

Etude de Complexes Acide de Lewis–Halogénure d'Acide. I. Structure Cristalline des Hexachloroantimonate, Tétrachloroaluminate et Tétrachlorogallate de Méthyl Oxocarbonium

PAR J.-M. LE CARPENTIER ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, BP 296 R/8, 67 Strasbourg, France*

(Reçu le 23 septembre 1971)

The structure of the methyloxocarbonium ion was investigated in three salts: $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$, $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ and $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ by X-ray crystallography. Three dimensional X-ray data were collected on a diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation). The structures were solved by Patterson methods and refined by full-matrix least-squares analysis. The crystal structures provide direct proof of an ionic structure in the solid state. In each salt the methyloxocarbonium ion is linear and no association of the oxocarbonium ion with the anions other than ionic crystal packing is observed in accordance with the infrared spectrum.

Introduction

En 1943, Seel isole et caractérise le premier sel d'acylium stable et bien défini: $\text{BF}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$. Le caractère ionique du tétrafluorobate de méthyl oxocarbonium a été ensuite confirmé par les études infra-rouge de Susz & Wuhrmann (1957). Ultérieurement l'existence d'un nombre important de sels d'oxocarbonium a été démontrée par spectroscopie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire (Susz & Wuhrmann, 1957; Susz & Cassimatis, 1961; Olah, 1962, 1963; Olah, Kuhn, Tolgyesi & Baker, 1962; Olah, Tolgyesi, Kuhn, Moffatt, Bastien & Baker, 1963; Olah & Comisarow, 1966, 1967).

Boer (1966), en déterminant la structure cristalline du sel $\text{SbF}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$, apporte une preuve directe de l'existence des ions oxocarbonium et établit la géométrie de l'ion méthyl oxocarbonium, caractérisée par une distance carbone-oxygène très courte, 1,11 Å, et une distance carbone-carbone nettement inférieure à celle qui a été déterminée dans les espèces iso-électroniques CH_3-CN et $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Nous avons isolé sous forme cristalline les sels $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$, $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ et $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$. Le but de cette étude structurale est de déterminer la géométrie de l'ion méthyl oxocarbonium et d'expliquer, dans le cas des systèmes catalytiques $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ et $\text{GaCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$, le doublet à 2200 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} de leur spectre infra-rouge.

Partie expérimentale

Préparation et recristallisation

Ces composés sont particulièrement sensibles à l'action de la vapeur d'eau. L'ensemble des manipulations a été réalisé dans une boîte à gants 'V.A.C.' dont

l'atmosphère est desséchée par circulation continue sur tamis moléculaires. La concentration résiduelle de vapeur d'eau dans l'atmosphère de travail est de l'ordre de quelques ppm.

Le composé $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ est formé par réaction des constituants en solution dans le chloroforme. Les monocristaux ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution saturée à 40°C.

Le sel $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ est difficile à recristalliser. Les recristallisations effectuées dans les solvants chlorés CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$... ou dans le sulfure de carbone sont restées sans résultats. L'utilisation de mélange 1:1 $\text{SOCl}_2-\text{CHCl}_3$ ou $\text{SOCl}_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ nous a permis d'obtenir les monocristaux nécessaires à l'étude radiocristallographique.

Le sel $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ a été préparé et recristallisé de façon analogue.

Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Les études radiocristallographiques ont été réalisées sur des cristaux scellés dans des capillaires en verre de Lindemann. Les dimensions de la maille élémentaire et le groupe de symétrie de chaque composé ont été déterminés sur chambre de précession à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène. L'instabilité de ces complexes rend la mesure des densités aléatoire; nous n'avons pas effectué de détermination directe de cette grandeur.

Le sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ cristallise dans le système orthorhombique. Les extinctions systématiques des réflexions $h+k+l=2n+1$ sont compatibles avec les groupes spatiaux $Immm$, $I222$ et $Imm2$. Seul, le groupe $Imm2$ permet de rendre compte d'une structure ordonnée comportant deux ions SbCl_6^- et CH_3CO^+ dans la maille cristalline. Toutefois, pour décrire la structure dans ce groupe, il faut admettre une distribution désordonnée des atomes d'hydrogène du groupement méthyle.

* Laboratoire de cristallographie associé au C.N.R.S.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a = 7,144 \pm 0,003 \text{ \AA} & V = 518 \text{ \AA}^3 \\ b = 9,091 \pm 0,005 & M = 377,5 \\ c = 7,974 \pm 0,004 & Z = 2 \end{array}$$

La densité calculée est égale à $2,42 \text{ g.cm}^{-3}$ pour deux motifs par maille.

Les tétrachloroaluminate et tétrachlorogallate de méthyl oxocarbonium sont isotopes. Ils appartiennent au système orthorhombique. Les extinctions systématiques relevées du type $k+l=2n+1$ pour $0kl$ et $h=2n+1$ pour $hk0$, correspondent au groupe $Pnma$ ou à son homologue non centrosymétrique $Pan2_1$.

Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} \text{AlCl}_4^- \text{ CH}_3\text{CO}^+ & \\ a = 11,158 \pm 0,009 \text{ \AA} & V = 856 \text{ \AA}^3 \\ b = 7,108 \pm 0,006 & M = 211,9 \\ c = 10,796 \pm 0,010 & Z = 4 \end{array}$$

La densité calculée vaut $1,64 \text{ g.cm}^{-3}$ pour quatre molécules par maille.

$$\begin{array}{ll} \text{GaCl}_4^- \text{ CH}_3\text{CO}^+ & \\ a = 11,16 \pm 0,02 \text{ \AA} & V = 859 \text{ \AA}^3 \\ b = 7,13 \pm 0,01 & M = 254,6 \\ c = 10,79 \pm 0,02 & Z = 4 \end{array}$$

La densité calculée vaut $1,97 \text{ g.cm}^{-3}$ pour quatre molécules par maille.

