



**HAL**  
open science

## Stabilité et spectres électroniques des complexes bromés du cuivre(II) en solution aqueuse.

Mustayeen Ahmed Khan, Marie-José Schwing-Weill

► **To cite this version:**

Mustayeen Ahmed Khan, Marie-José Schwing-Weill. Stabilité et spectres électroniques des complexes bromés du cuivre(II) en solution aqueuse.. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1977, 5-6, pp.399-403. hal-03163581

**HAL Id: hal-03163581**

**<https://univ-angers.hal.science/hal-03163581>**

Submitted on 12 Mar 2021

**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.

## Stabilité et spectres électroniques des complexes bromés du cuivre (II) en solution aqueuse,

MUSTAYEEN AHMED KHAN  
et MARIE-JOSÉ SCHWING-WEILL<sup>1</sup>

Manuscrit reçu le 21.10.76.

L'étude spectrophotométrique à 25 °C des complexes bromés du cuivre (II), en milieu ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) 5 M, effectuée à 9 longueurs d'onde (de 250 à 585 nm) pour 24 solutions de concentration analytique en bromure variant de 0,2 à 4,8 M, a permis de montrer, par analyse numérique du rang de la matrice des densités optiques, qu'un minimum de quatre complexes bromés est à prendre en considération pour interpréter l'ensemble des mesures.

Les constantes apparentes globale  $\beta_j$  des complexes mononucléaires successifs  $\text{CuBr}_j^{(j-2)-}$  ( $1 \leq j \leq 4$ ) ont été calculées par une méthode de moindres carrés :  $\beta_1 = 5,0 \pm 2,3$ ,  $\beta_2 = 2,5 \pm 1,2$ ,  $\beta_3 = 0,52 \pm 0,24$  et  $\beta_4 = 0,09 \pm 0,03$ . Les coefficients d'extinction spécifiques des quatre complexes ont été calculés à 18 longueurs d'onde : le spectre électronique ainsi obtenu pour  $\text{CuBr}_4^{2-}$  en solution aqueuse est identique à celui de cet ion dans  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  solide.

The spectrophotometric study of the copper(II)-bromo complexes, performed at nine wavelenghts (from 250 to 585 nm) with twenty-four 5 M ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) aqueous solutions having bromide analytical concentration ranging from 0.2 to 4.8, has shown that at least four bromo complexes are to be taken into consideration in order to interpret the whole set of measurements. A least squares treatment of the data lead to the following values of the apparent overall stability constants of the mononuclear complexes  $\text{CuBr}_j^{(j-2)-}$  ( $1 \leq j \leq 4$ ) :  $\beta_1 = 5.0 \pm 2.3$ ,  $\beta_2 = 2.5 \pm 1.2$ ,  $\beta_3 = 0.52 \pm 0.24$  and  $\beta_4 = 0.09 \pm 0.03$ . The specific extinction coefficients of the four bromo complexes have been calculated at eighteen wavelenghts : the spectrum thus obtained for  $\text{CuBr}_4^{2-}$  in aqueous solution is identical with that of  $\text{CuBr}_4^{2-}$  in solid  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ .

### Introduction.

Après l'étude des complexes chlorés du cuivre (II) (1, 2), nous présentons ici les résultats de notre étude spectrophotométrique des solutions aqueuses de complexes bromés du cuivre (II), effectuée dans des conditions analogues à celles des études précédentes, c'est-à-dire à force ionique constante 5 M ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) et à 25 °C.

Les solutions aqueuses de bromocuprates absorbent fortement dans l'UV ( $\lambda_{\text{max}} \approx 290$  et 320 nm) et dans le visible ( $\lambda_{\text{max}} \approx 520$  nm et  $> 780$  nm). Aucune étude potentiométrique n'étant possible dans ces milieux (3, 4), l'étude quantitative de leur stabilité a été effectuée principalement par des méthodes spectrophotométriques (5-10). Néanmoins, la plupart de ces études antérieures ne concernaient que l'absorption dans l'ultraviolet, et ne s'intéressaient qu'à la formation du complexe le moins bromé,  $\text{CuBr}^+$ , dans des milieux plus riches en cuivre qu'en chlorure, susceptibles de favoriser la formation de complexes polynucléaires (5). De plus, la plupart de ces études ont été réalisées en présence d'une concentration élevée en acide perchlorique, ce qui perturbe les mesures, ainsi que l'a montré G. WATELLE (10), en raison probable-

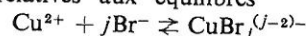
ment d'une libération de brome dans des solutions suffisamment acides, conduisant à la formation de  $\text{CuBr}_2^-$ .

