acétique préparées comme l'a indiqué Guéron (**).

Le temps de pose variait entre 40 et 60 h.

Le tableau II donne, en nombre d'ondes par cm, les écarts $\Delta\nu$ entre les raies observées avec certitude et la raie excitatrice du mercure $\lambda = 4358 \text{ \AA}$, $\nu = 22\,946$ (*). Avec l'arc utilisé, on trouve sur tous les clichés une raie satellite du mercure $\Delta\nu = -135$, signalée par Kohlrausch.

TABLEAU II.

n°	Pt	Rh	Ir	Ni	Zn	en
1	250 F	219 AF	250 ?			
2	439 F	388 F	398 f	398 tf	400 tf	
3	545 f	445 f				470
4	550 TF	500 TF	560 AF	571 f	560 f	
5	840 tf	849	860	847	855	850
6	960 f	1000	990	997	990 ?	
7	1064 f	1050	1070	1061	1065	1090
8	1450 f	1446		1426		1464

(TF = tres forte; F = forte; AF = assez forte; f = faible; tf = très faible)

Les raies 3, 5, 7 et 8 appartiennent à l'éthylènediamine.

Les raies 1, 2, 4 et 6 n'ont pas leurs analogues dans le spectre de l'éthylènediamine. Elles apparaissent très nettement dans le spectre des composés du platine

(*) La valeur $\nu = 22\,938$ donnée par Kohlrausch et par les tables de Kayser n'est pas l'inverse de $0,00004358$.

(fig. 10) et du rhodium; ces deux complexes sont très voisins de l'état parfait, et leurs ions forment des édifices stables en solution. Les raies précédentes se voient beaucoup moins bien dans les spectres des complexes moins robustes du nickel et du zinc. Il est vrai que, d'une part, la couleur du composé de nickel augmente le temps de pose nécessaire à l'impression; et que, d'autre part, les spectres obtenus pour le complexe de zinc ont toujours montré un fond continu notable (*); toutefois, les raies 2, 4 et 6, sont beaucoup plus affaiblies que les raies de l'éthylènediamine, et la raie 1 n'apparaît pas avec une intensité appréciable. Il est surprenant de constater la faible intensité des raies du complexe très robuste d'iridium; mais il faut remarquer que, pour des raisons de pureté, nous avons préparé le bromure de ce complexe, et non le chlorure, comme dans le cas des autres métaux: la proportion de l'ion complexe dans le sel dissous est ramenée, de ce fait, de 80 pour 100 à 60 pour 100.

L'étude de la polarisation des raies a été faite sur le composé de platine seulement. Les raies 250 et 550 sont polarisées. Les raies 439 et 960 sont dépolarisées.

L'expérience montre donc, pour ce type d'ion, 4 raies au lieu de 3 prévues par la théorie. Il est très probable que la raie polarisée 550, dont l'intensité est la plus forte, est due à la vibration A_1 . Les deux raies dépolarisées 439 et 960 seraient produites par les vibrations E, sans que les données de l'effet Raman permettent d'en faire une attribution plus précise. La polarisation de la raie 250 ne permet pas de la rapporter à l'une des vibrations E, et son origine reste imprécise (**).

5. Liaison des résultats précédents avec d'autres phénomènes. — L'étude du spectre infrarouge des solutions des composés considérés dans ce mémoire est malheureusement rendue impossible par le fait qu'ils ne sont solubles que dans l'eau. Supposons que la vibration A_2 possède un $\Delta\nu$ de l'ordre de 500 cm^{-1} ; la bande infrarouge correspondante sera située vers 20μ , dans une région où l'absorption de l'eau empêche toute mesure. On ne pourrait guère songer à étudier le spectre infrarouge de ces complexes qu'à l'état solide, en suivant par exemple la technique décrite par Taylor (10).

Les vibrations nucléaires se manifestent encore dans la structure des spectres d'absorption de bandes électroniques. Ici, comme dans le spectre Raman, il y a action mutuelle des mouvements électroniques et des vibrations des atomes; mais, sauf dans le cas des molécules diatomiques, on ne sait rien actuellement sur ces actions mutuelles. Le spectre de bandes des complexes en question n'a d'ailleurs été étudié qu'en solution, et les bandes n'ont pas été résolues (1).