Les intensités diffractées par le sel $\text{SbCl}_6^- \text{ CH}_3\text{CO}^+$ ont été mesurées sur diffractomètre automatique Picker, à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène ($\lambda K\alpha \text{ Mo} = 0,71069 \text{ \AA}$), en utilisant la technique de balayage $\theta/2\theta$.

La matrice d'orientation et les valeurs des paramètres de la maille cristalline avec leurs écarts-type, ont été calculés à partir d'un affinement par moindres carrés sur les angles 2θ , ω et χ de 12 réflexions indépendantes centrées par le diffractomètre.

L'appareil employé était équipé d'un monochromateur à lame de graphite assurant un rendement de 75% et d'une gamme d'atténuateurs limitant à 10^4 par seconde le nombre d'impulsions reçues par le compteur à scintillation. Le fond continu a été mesuré pendant 20 secondes de part et d'autre de chaque réflexion. La vitesse de balayage en 2θ était de 2° par minute. L'ouverture rectangulaire du compteur à scintillation a été ajustée par essais et erreurs sur les réflexions les plus intenses. Le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène laissait passer 98% du faisceau transmis.

Trois taches de référence (600, 060, 006), mesurées toutes les 30 réflexions ont permis de contrôler l'enregistrement et de déterminer, en calculant l'écart-type relatif sur leur intensité, le coefficient de stabilité des mesures $s=0,04$.

La mesure des intensités a été réalisée à l'aide d'un cristal prismatique, de dimensions $0,09 \times 0,11 \times 0,20 \text{ mm}$, délimité par les faces $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}0\bar{1}\}$, $\{010\}$, $\{0\bar{1}0\}$. La plus grande dimension du cristal a

été orientée selon l'axe φ du diffractomètre de manière à limiter les effets de l'absorption. Nous avons évalué expérimentalement la variation des facteurs d'absorption en fonction de l'angle φ . Les écarts observés restaient inférieurs à 5%. L'étude structurale a été effectuée en considérant la valeur moyenne des intensités des réflexions équivalentes hkl , $hk\bar{l}$, $h\bar{k}l$ et $h\bar{k}\bar{l}$; 653 réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I < 0,40$ ont été retenues.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. En dépit du coefficient d'absorption linéaire élevé ($\mu = 41 \text{ cm}^{-1}$) nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption, car nous avons montré expérimentalement que ses effets étaient négligeables.

Les intensités diffractées par le sel $\text{AlCl}_4^- \text{ CH}_3\text{CO}^+$ ont été enregistrées sur diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène.

Le faisceau primaire était monochromatisé par une lame de silicium réfléchissant suivant le plan (111). Le fond continu a été mesuré pendant 20 secondes de part et d'autre de chaque réflexion. Nous avons choisi une vitesse de balayage en ω de $2,5^\circ$ par minute et une ouverture de $1,5^\circ$ pour le compteur à scintillation. Le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène, laissait passer 98% du faisceau transmis.

La mesure des intensités a été réalisée au moyen d'un cristal prismatique, allongé suivant la direction [100], de dimensions $0,15 \times 0,20 \times 0,30 \text{ mm}$. L'axe cristallographique [100] a été aligné avec l'axe ω de l'appareil. Nous avons enregistré les strates $0kl$ à $12kl$ avec une élévation du compteur à scintillation inférieure à 55° . 463 réflexions indépendantes correspondant aux valeurs moyennes des intensités des réflexions hkl et $h\bar{k}l$ et satisfaisant l'inégalité $\sigma(I)/I < 0,40$ ont été utilisées pour l'étude structurale.

La stabilité du cristal a été vérifiée par la mesure périodique de trois réflexions de référence. Les intensités relevées pour ces réflexions n'ont montré aucune décomposition significative du cristal pendant l'enregistrement et nous ont permis de définir le facteur de stabilité des mesures $s=0,05$.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les variations du facteur de transmission étant faibles, nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption ($\mu = 11,5 \text{ cm}^{-1}$).

Les études radiocristallographiques préliminaires ont mis en évidence l'isotypie des sels $\text{AlCl}_4^- \text{ CH}_3\text{CO}^+$ et $\text{GaCl}_4^- \text{ CH}_3\text{CO}^+$. Ce dernier possède donc une structure cristalline très voisine de celle du complexe $\text{AlCl}_4^- \text{ CH}_3\text{CO}^+$ et n'a pas fait l'objet d'une étude structurale approfondie.

Détermination et affinement des structures

Les structures cristallines ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer & Waber (1965), en fonction de $\sin \theta/\lambda$.

Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de chlore, d'aluminium et d'antimoine :

$$f_i = f_{0j} + \Delta f' + i\Delta f'' .$$

Les valeurs des coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont celles de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *SFLS 5* (Prewitt, 1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ a été définie par Corfield, Doedens & Ibers (1967).

Les facteurs de stabilité ont été déterminés à partir de l'écart-type relatif des intensités des réflexions de référence.

Détermination de la structure cristalline du sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$

Dans ce complexe la position de l'octaèdre SbCl_6^- est définie à une rotation près. Son orientation a été fixée à l'aide de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Le cation organique a été localisé sur la fonction de densité électronique calculée en introduisant les phases déterminées par la contribution de l'octaèdre SbCl_6^- aux facteurs de structure. La symétrie propre de l'octaèdre SbCl_6^- , jointe à la position presque centrosymétrique du cation organique ne permet pas de choisir le groupe spatial parmi les trois groupes de symétrie compatibles avec les extinctions systématiques relevées.

Afin d'assigner correctement le groupe de symétrie du complexe, nous avons affiné la structure dans le groupe spatial *Immm* et dans son homologue non centrosymétrique *Imm2*.