Nous avons donc étudié les équilibres de formation des bromocuprates à 25 °C, dans des milieux aqueux de force ionique égale à 5 M permettant de faire varier la concentration analytique C du bromure en remplaçant progressivement l'anion  $\text{ClO}_4^-$  de l'électrolyte-support  $\text{NaClO}_4$  par l'anion  $\text{Br}^-$  du bromure de sodium.

Les mesures, portant sur 24 solutions différentes, ont été effectuées à 9 longueurs d'onde de l'UV et du visible, à savoir : 250, 270, 380, 300, 320, 350, 505, 515 et 585 nm. L'interprétation des mesures, qui a pris en compte simultanément l'ensemble des 216 mesures effectuées aux différentes longueurs d'onde, a comporté :

1) la détermination du nombre de complexes halogénés en solution, par une méthode numérique d'analyse du rang de la matrice des densités optiques (11, 1).;

2) la détermination, par des calculs de moindres carrés dont le principe a déjà été exposé à propos de l'étude des chlorocuprates (1, 2), des constantes apparentes globales  $\beta$ - relatives aux équilibres



et des coefficients d'extinction spécifique  $\epsilon_j$  des bromocuprates aux différentes longueurs d'onde.

Les mesures effectuées ensuite à 9 autres longueurs d'onde (390, 410, 425, 440, 460, 480, 540, 560 et 600 nm), ont permis de vérifier la validité des constantes calculées à partir des mesures précédentes et d'accéder aux spectres électroniques des différents bromocuprates en solution aqueuse.

Les méthodes de calcul ainsi que les symboles utilisés ont été donnés dans nos précédents articles sur les chlorocuprates (1, 2).

### Résultats.

L'analyse du rang de la matrice des densités optiques de l'ensemble des solutions correspondant à  $0,2 \leq C \leq 2$  M

1. Laboratoire de physico-chimie des composés de coordination et des solutions électrolytiques, ENSCS, 1, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg France.

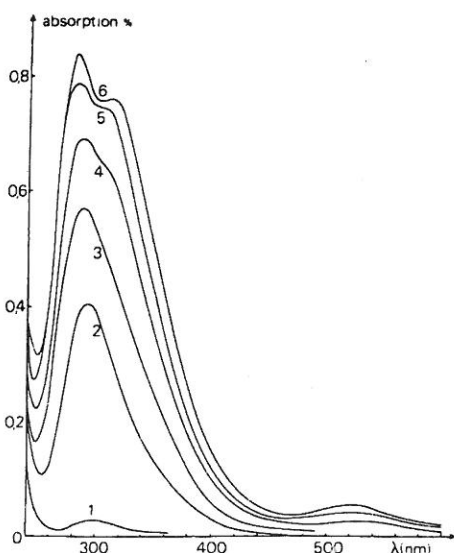


Fig. 1. — Évolution des spectres d'absorption des complexes bromés du cuivre (II) en milieu aqueux ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) 5 M, lorsque C croît de 0,1 à 4,9 M.

1 : C = 0,1;      4 : C = 3,0;  
2 : C = 1,2;      5 : C = 3,9;  
3 : C = 2,0;      6 : C = 4,9.

indique qu'un minimum de trois complexes bromés est à prendre en considération pour interpréter les mesures dans ce domaine de concentrations. Par contre, un minimum de quatre complexes bromés est à considérer pour interpréter l'ensemble des 216 mesures correspondant à  $0,2 \leq C \leq 4,8$  M.

