

## 88. Etude spectrographique des complexes formés par les halogénures d'aluminium et le trifluorure de bore.

### III – Spectre d'absorption infrarouge et pression de vapeur du composé d'addition des fluorures de bore et d'acétyle

par Bernard P. Susz et Jean-Jacques Wuhrmann.

(8 III 57)

Le composé d'addition formé à partir des fluorures de bore et d'acétyle a été isolé par *Seel*<sup>1)</sup>, qui lui attribue la structure ionisée d'un fluoborate d'acétylium. En accord avec les réactions chimiques de ce corps, cette constitution paraît généralement admise; *Oláh & Kuhn*<sup>2)</sup> ont étendu à d'autres fluorures d'acide les essais de *Seel*, et *Smorgonskii*<sup>3)</sup> a montré qu'en présence de trifluorure de bore le fluorure d'acétyle donne avec les hydrocarbures des dérivés cétoniques. Cependant, *Ingold*<sup>4)</sup>, dans un ouvrage récent, remarque que l'existence des ions acétylium dans les solides n'est pas actuellement prouvée.

L'objet de la présente recherche est d'examiner si l'étude de l'absorption infrarouge peut fournir quelques indications à ce sujet. Effectivement, les spectres infrarouges analysés ci-dessous indiquent nettement la présence, dans ce composé d'addition, de l'ion  $(\text{BF}_4)^-$ , tout en permettant d'obtenir les fréquences caractéristiques de l'ion acétylium  $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ .

*Trifluorure de bore*  $\text{BF}_3$ . Le tableau I compare nos mesures du spectre d'absorption de ce gaz avec celles de divers auteurs. La concordance n'est pas parfaite pour les fréquences de faible intensité. Comme nous pensons que notre fluorure était exempt de  $\text{SO}_2$ , pour les raisons exposées plus bas, nous proposons, contrairement à l'hypothèse de *Gage & Barker*<sup>5)</sup>, d'attribuer les nombres d'onde 1343–1379  $\text{cm}^{-1}$  à des fréquences de combinaison.

*Fluorure d'acétyle*  $\text{CH}_3\text{COF}$ . On trouvera dans le tableau II les fréquences d'absorption que nous avons déterminées pour  $\text{CH}_3\text{COF}$  (gaz) en regard du spectre *Raman* donné par *Seewann-Albert &*

<sup>1)</sup> F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 (1943).

<sup>2)</sup> G. Oláh & St. Kuhn, Chem. Ber. **89**, 866 (1956).

<sup>3)</sup> L. M. Smorgonskii, Ž. obšč. Chim. **21**, 655 (1951); Chem. Abstr. **45**, 9504e (1951).

<sup>4)</sup> C. K. Ingold, Structure and Mechanisms in Org. Chemistry, New York 1953, p. 295.

<sup>5)</sup> D. A. Gage & E. F. Barker, J. chem. Physics **7**, 455 (1939).

**Tableau I.**Fréquences d'absorption de  $BF_3$  (gaz), entre 400 et 2000  $cm^{-1}$ .

Les fréquences sont données en  $cm^{-1}$ ; les estimations de l'intensité s'étendent de «très intense» (FF) à «très faible» (ff). Nos valeurs sont accompagnées de l'écart quadratique observé pour la valeur moyenne donnée,  $s = (\sum(x_i - \bar{x})^2 / N^2 - N)^{1/2}$ .

<i>Gage &amp; Barker</i> <sup>5)</sup>	<i>Bailey et coll.</i> <sup>6)</sup>	<i>Herzberg</i> <sup>7)</sup>	Présent travail		Interprétation
IR.	IR.	IR. & Raman	IR.		
			$cm^{-1}$	$\pm s$	
			1946 ff	1,4	
	1929	1928	1923 ff	1,1	$\nu_3 + \nu_4$ ( $^{10}B$ )
	1832	1831	1830 ff	3,0	$\nu_3 + \nu_4$ ( $^{11}B$ )
	1699		1699 ff	0,5	
			1572 ff	0,9	
1497	1501	1497	1504 FF	1,5	$\nu_3$ ( $^{10}B$ )
1446	1448	1446	1450 FF	2,2	$\nu_3$ ( $^{11}B$ )
	1380				
	1370		1378 m	0,8	} $\nu_1 + \nu_4$ ( $^{10}B$ et $^{11}B$ )
	1360		1360 mF	1,1	
			1342 mf	0,9	
	1178	1178			
			1026 m	0,7	$Si F_4$
	865	888			$\nu_1$ ( $^{11}B$ et $^{10}B$ )
720	722	720	718 F	1,0	} $\nu_2$ ( $^{10}B$ )
711		711	704 mF	0,5	
692	684	691	689 F	0,6	$\nu_2$ ( $^{11}B$ )
			668 m	0,7	
		482	—	—	$\nu_4$ ( $^{10}B$ )
		480	—	—	$\nu_4$ ( $^{11}B$ )

*Kahovec*<sup>8)</sup> et des notations de ces auteurs. Plusieurs bandes sont doubles; nous l'expliquons par la structure de rotation, en accord avec l'interprétation par *Morgan et coll.*<sup>9)</sup> du spectre de HCOF.

Nous adoptons en général les attributions de *Seewann-Albert*; il existe cependant quelque incertitude concernant  $\omega_4$  (vibration de valence de la liaison C–C) et  $\delta_{5,6}$  (déformation intéressant le groupe  $CH_3$ ), vibrations qui peuvent être associées aux nombres d'onde 1170–1191, 1048–1063 ou 985–1006. Il en résulte que l'attribution d'une fréquence définie à la vibration de valence  $\omega_1$  (C–F), qui nous intéresse particulièrement ici, est difficile: si *Seewann* la place à 815,

<sup>6)</sup> C. R. Bailey, J. B. Hale & J. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London), [A] **161**, 107 (1937).