Dans un premier temps, nous avons affiné les coor-

données atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope.

Après affinement dans le groupe centrosymétrique *Immm* les indices de reliabilité R et R_w , portant sur l'ensemble des mesures, valent respectivement 0,096 et 0,135. Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène et de carbone du cation CH_3CO^+ sont égaux à 4,5 et 6,0 Å².

L'affinement dans le groupe non centrosymétrique permet de réduire les indices de reliabilité R et R_w aux valeurs 0,092 et 0,131. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de la partie organique sont sensiblement plus faibles que ceux qui ont été obtenus dans le premier cas: 4,0, 3,9 et 4,6 Å².

Nous avons continué les affinements en introduisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope de la forme $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ pour chaque atome et en éliminant de l'affinement les réflexions telles que $\Delta F > 3\sigma(F_o)$.

Après trois cycles d'affinement dans le groupe *Immm* 648 réflexions sur les 653 intensités mesurées étaient introduites dans l'affinement, les indices de reliabilité $R = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum|F_o|$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ portant sur l'ensemble des mesures valent respectivement 0,031 et 0,039.

L'affinement dans le groupe non centrosymétrique donne des résultats voisins. Les indices de reliabilité R et R_w portant sur les 648 réflexions considérées dans l'affinement, valent 0,029 et 0,035; ceux portant sur l'ensemble des mesures sont égaux à 0,030 et 0,039. Les déplacements sur les paramètres atomiques sont réduits au dixième de leur écart-type.

Les indices de reliabilité R et R_w prennent dans les deux affinements des valeurs voisines qui traduisent la similitude des deux hypothèses de structure. Ce

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^5$), *facteurs d'agitation thermique* et *facteurs d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^4$) du sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sb	00000	00000	00000	2,36	134 (1)	066 (1)	085 (1)	000	000	000
Cl(1)	00000	00000	29621 (35)	4,65	224 (5)	217 (4)	085 (2)	000	000	000
Cl(2)	00000	00000	-29612 (33)	4,59	221 (5)	212 (5)	087 (2)	000	000	000
Cl(3)	23594 (13)	18271 (9)	00000	4,07	166 (1)	993 (1)	225 (1)	-031 (1)	029 (6)	-28 (5)
O	00000	50000	16981 (329)	7,45	273 (43)	235 (35)	353 (52)	000	000	000
C(1)	00000	50000	03066 (211)	4,15	182 (21)	118 (16)	189 (51)	000	000	000
C(2)	00000	50000	-15145 (196)	3,69	279 (42)	082 (12)	105 (18)	000	000	000

Tableau 2. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^5$), *facteurs d'agitation thermique isotrope* et *facteurs d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^4$) du sel $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$

Les atomes répartis statistiquement sont indiqués par le signe: †

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Al	08947 (16)	25000	29294 (16)	3,64	071 (1)	161 (4)	088 (1)	000	008 (1)	000
Cl(1)	08293 (12)	00642 (18)	17865 (13)	5,99	140 (1)	172 (2)	161 (2)	-012 (2)	032 (1)	045 (1)
Cl(2)	25579 (16)	25000	38934 (19)	7,44	082 (1)	602 (9)	130 (2)	000	-011 (1)	000
Cl(3)	-05640 (16)	25000	41868 (17)	5,80	094 (1)	350 (6)	121 (2)	000	034 (1)	000
O†	31480 (134)	75000	40905 (90)	8,82	249 (19)	429 (35)	115 (9)	000	077 (10)	000
C(1)†	33361 (78)	75000	30549 (239)	13,45	062 (7)	133 (17)	741 (47)	000	-093 (18)	000
C(2)†	35674 (80)	75000	17553 (76)	6,52	115 (9)	457 (33)	098 (8)	000	-026 (6)	000

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés (x 10) pour le composé SbCl6-CH3CO+

Table with columns H, K, L, FC, FO and rows of numerical data for the SbCl6-CH3CO+ complex.

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés (x 10) pour le composé AlCl4-CH3CO+

Table with columns H, K, L, FC, FO and rows of numerical data for the AlCl4-CH3CO+ complex.

Table with columns H, K, L, FC, FO and rows of numerical data, likely a continuation or related data to Table 3.

critère ne permet pas d'assigner avec certitude le groupe spatial du complexe SbCl6-CH3CO+.

Dans le groupe Imm2, l'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène du cation caractéristique d'une répartition ordonnée. En effet, les axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes de l'ion méthyl oxocarbonium ont des valeurs comparables dans les trois directions, alors qu'une répartition désordonnée de l'ion organique correspondant au groupe Immm, se traduirait par des valeurs particulièrement élevées des facteurs de température selon l'axe d'allongement z du cation CH3CO+.

La description de l'agitation thermique anisotrope du cation organique, les valeurs légèrement inférieures des facteurs de reliabilité R et Rw dans le groupe non centrosymétrique nous ont conduits à décrire la structure du complexe SbCl6-CH3CO+ dans le groupe spatial Imm2, bien que ces arguments ne constituent pas une preuve absolue.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans le Tableau 1. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients Beq sont les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents, calculés à partir des beta_i.

Détermination de la structure du sel AlCl4-CH3CO+

La fonction de Patterson tridimensionnelle est compatible avec le groupe centrosymétrique Pnma. Son étude nous a permis de déterminer les coordonnées atomiques des cinq atomes du tétraèdre AlCl4-. Un calcul de densité électronique, effectué avec les signes

déterminés par la contribution de la partie minérale aux facteurs de structure, fait apparaître le cation organique.

Le groupement méthyle et l'atome d'oxygène de l'ion CH_3CO^+ étant sensiblement équidistants de l'atome de carbone central, nous n'avons pas réussi à les distinguer sur la fonction de densité électronique.