Sur la base de ces résultats, nous avons estimé que, jusqu'à  $C = 2$  M, seuls les trois complexes mononucléaires successifs  $\text{CuBr}^+$ ,  $\text{CuBr}_2$  et  $\text{CuBr}_3^-$  sont à considérer, et nous avons, en un premier temps, calculé leurs constantes de formation à partir des mesures effectuées pour C compris entre 0,2 et 2 M. En un deuxième temps, nous avons ensuite interprété l'ensemble des mesures jusqu'à  $C = 4,8$  M en postulant la présence supplémentaire de  $\text{CuBr}_4^{2-}$ .

— Jusqu'à  $C = 2$  M.

La recherche des « meilleures valeurs » de  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ , au sens des moindres carrés, a été menée en optimisant  $\beta_2$  et  $\beta_3$  pour différentes valeurs de  $\beta_1$ . La valeur minimum  $S_m(\beta_1)$  de la somme des carrés des écarts relatifs, cumulés sur les 9 longueurs d'onde, pour chaque valeur de  $\beta_1$ , est atteinte pour  $\beta_2 = 5$ ,  $\beta_1 = 2,5$  et  $\beta_3 = 0,3$ . Ce lot de trois constantes permet d'interpréter l'ensemble des 90 mesures avec un écart-type  $\sigma$  de 0,009 soit une précision moyenne de 0,9 % (fig. 2a).

— Jusqu'à  $C = 4,8$  M.

La fonction  $S(\beta_3, \beta_4)$  a été tabulée pour différents couples  $(\beta_1, \beta_2)$ . La valeur minimale  $S_m(\beta_3, \beta_4)$  est obtenue pour  $\beta_1 = 0,5$  et  $\beta_2 = 2,5$  (fig. 2b) avec  $\beta_3 = 0,52$  et  $\beta_4 = 0,09$  ( $S_m = 0,020\,074$  et  $\sigma = 0,0107$ ). Le domaine de dispersion à 95 % des valeurs de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  est le domaine à l'intérieur duquel  $S_m$  reste inférieur à  $0,020\,074 + 4\sigma^2$ . Les précisions  $\pm 2\sigma$  sur  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont donc respectivement

de  $\pm 2,3$  pour  $\beta_1$  et  $\pm 1,2$  pour  $\beta_2$ . Pour ces valeurs optimales de  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , le paraboloïde qui approxime la surface  $S(\beta_3, \beta_4)$  près de son minimum permet de définir l'intervalle de confiance à 95 % de  $\beta_3$  et  $\beta_4$ , à savoir :  $\beta_3 = 0,52 \pm 0,24$  et  $\beta_4 = 0,09 \pm 0,03$ .

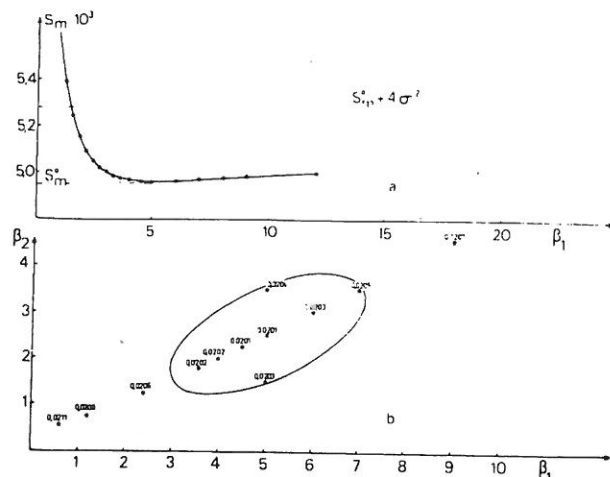


Fig. 2.

2a) Interprétation des mesures à 9 longueurs d'onde, pour  $0,2 \leq C \leq 2$  M :  $S_m = f(\beta_1)$ .

2b) Interprétation des mesures à 9 longueurs d'onde, pour  $0,2 \leq C \leq 4,9$  M : domaine de dispersion à 95 % de  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

A 505, 515 et 585 nm, le calcul de moindres carrés conduit à des valeurs négatives de  $\epsilon_2$ , ce qui n'a aucun sens physique.

Nous avons alors postulé que seuls absorbent à ces trois longueurs d'onde les complexes les plus fortement bromés,  $\text{CuBr}_3^-$  et  $\text{CuBr}_4^{2-}$ . Cette hypothèse repose sur les observations suivantes :

1) le calcul de moindres carrés fournit des valeurs de  $\epsilon_1$  très petites et des valeurs négatives de  $\epsilon_2$ .