(*) Peut-être le complexe est-il légèrement dissocié, avec formation d'hydroxyde de zinc colloïdal.

(**) Nous avons également obtenu, pour le complexe $\text{Cl}_2[\text{Pt en}_2]$, deux raies au lieu d'une seule que prévoit la théorie (13).

L'étude de l'activité optique — et surtout celle du dichroïsme circulaire — de ces complexes, a toutefois permis de pénétrer un peu dans la structure de ces

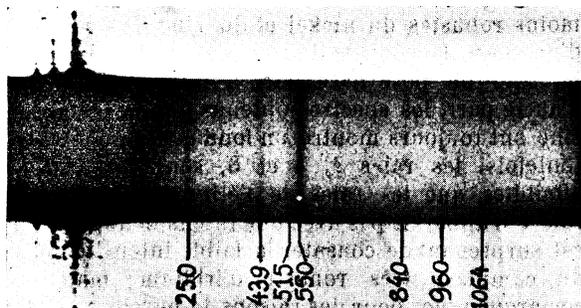


Fig. 10.

bandes (1) et de les diviser en deux domaines qui diffèrent par l'influence qu'ils exercent sur le pouvoir rotatoire. Kuhn et Bein (11) ont donné une interprétation théorique de cette division. Pour cela, ces auteurs

cherchent les vibrations normales de l'ion, en assimilant, comme nous l'avons fait, l'atome central à un résonateur isotrope, mais les groupes A à des résonateurs linéaires qui ne feraient que des vibrations de chaîne. Cette restriction dans le mouvement supposé des groupes A ne permet naturellement pas de retrouver tous les modes de vibration du tableau I, mais deux seulement. Les fréquences de ces vibrations sont d'ailleurs choisies par les auteurs dans les bandes électroniques mêmes : elles ne sont pas mises en relation avec le spectre de vibration de l'ion.

Une remarque, enfin, au sujet de la structure des ions complexes. Charonnat (12), se fondant sur des arguments chimiques, a supposé que les sels du type $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, qui cristallisent avec deux molécules d'eau, auraient une structure non pas octaédrique, mais rhomboédrique, l'eau faisant partie de l'ion. Il est théoriquement possible que l'étude du spectre Raman permette de faire un choix entre ces deux structures. Mais, comme nous l'avons dit plus haut, la coloration des sels de ce type en rend l'étude difficile dans les conditions expérimentales ordinaires.

Manuscrit reçu le 20 février 1937.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) JÄGER (F. M.). *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1923, **33**, p. 853.
 (1) MATHIEU (J. P.). *Journal de Chimie Physique*, 1936, **33**, p. 78.
 (2) BOSE et DATTA. *Nature*, 1931, **128**, p. 725.
 (3) DAMASCHUN (I.). *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **B**, 1932, **16**, p. 81.
 (4) ANDANT (A.). *Quatorzième Congrès de Chimie Industrielle, Paris*, 1934.
 (5) DAURE (P.). *Introduction à l'étude de l'effet Raman*, Paris, 1933.
 (6) PLACZEK (G.). *Handbuch der Radiologie*, 2^e édit., Leipzig, 1934, t. **6**, p. 283.
 (7) CABANNES (J.). *Annales de Physique*, 10^e série, 1932, **48**, p. 322.
 (8) WERNER (A.). *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 1899, **21**, p. 229; *Berichte* 1912, **45**, p. 1223; *Festschrift der Naturforsch. Gesell.*, Zurich, 1917, p. 333; *Helvetica Chimica Acta*, 1920, **3**, p. 472.
 (9) GUÉRON (J.). *Annales de Chimie*, 1935, **3**, p. 248.
 (10) TAYLOR (A. M.). *Transactions of the Faraday Society*, 1929, p. 856.
 (11) KUHN (W.) et BEIN (K.). *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **B**, 1934, **24**, p. 335.
 (12) CHARONNAT (R.). *Annales de Chimie*, 1931, **16**, p. 149.
 (13) MATHIEU (J. P.). *Comptes Rendus*, 1937, **204**, p. 682.