Nous avons alors effectué un affinement par moindres carrés des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope, en utilisant les facteurs de diffusion du carbone pour les trois atomes de l'ion méthyl oxocarbonium. Trois cycles d'affinement réduisent l'indice R de 0,17 à 0,08 mais ne permettent pas d'identifier les deux extrémités du cation CH_3CO^+ .

Nous avons continué l'affinement de la structure, en introduisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes. Après trois cycles d'affinement, les déplacements sur les paramètres atomiques sont réduits au vingtième de leur écart-type. Les indices de reliabilité R et R_w , portant sur l'ensemble des 463 réflexions mesurées prennent les valeurs 0,040 et 0,059; ceux portant sur les 454 réflexions telles que $\Delta F < 5\sigma(F_o)$ sont égaux à 0,037 et 0,048.

La valeur du β_{33} de l'atome de carbone central du cation organique, particulièrement élevée, met en évidence la répartition statistique du cation méthyl oxocarbonium dans la maille cristalline: les positions du groupement méthyle et de l'atome d'oxygène s'échangent d'une maille à l'autre.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont indiquées avec leurs écarts-type dans le Tableau 2.

Les valeurs des facteurs de structure, calculées et observées pour les deux complexes, sont groupées dans les Tableaux 3 et 4.

Description de la structure cristalline du sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$

Cohésion cristalline

Les octaèdres SbCl_6^- , situés sur des sites cristallographiques de symétrie $mm2$, occupent les sommets et le centre de la maille cristalline (Fig. 1). Nous avons relevé dans le Tableau 5 les contacts chlore-chlore qui s'établissent entre chaque anion et ceux de son entourage. Les contacts $\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(2) = 3,25 \text{ \AA}$, nettement inférieurs au double du rayon de van der Waals de l'atome de chlore, montrent que l'empilement des octaèdres SbCl_6^- est particulièrement compact. Les anions CH_3CO^+ , linéaires, occupent aussi des sites cristallographiques de symétrie $mm2$ et remplissent les lacunes octaédriques du réseau des anions SbCl_6^- .

Les contacts interioniques les plus courts, s'établissent entre l'atome de carbone C(1) du cation organique et les atomes de chlore Cl(3) cristallographiquement équivalents: $\text{C}(1)\cdots\text{Cl}(3) = 3,34 \text{ \AA}$. En considérant des rayons de van der Waals égaux à 1,80 et 1,60 Å (Pauling, 1960), respectivement pour les atomes de chlore et de carbone, la distance C(1)-Cl(3) est inférieure à

Tableau 5. *Contacts interioniques et contacts de van der Waals dans le sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$*

	Position*	Distance (Å)
$\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(2)$	1/001	3,25
$\text{Cl}(2)\cdots\text{Cl}(1)$	1/00 $\bar{1}$	3,25
$\text{Cl}(3)\cdots\text{Cl}(3)$	2/100	3,78
$\text{C}(1)\cdots\text{Cl}(3)$	1/000	3,34
$\text{C}(1)\cdots\text{Cl}(3)$	2/000	3,34
$\text{C}(1)\cdots\text{Cl}(3)$	3/010	3,34
$\text{C}(1)\cdots\text{Cl}(3)$	4/010	3,34
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	1/000	3,55
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	2/000	3,55
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	3/010	3,55
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	4/010	3,55
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(1)$	5/00 $\bar{1}$	3,59
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(1)$	5/ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	3,59
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	5/ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	3,75
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	6/00 $\bar{1}$	3,75
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	7/ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	3,75
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	8/00 $\bar{1}$	3,75
$\text{O}\cdots\text{Cl}(2)$	5/000	3,58
$\text{O}\cdots\text{Cl}(2)$	5/ $\bar{1}$ 00	3,58
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	1/000	3,60
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	2/000	3,60
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	3/010	3,60
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	4/010	3,60
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	5/ $\bar{1}$ 00	3,65
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	6/000	3,65
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	7/ $\bar{1}$ 00	3,65
$\text{O}\cdots\text{Cl}(3)$	8/000	3,65

* Le premier atome appartient à la molécule en position x, y, z . Le second se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres correspondent aux translations, en unités relatives, selon les axes a, b et c . Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $-x, y, z$; (3): $x, -y, z$; (4): $-x, -y, z$; (5): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; (6): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; (7): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (8): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

la somme des rayons de van der Waals des deux atomes.

Les distances les plus courtes entre l'atome d'oxygène et les atomes de chlore de son entourage sont égales à 3,60 Å, donc nettement supérieures à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes: l'oxygène ne montre aucune tendance à s'associer avec les atomes de chlore voisins.

Le groupement méthyle du cation CH_3CO^+ est en contact avec dix atomes de chlore, distants de 3,60 à 3,80 Å (Tableau 5). Ces distances proches de la somme des rayons de van der Waals de l'atome de chlore et du groupement méthyle caractérisent des interactions faibles.

En dehors des contacts interioniques, il n'y a aucune association entre l'ion méthyl oxocarbonium et les anions SbCl_6^- .

Les forces de cohésion cristalline résultent aussi bien des contacts interioniques entre anions et cations, que des contacts de van der Waals entre les atomes de chlore des différents anions SbCl_6^- .

Géométrie de l'anion SbCl_6^-

Les longueurs et angles de liaison de l'ion SbCl_6^- (Tableau 6) montrent qu'il s'écarte très peu de la symétrie octaédrique idéale. Les contacts $\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(2)$

particulièrement courts sont en accord avec la légère contraction observée sur les distances Sb-Cl(1) et Sb-Cl(2). La longueur moyenne de la liaison Sb-Cl est égale à 2,364 Å.