2) La variation avec C du coefficient d'absorption molaire rapporté au cuivre  $\epsilon$  est très différente dans l'UV et dans le visible (fig. 3). Alors que, dans l'UV,  $\epsilon$  croît fortement avec C dès les faibles valeurs de C, c'est-à-dire dès la formation des premiers complexes  $\text{CuBr}^+$  et  $\text{CuBr}_2$ ,

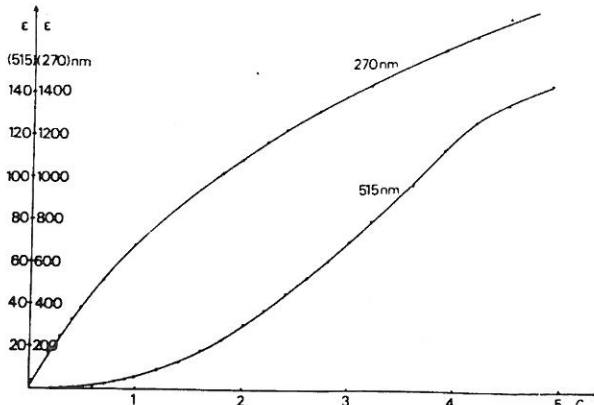


Fig. 3. — Variation du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  en fonction de C, à 270 et 515 nm.

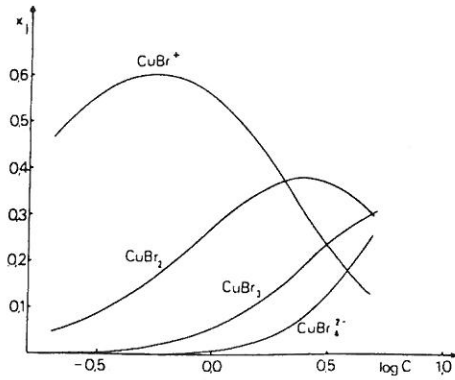


Fig. 4. — Courbes de formation des bromocuprates ( $\gamma = 9 \cdot 10^{-4}$ ).

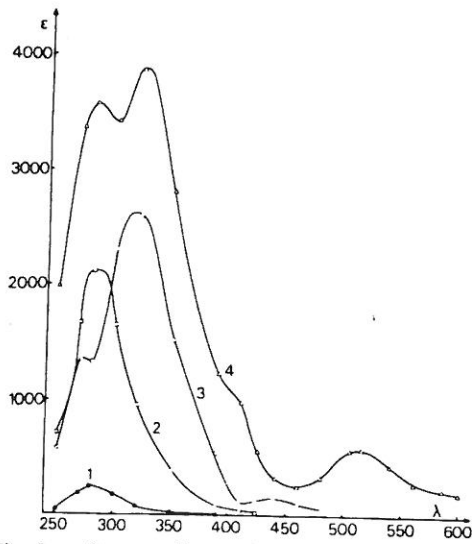


Fig. 5. — Spectres électroniques des bromocuprates.

dans le visible il ne croît de façon appréciable que pour  $C > 0,4$  M. Les courbes de formation des différents complexes (fig. 4) montrent que la formation de  $\text{CuBr}_3^-$  (et à fortiori de  $\text{CuBr}_4^{2-}$ ) est négligeable lorsque  $C < 0,4$  M.

3) Les valeurs des  $\epsilon_j$  calculées à partir des mesures effectuées ultérieurement à 390, 410, 425, 440, 460, 480, 540, 560 et 600 nm justifient à posteriori notre approximation (tableau I et fig. 5).

Pour  $\lambda > 500$  nm, les valeurs obtenues pour  $\epsilon_3$  (avec  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$ ) sont négatives, mais très peu différentes de zéro. Nous avons alors également posé  $\epsilon_3 = 0$  à ces longueurs d'onde, en n'ajustant que  $\epsilon_4$ .

Les résultats de nos calculs sont reportés dans le tableau I.