Tableau 6. Géométrie des ions CH_3CO^+ et SbCl_6^-

Longueurs de liaison (Å)			
Sb-Cl(1)	2,362 (2)	C(1)-O	1,109 (30)
Sb-Cl(2)	2,362 (2)	C(1)-C(2)	1,452 (24)
Sb-Cl(3)	2,367 (2)		
Angles de liaison (°)			
Cl(1)-Sb-Cl(2)	180,00	Cl(3)-Sb-Cl(3')	90,84 (0,05)
Cl(3)-Sb-Cl(3')	180,00	Cl(3)-Sb-Cl(3'')	89,16 (0,05)
Cl(1)-Sb-Cl(3)	90,00	O-C(1)-C(2)	180,00
Cl(2)-Sb-Cl(3)	90,00		

Géométrie de l'ion méthyl oxocarbonium

Le cation CH_3CO^+ occupe un site de symétrie $mm2$: ses trois atomes sont donc alignés. La distance carbone-oxygène, 1,109(30) Å, est proche de la distance déterminée dans l'oxyde de carbone, elle est significativement plus courte que celle qui intervient dans les halogénures d'acides.

La distance carbone-carbone est égale à 1,452 (24) Å. Elle est voisine de celle qui caractérise les composés isoélectroniques de l'ion méthyl oxocarbonium $\text{CH}_3\text{-CN}$ et $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ où le carbone présente également une hybridation sp^1 .

Description de la structure cristalline du sel $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$

Cohésion cristalline

La répartition des ions AlCl_4^- et CH_3CO^+ dans la maille cristalline est représentée sur la Fig. 2. Les deux ions AlCl_4^- et CH_3CO^+ admettent le miroir cristallographique en $y = \frac{1}{2}$ comme plan de symétrie. Les trois atomes du cation organique, l'atome d'aluminium, et deux des atomes de chlore de l'anion sont contenus dans le plan de symétrie; les deux atomes de chlore restants sont symétriques par rapport à ce plan.

Comme dans le sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$, les contacts interioniques les plus courts s'établissent entre l'atome central du cation organique et les atomes de chlore des anions voisins. La Fig. 3 rend compte de l'entourage de l'ion méthyl oxocarbonium. On note quatre contacts chlore-carbone inférieurs à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes, qui se répartissent en deux paires symétriques par rapport au miroir cristallographique. Les distances carbone-chlore valent respectivement 3,33 et 3,56 Å.

Bien que l'ion méthyl oxocarbonium soit distribué statistiquement dans la maille cristalline, les distances $\text{C}(1) \cdots \text{Cl}(1)$ calculées sont proches de celles qui interviennent effectivement dans le cristal, car le plan moyen défini par les quatre atomes de chlore Cl(1) est grossièrement perpendiculaire à la direction $\text{O} \cdots \text{C}(2)$: les angles $\text{O}-\text{C}(1)-\text{Cl}(1)$ sont respectivement égaux à 93 et 102°.

Il en est tout autrement pour les contacts chlore-méthyle et chlore-oxygène, car les positions déterminées dans l'affinement ne correspondent pas aux positions atomiques réelles, mais au barycentre des différents sites occupés par le groupement méthyle et l'atome d'oxygène. Nous remarquerons néanmoins que les distances entre les extrémités du cation CH_3CO^+ et les atomes de chlore voisins sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes de chlore et d'oxygène. En conséquence, il n'y a aucune association entre l'atome d'oxygène et les atomes de chlore des anions AlCl_4^- .

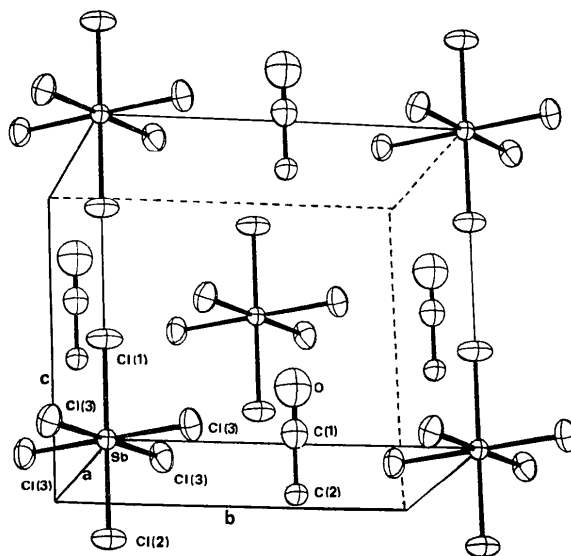


Fig. 1. Répartition des ions SbCl_6^- et CH_3CO^+ dans la maille cristalline.

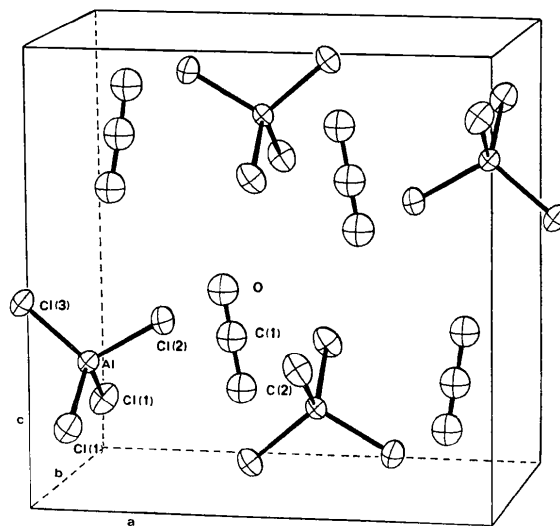


Fig. 2. Répartition des ions AlCl_4^- et CH_3CO^+ dans la maille cristalline.

Le Tableau 7 où nous avons rassemblé les contacts de van der Waals et les contacts interioniques, montre que l'empilement cristallin du sel $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ est beaucoup moins compact que celui du sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$.

Tableau 7. *Contacts interioniques et contacts de van der Waals dans le sel $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$*

	Position*	Distance (Å)
$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(1)$	7/010	3,64
$\text{O} \cdots \text{Cl}(3)$	3/001	3,43
$\text{O} \cdots \text{Cl}(1)$	4/010	3,57
$\text{O} \cdots \text{Cl}(1)$	6/000	3,57
$\text{O} \cdots \text{Cl}(2)$	1/010	3,62
$\text{O} \cdots \text{Cl}(2)$	1/000	3,62
$\text{O} \cdots \text{Cl}(1)$	2/000	3,63
$\text{O} \cdots \text{Cl}(1)$	8/010	3,63
$\text{C}(1) \cdots \text{Cl}(1)$	2/000	3,33
$\text{C}(1) \cdots \text{Cl}(1)$	8/010	3,33
$\text{C}(1) \cdots \text{Cl}(1)$	1/010	3,60
$\text{C}(1) \cdots \text{Cl}(1)$	7/000	3,60
$\text{C}(1) \cdots \text{Cl}(2)$	1/010	3,77
$\text{C}(1) \cdots \text{Cl}(2)$	1/000	3,77
$\text{C}(2) \cdots \text{Cl}(2)$	4/01 $\bar{1}$	3,33
$\text{C}(2) \cdots \text{Cl}(1)$	2/000	3,49
$\text{C}(2) \cdots \text{Cl}(1)$	8/010	3,49
$\text{C}(2) \cdots \text{Cl}(3)$	4/01 $\bar{1}$	3,55
$\text{C}(2) \cdots \text{Cl}(1)$	1/010	3,56
$\text{C}(2) \cdots \text{Cl}(1)$	7/000	3,56

* Les notations utilisées sont les mêmes que celles du Tableau 5. Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; (3): $-x, \frac{1}{2} + y, -z$; (4): $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$; (5): $-x, -y, -z$; (6): $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (7): $x, \frac{1}{2} - y, z$; (8): $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$.

Géométrie de l'anion AlCl_4^-

Les longueurs et angles de liaison de l'anion AlCl_4^- , indiqués dans le Tableau 8, montrent qu'il s'écarte légèrement de la symétrie tétraédrique idéale. Les déformations observées résultent des erreurs expérimentales et des distortions dûes aux forces de cohésion cristalline. La longueur moyenne de la liaison Al-Cl est égale à 2,125 Å, elle est très voisine de la longueur de liaison Al-Cl tabulée pour $\text{Na}^+ \text{AlCl}_4^-$ 2,13 Å (Baenziger, 1951).

Géométrie du cation CH_3CO^+

Le cation organique étant réparti statistiquement dans la maille cristalline, les positions atomiques déterminées pour les trois atomes dans l'affinement par moindres carrés ne correspondent pas aux positions réelles des atomes mais au centre de gravité de la densité électronique. En conséquence, cette structure ne permet pas d'atteindre les distances individuelles C(1)-O et C(2)-C(1) de l'ion CH_3CO^+ . En revanche, l'ion méthyl oxocarbonium étant linéaire et les facteurs de diffusion des atomes de carbone et d'oxygène étant comparables, la distance calculée entre les positions extrêmes correspond à sa longueur totale. Nous obtenons une distance égale à 2,56 Å, très voisine de

celle qui a été déterminée dans le sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$: $\text{O} \cdots \text{CH}_3 = 1,109 + 1,452 = 2,561$ Å.

Discussion

Géométrie de l'ion méthyl oxocarbonium

La géométrie de l'ion méthyl oxocarbonium déterminée dans les sels $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ et $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ diffère légèrement de celle qui a été établie par Boer (1966) dans le sel $\text{SbF}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$.

Les longueurs moyennes de la liaison carbone-oxygène déterminées dans les deux études sont identiques: 1,11 Å. Cette distance a été confirmée par l'ensemble résultats cristallographiques relatifs aux ions oxocarbonium (Le Carpentier & Weiss, 1968; Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

En revanche, on observe une différence de 0,07 Å sur la distance carbone-carbone: nous avons trouvé une longueur de liaison C- CH_3 égale à 1,45(2) Å, alors que Boer indique 1,385 (16) Å. Compte tenu des écarts-type relatifs aux deux déterminations, ces deux valeurs ne sont pas strictement différentes. Cependant, la longueur de liaison carbone-carbone obtenue dans l'étude structurale des ions oxocarbonium aromatiques est égale à 1,39 (1) Å (Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972); cette distance qui intervient entre atomes de carbone dont l'hybridation est $sp^1 sp^2$ indique que la valeur 1,385 Å trouvée dans l'ion CH_3CO^+ est probablement sous estimée.

En conséquence, la longueur de la liaison carbone-carbone dans l'ion méthyl oxocarbonium est certainement très proche de la valeur 1,46 Å déterminée dans les espèces isoélectroniques CH_3-CN et $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Les variations de la liaison CH_3-C observées dans l'étude cristallographique des sels $\text{SbF}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$,

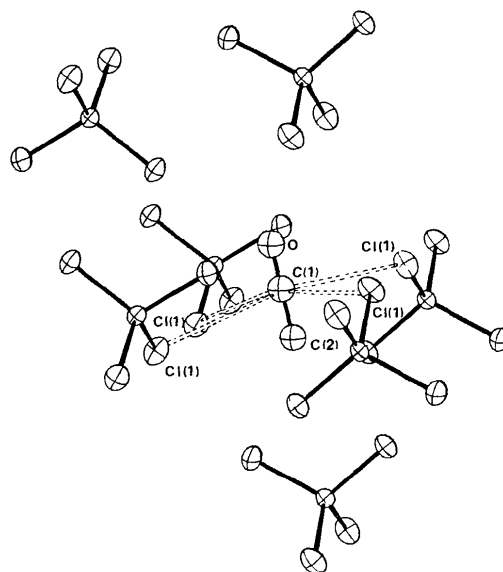


Fig. 3. Entourage du cation CH_3CO^+ dans le sel $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$.