**Discussion.**

*a) Valeurs des constantes.*

La valeur  $\beta_1 = 5,0 \pm 2,3$  résultant de nos calculs confirme la valeur  $4,76 \pm 1,6$  trouvée par WATELLE et KEITA par quatre méthodes d'études différentes, dans des milieux de faible concentration en bromure (10). Elle est par contre en désaccord avec les résultats de toutes les autres études effectuées dans des milieux très riches en acide perchlorique (5-9).

La figure 4 montre que, dans les milieux étudiés par KRUIH ( $0,4 \leq C \leq 0,96$ ) et interprétés par lui comme ne renfermant qu'un seul complexe  $\text{CuBr}^+$ , il se forme entre 12 et 22 % de  $\text{CuBr}_2$  et, pour les milieux les plus riches en bromure, 3 % de  $\text{CuBr}_3^-$ . KRUIH avait lui-même contesté son interprétation (6) en montrant que la linéarité du graphe  $\frac{\gamma}{D} = f\left(\frac{1}{C}\right)$  ( $\gamma$  étant la concentration analytique

TABLEAU I (\*\*)

Résultat de l'interprétation numérique des mesures à l'aide des constantes:  $\beta_1 = 5,0$ ;  $\beta_2 = 2,5$ ;  $\beta_3 = 0,52$  et  $\beta_4 = 0,09$ .

$\lambda$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$\epsilon_4$	$S^\lambda$	$\sigma^\lambda$	N
250 (*)	55,3	710	575	1 986	0,000 65	0,006	24
270 (*)	190	1 671	1 352	3 362	0,000 24	0,003	24
280 (*)	247	2 111	1 325	3 571	0,000 40	0,004	24
300 (*)	167	1 656	2 303	3 408	0,000 34	0,004	24
320 (*)	74,6	969	2 594	3 862	0,000 76	0,006	24
350 (*)	20,9	390	1 527	2 796	0,003 39	0,013	24
390	2,3	76,6	554	1 230	0,000 69	0,006	24
410	0	52,6	120	982	0,004 99	0,016	24
425	0	23,7	122	553	0,002 85	0,012	24
440	0	0	145	319	0,030 91	0,039	24
460	0	0	94,7	249	0,022 05	0,033	24
480	0	0	53,5	328	0,035 12	0,042	24
505 (*)	0	0	0	569	0,034 98	0,039	24
515 (*)	0	0	0	578	0,035 84	0,039	24
540-	0	0	0	430	0,023 29	0,034	24
560	0	0	0	279	0,162 08	0,090	24
585 (*)	0	0	0	234	0,112 63	0,070	24
600	0	0	0	192	0,170 37	0,092	24

(\*) (Longueurs d'onde prises en compte pour le calcul des  $\beta_j$ )

(\*\*) [Les définitions de  $\epsilon_j$ ,  $S^\lambda$ ,  $\sigma^\lambda$  et N ont été données dans un mémoire précédent (2).]

en cuivre et  $D$  la densité optique) n'implique pas nécessairement la présence d'un seul complexe  $\text{CuBr}^+$ , mais peut également être observée en présence de deux complexes, à condition que  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  satisfassent à la relation :

$$\epsilon_2 = \frac{\epsilon_1(1 \pm \sqrt{1-4R})}{2R} \quad \text{avec} \quad R = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

Les résultats de nos calculs montrent que cette relation est effectivement satisfaite à 280 nm : avec  $\beta_1 = 5$ ,  $\beta_2 = 2,5$  et  $\epsilon_1 = 247$ , la relation ci-dessus donne  $\epsilon_2 = 2196$  alors que nous trouvons  $\epsilon_2 = 2111$ .

Notre étude montre également qu'il est impossible de déterminer de façon univoque les constantes d'équilibre des bromocuprates en se limitant à une étude spectrophotométrique dans l'UV, et ce en raison de la grande similitude des spectres électroniques des quatre complexes dans ce domaine spectral. Les calculs de moindres carrés que nous avons effectués en ne prenant en compte que les mesures effectuées aux six longueurs d'onde 250, 270, 280, 300, 320 et 350, jusqu'à  $C = 2 \text{ M}$ , en postulant l'existence de trois complexes bromés, montrent que la somme des carrés des écarts relatifs cumulés sur les six longueurs d'onde, ne cesse de décroître à mesure que  $\beta_1$  augmente, rapidement d'abord jusqu'à  $\beta_1 = 8$ , puis très lentement, même encore pour les valeurs de  $\beta_1$  aussi grandes que 80. Pour  $8 \leq \beta_1 \leq 80$ , l'écart-type  $\sigma$  reste inférieur à 0,6 %, c'est-à-dire inférieur à la précision des mesures.