$\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ et $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ résultent sans aucun doute des erreurs expérimentales. L'ensemble des déterminations structurales montre qu'à l'état solide la géométrie du cation CH_3CO^+ est indépendante de l'anion qui lui est associé et qu'en dehors des contacts interioniques il n'y a aucune association entre l'ion organique CH_3CO^+ et les anions MX_n^- .

Spectre d'absorption infrarouge des systèmes catalytiques $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ et $\text{GaCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$

Le système catalytique $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ a fait l'objet d'un nombre important d'études spectroscopiques. Susz & Wuhrmann (1957) ont publié le spectre infrarouge du complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ enregistré à -15°C . Il est caractérisé par la disparition de la fréquence associée à la vibration de valence du groupe-carbonyle du chlorure d'acétyle et l'apparition

d'une bande d'absorption intense à 2300 cm^{-1} ; les bandes d'absorption correspondant au complexe donneur-accepteur sont d'intensité faible. Ces résultats conduisent les auteurs à admettre une structure ionique pour le complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$.

Cook (1959), a étudié également le système $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ sous forme d'un liquide visqueux résultant de la réaction directe des deux constituants, sans l'intervention d'aucun solvant. En plus des fréquences d'absorption relevées par Susz & Wuhrmann (1957), le spectre enregistré par Cook présente une bande d'absorption très intense à 2200 cm^{-1} . L'intensité des fréquences dues au complexe donneur-accepteur est également forte. L'assignation du doublet à 2200 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} a été discutée dans deux articles:

- Initialement, il attribue la fréquence d'absorption à 2300 cm^{-1} à l'ion méthyl oxocarbonium libre $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ et propose deux hypothèses pour la bande

Tableau 8. Géométrie des ions AlCl_4^- et CH_3CO^+

Longueurs de liaison (Å)			
Al-Cl(1)	2,127 (2)	C(1)-O	1,138 (27)
Al-Cl(2)	2,128 (2)	C(1)-C(2)	1,424 (26)
Al-Cl(3)	2,120 (2)		
Angles de liaison (°)			
Cl(1)-Al-Cl(1')	108,94 (0,12)	Cl(2)-Al-Cl(3)	110,89 (0,12)
Cl(1)-Al-Cl(2)	108,28 (0,12)	O-C(1)-C(2)	179,79 (0,54)
Cl(1)-Al-Cl(3)	110,19 (0,12)		

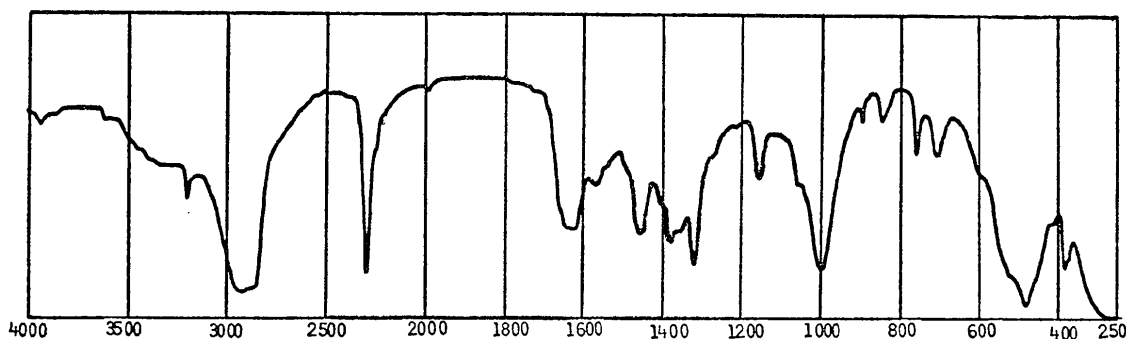


Fig. 4. Spectre infrarouge du complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$.

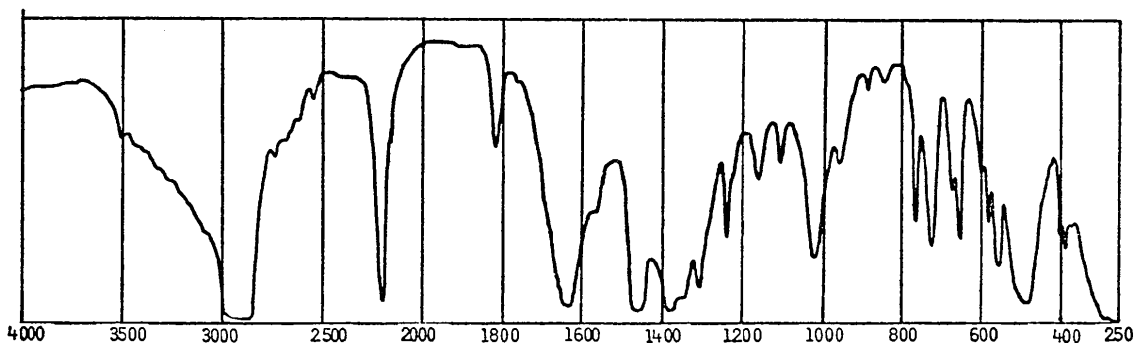


Fig. 5. Spectre infrarouge du complexe (B).

à 2200 cm^{-1} : elle pourrait résulter, soit de l'ion complexe $[\text{CH}_3\text{CO}\cdots\text{AlCl}_3]^+\text{Cl}^-$ proposé par Dilthey (1938), soit d'une association entre le cation CH_3CO^+ et l'anion AlCl_4^- .