Seule une étude prenant en compte *simultanément* les variations de l'absorption dans l'UV et le visible peut permettre une élucidation du problème des bromocuprates. En effet, il n'est alors pas possible d'imputer à tort l'absorption entre 400 et 500 nm exclusivement à  $\text{CuBr}^+$  ou  $\text{CuBr}_2$ , comme il se pourrait pour l'UV : l'interprétation des mesures effectuées dans le visible montre sans ambiguïté la présence de complexes plus fortement bromés.

### b) Spectres électroniques.

La figure 5 montre que, entre 250 et 600 nm,  $\text{CuBr}^+$  et  $\text{CuBr}_2$ , tout comme  $\text{CuCl}^-$  et  $\text{CuCl}_2$ , ont une seule bande d'absorption à 280-285 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 250$  et 2 100 respectivement) tandis que cette bande de transfert de charge apparaît, pour les chlorocuprates, à 250 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 1'000$  et 2 400 respectivement) (2). Dans les deux cas, le coefficient d'extinction spécifique de  $\text{CuX}_2$  ( $X = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ) est plus élevé que celui de  $\text{CuX}^+$ . Alors que  $\text{CuBr}_3^-$  n'a qu'une seule bande de transfert de charge, à 270 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 3'000$ ),  $\text{CuBr}_3^-$  en a trois dont deux dans l'UV, à 270 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 1'300$ ) et à 320 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 2'600$ ), et une, plus faible, à 440 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 180$ ).  $\text{CuBr}_4^{2-}$  a quatre bandes d'absorption entre 250 et 600 nm : trois bandes intenses à 280 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 3'600$ ), 320 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 4'000$ ), et 510-520 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 600$ ), et un épaulement à 410 nm. De plus, le fait que la bande à 510-520 nm n'est pas symétrique mais présente une absorption résiduelle du côté des grandes longueurs d'onde ( $\epsilon \approx 200$ ) peut être dû à la présence d'une bande supplémentaire, de faible  $\epsilon$ , vers 600 nm. Rappelons que notre étude précédente des chlorocuprates avait montré, pour  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , dans la même zone spectrale, la présence de trois bandes, à 240 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 3'200$ ), 265-270 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 3'700$ ) et 370-380 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 300$ ).

Seul le spectre de  $\text{CuBr}_4^{2-}$  a été très étudié, tant dans l'état solide (12, 13) qu'en solution dans les sels fondus (14) et dans des solvants organiques (12, 15, 16). C'est donc le seul que nous discuterons ici. Le tableau II, qui résume les résultats des études antérieures et permet de les comparer aux nôtres, montre que, pour  $\text{CuBr}_4^{2-}$  en solution aqueuse, nous retrouvons toutes les bandes de transfert de charge observées à la fois dans les solides et en milieu sel fondu.

Contrairement à l'ion  $\text{CuCl}_4^{2-}$  qui, selon la taille du cation associé, peut avoir deux structures différentes dans les solides ( $D_{2d}$  ou  $D_{4h}$ ), l'ion  $\text{CuBr}_4^{2-}$  ne présente, dans

TABLEAU II

Spectre électronique de l'ion  $\text{CuBr}_4^{2-}$  dans divers milieux.

Réf.	Solides			Solutions			
	(12)	(13)	(12)	Sels fondus	Solvants organiques		Eau
	(14)	(15) (12)	(16) (12)	(14)	(15) (12)	(16) (12)	notre étude
	$\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$	$\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$	$(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{CuBr}_4$	Dans $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ 110 °C	Dans EtOH + LiBr 3M	Dans DMF	résultat de calculs
Bandes de transfert de charge	— 430 525 600 (ép)	270 344 515	— 340 425 525 590	350 425 540 625	270 350 430 540 600	270 350 430 540 600	280 320 410 (ép) 510-520 ≈ 600

— : Domaine non exploré.  
(ép) : Épaulement.

les solides connus, à pression ordinaire, que la structure tétraédrique légèrement distordue de symétrie  $D_{2d}$  (17). GRIFFITHS et TRACEY admettent que l'ion en solution dans le bromure de tétrabutylphosphonium fondu a la même structure  $D_{2d}$  (14). Nos résultats apportent des arguments en faveur de cette même structure pour l'ion  $CuBr_4^{2-}$  en solution aqueuse.

est inférieur à 2 M, et pendant 24 h quand C est supérieur à 2 M. En conséquence, toutes les mesures concernant les solutions riches en bromure ( $C > 2 M$ ) ont été réalisées dans les 24 heures suivant la préparation des solutions. L'ensemble de toutes les mesures était terminé dans les 48 h.

Les détails expérimentaux sont identiques à ceux que nous avons déjà décrits dans l'une de nos publications antérieures (1). Les calculs ont été réalisés sur UNIVAC 1108.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les solutions étudiées avaient une concentration analytique en bromure, C, variant de 0,2 à 4,8 M et une concentration analytique en cuivre,  $\gamma$ , égale à  $9 \cdot 10^{-4}$  M pour les mesures dans l'UV et à  $9 \cdot 10^{-3}$  M pour les mesures dans le visible. Le bromure était apporté par NaBr R.P. et le cuivre par une solution stock 1,5 M en perchlorate de cuivre et 5 M en ions perchlorate, préparée à partir de  $CuO$  R.P.,  $HClO_4$  R.P. et  $NaClO_4$ ,  $H_2O$  Fluka P.A. (1).

La force ionique était maintenue constante et égale à 5 M par des mélanges de  $NaClO_4$  et NaBr. Elle a été choisie élevée de sorte qu'il soit possible d'atteindre de fortes concentrations en bromure, favorisant la formation des complexes les plus bromés. La formation de complexes polynucléaires a été évitée en maintenant toujours  $\gamma < C$  : c'est pourquoi seule la formation de complexes mononucléaires est envisagée dans l'interprétation.

L'hydrolyse du cuivre a été éliminée en maintenant le pH des solutions égal à 2.

Alors que les solutions de chlorocuprates sont stables, à 25 °C, durant plusieurs semaines, les solutions de bromocuprates évoluent beaucoup plus rapidement lorsque leur concentration en bromure est supérieure à 2 M. Nous avons vérifié que leur densité optique ne varie pas pendant 15 jours quand C

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. J. SCHWING-WEILL, *Bull. Soc. chim.*, 1973, **3**, 823.
- (2) M. J. SCHWING-WEILL et M. A. KHAN, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2202.
- (3) H. L. RILEY et H. C. SMITH, *J. chem. Soc.*, 1934, p. 1448.
- (4) C. W. DAVIES, *J. chem. Soc.*, 1938, p. 448.
- (5) M. W. LISTER et P. ROSENBLUM, *Canad. J. Chem.*, 1960, **38**, 1827.
- (6) R. KRUIH, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 4865.
- (7) R. NASANEN, *Acta chem scand.*, 1950, **4**, 816.
- (8) P. S. FARINGTON, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 966.
- (9) S. MATSUO, *J. chem. Soc. Japan*, 1961, **82**, 1330.
- (10) G. WATELLE-MARION et D. KEITA, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 2108.
- (11) Z. Z. HUGUS et A. A. EL-AWADY, *J. phys. Chem.*, 1971, **75** (19), 2954.
- (12) J. C. BARNES et D. N. HUME, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 444.
- (13) P. J. WANG et H. G. DRICKHAMER, *J. chem. Phys.*, 1973, **59**, 559.
- (14) T. R. GRIFFITHS et D. C. TRACEY, *J. inorg. nucl. Chem.*, 1971, **33**, 2113.
- (15) E. M. KOSOWER, R. L. MARTIN et V. W. MELOCHE, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 1509.
- (16) C. FURLANI et G. MORPURGO, *Theor. Chim. Acta, Berlin*, 1963, **1**, 102.