— Ultérieurement, Cook (1962) attribue la fréquence à 2200 cm^{-1} à l'ion oxocarbonium libre $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ et celle à 2300 cm^{-1} à une association entre l'ion CH_3CO^+ et l'ion AlCl_4^- . Cette dernière hypothèse repose sur une analogie possible avec les complexes $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, où la fréquence d'élongation du groupement CN est plus élevée dans le complexe que dans le nitrile libre.

Très récemment, Cassimatis, Bonnin & Théophanides (1970), obtiennent un spectre infrarouge présentant l'ensemble des bandes d'absorption précédentes. Ils proposent deux structures ioniques distinctes et une structure moléculaire de type donneur-accepteur.

Nous avons représenté sur la Fig. 4 le spectre infrarouge du complexe $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$, enregistré à partir de monocristaux dispersés dans le Nujol. En dehors de l'absorption plus importante à 1630 cm^{-1} , ce spectre est très voisin de celui qui a été publié par Susz & Wuhrmann (1957), l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption relatives au complexe donneur-accepteur résulte sans aucun doute des conditions expérimentales différentes: nous avons effectué l'enregistrement du spectre à 20°C , alors que Susz & Wuhrmann (1957) ont réalisé leur étude à -15°C . Aucune absorption à 2200 cm^{-1} n'est présente, les bandes d'absorption à 2300 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} correspondent aux deux formes structurales, ionique et moléculaire du complexe $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$.

La détermination des structures cristallines des complexes $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ et $\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ a montré que la géométrie de l'ion méthyl oxocarbonium était indépendante de l'anion associé et qu'en accord avec leurs spectres infrarouge $[\text{AlCl}_4^- \text{CH}_3\text{CO}^+$ Fig. 4; Susz & Wuhrmann, (1957). $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CO}^+$: Gates & Steele, 1967]) il n'y avait aucune interaction entre anions et cations en dehors des contacts interioniques.

Il apparaît donc que la fréquence d'absorption à 2200 cm^{-1} ne peut être attribuée au complexe 1:1 $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$.

D'autre part, Germain, Commeyras & Casadevall (1971) ont mis en évidence la présence de deux espèces chimiques distinctes dans le système catalytique $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$: le complexe 1:1 $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$ (A) et un complexe résultant de la polymérisation de l'ion méthyl oxocarbonium, auquel ils attribuent la formule $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+ \text{AlCl}_4^-$ (B).

A partir de leurs résultats nous avons isolé le complexe (B) sous forme monocristalline. Nous indiquons son spectre infrarouge sur la Fig. 5; il est caractérisé par une bande d'absorption très intense à 2200 cm^{-1} . Fig. 5.

La détermination de la structure cristalline du composé (B) est en cours. Les études radiocristallographiques préliminaires montrent qu'il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$.

Les paramètres de la maille sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 14,079 \pm 0,005 \text{ \AA} & U &= 4480 \text{ \AA}^3 \\ b &= 13,295 \pm 0,005 & d &= 1,53 \text{ g.cm}^{-3} \\ c &= 24,090 \pm 0,009 \\ \beta &= 95,4 \pm 0,1^\circ \end{aligned}$$

En conclusion les études infrarouge publiées par Cook (1959, 1962), ou plus récemment par Cassimatis, Bonnin & Theophanides (1970) ne concernent pas uniquement le complexe 1:1 $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$, mais un mélange d'espèces chimiques.

La fréquence d'absorption à 2200 cm^{-1} ne résulte ni d'une association entre anions et cations (Cook, 1959, 1961), ni d'une forme structurale instable de l'ion CH_3CO^+ (Cassimatis, Bonnin, & Theophanides, 1970) mais caractérise le complexe isolé par Germain, Commeyras & Casadevall (1971).

Le système catalytique $\text{GaCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$ qui présente une absorption infrarouge à 2200 cm^{-1} (Cook, 1961) se comporte de façon analogue.

Références

- BAENZINGER, N. C. (1951). *Acta Cryst.* **10**, 216.
 BOER, F. P. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1572.
 BOER, F. P. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6706.
 CASSIMATIS, D., BONNIN, J. P. & THÉOPHANIDES, T. (1970). *Canad. J. Chem.* **48**, 3860.
 CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972). A paraître.
 COOK, D. (1959). *Canad. J. Chem.* **37**, 48.
 COOK, D. (1962). *Canad. J. Chem.* **40**, 480.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 DILTHEY, W. (1938). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 1350.
 GATES, P. N. & STEELE, D. (1967). *J. Mol. Struct.* **1**, 349.
 GERMAIN, A., COMMEYRAS, A. & CASADEVALL, A. (1971). *Chem. Commun.* **12**, 635.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1968). *Chem. Commun.* **2**, 596.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least squares program, *SFLS 5*.
 OLAH, G. A. (1963). *Friedel-Crafts and Related Reactions* Vol. I. New York: Interscience.
 OLAH, G. A. (1962). *Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine*, **7**, 1139.
 OLAH, G. A., KUHN, S. J., TOLGYESI, W. S. & BAKER, E. B. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2733.
 OLAH, G. A., TOLGYESI, W. S., KUHN, S. J., MOFFATT, M. E., BASTIEN, I. J. & BAKER, E. B. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1328.
 OLAH, G. A. & COMISAROW, M. B. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3313, 4442.
 OLAH, G. A. & COMISAROW, M. B. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1027.
 SEEL, F. (1943). *Z. anorg. allgem. Chem.* **250**, 33.
 SUSZ, B.-P. & WUHRMANN, J.-J. (1957). *Helv. Chim. Acta*, **40**, 722, 971.
 SUSZ, B.-P. & CASSIMATIS, D. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 395.