<sup>7)</sup> G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1947, p. 299.

<sup>8)</sup> A. Seewann-Albert & L. Kahovec, Acta physica austriaca **1947**, 352.

<sup>9)</sup> H. W. Morgan, P. A. Staats & J. H. Goldstein, jr., J. chem. Physics **25**, 337 (1956).

*Bellamy*<sup>10)</sup> et *Morgan*<sup>9)</sup> la situent d'une manière générale vers 1070  $\text{cm}^{-1}$ . D'ailleurs, le calcul du déplacement des noyaux pour un modèle simplifié de  $\text{CH}_3\text{COF}$  nous a montré que deux bandes d'absorption vers 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  seraient liées à des modes de vibrations intéressant simultanément les liaisons C-C et C-F.

*Composé  $\text{CH}_3\text{COF}$ ,  $\text{BF}_3$ ; présence de l'ion  $(\text{BF}_4)^-$ .* Le composé d'addition, étudié sous forme de solide à  $-40^\circ$ , a donné le spectre d'absorption comparé dans le tableau II et la figure 1 avec celui du fluorure d'acétyle. Il possède en particulier quatre bandes dont les fréquences et la forme sont très semblables à celles qui ont été décrites tout d'abord par *Duval & Lecomte*<sup>11)</sup>, plus récemment par *Coté & Thompson*<sup>12)</sup>, pour des fluoborates alcalins,  $\text{KBF}_4$  par exemple. Le dédoublement des fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  peut provenir de l'effet isotopique  $^{11}\text{B} - ^{10}\text{B}$  ou d'une suppression de la dégénérescence.

	$\nu_4$	$\nu'_4$	$\nu_3$	$\nu'_3$	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu'_1 + \nu'_4$
$\text{KBF}_4$	521 mF	533 mF	1030 FF	1059 FF	1298 f	1305 f
$\text{CH}_3\text{COF}$ , $\text{BF}_3$	519 mF	527 mF	1052 FF, l		1293 f	

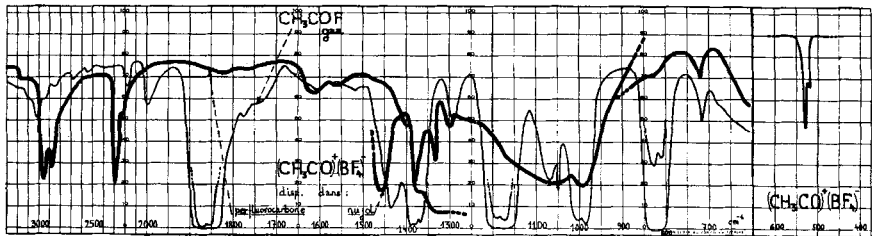


Fig. 1.

Ce complexe possédant une forte réactivité chimique, on pouvait craindre que ces bandes ne fussent dues uniquement à des fluoborates de Na ou de K formés par attaque des fenêtres de NaCl ou de KBr de la cellule d'absorption. En effet, si l'on ne prend pas de précautions spéciales, les spectres montrent une bande 1802  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration  $\omega_2$  (C=O) du chlorure d'acétyle produit par double décomposition entre le complexe et les halogénures des fenêtres. Cette bande n'apparaissait pas avec des fenêtres de  $\text{CaF}_2$ , transparentes pour 1802, mais opaques dans le domaine des fréquences intéressantes. Pour éliminer cette incertitude, nous avons tout d'abord recouvert préalablement ces fenêtres, à  $-50^\circ$ , par du nujol ou du perfluorocarbène, qui forment à cette température une couche durcie et protectrice: 1802  $\text{cm}^{-1}$  était absente, alors que les fréquences de l'ion  $(\text{BF}_4)^-$  citées plus haut se retrouvaient dans les spectrogrammes. De plus, pour le domaine où se situent  $\nu'_4$  et  $\nu_4$ , nous avons pu utiliser comme fenêtres de la cellule d'absorption, des films de polyéthylène, relativement peu absorbants: nous avons également retrouvé les fréquences 519—527  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>10)</sup> L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of complex Molecules*, London 1954, p. 270.

<sup>11)</sup> C. Duval & J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France* [5], **14**, 1057 (1947).

<sup>12)</sup> G. L. Coté & H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. (London)* [A], **210**, 217 (1951).

Tableau II.

Fréquences du fluorure d'acétyle et de son composé d'addition avec le trifluorure de bore.

CH <sub>3</sub> COF			CH <sub>3</sub> COF, BF <sub>3</sub>				
Seewann-Albert <sup>(8)</sup>	Présent travail		Interprétation	Présent travail		Interprétation	
Raman cm <sup>-1</sup>	IR. (gaz) cm <sup>-1</sup>	± s		IR. cm <sup>-1</sup>	± s		
	3693 mf	—	2·ω <sub>2</sub> (C=O)				
	3586 ff	—					
	3085 sh	9,5					
3038 ½b	3021 mf	5,0	ν <sub>2,3</sub> (CH <sub>3</sub> )				
2940 9	2970 shl	5,0	ν <sub>1</sub> (CH <sub>3</sub> )	2960 F	5,6	ν <sub>2,3</sub> (CH <sub>3</sub> )	
	2852 ff	5,8		2890 F	5,6	ν <sub>1</sub> (CH <sub>3</sub> )	
	2679 ff	6,0					
	2545 ff	6,4					
	2418 ff	3,7					
	—						
	2184 ff	3,0		2299 F	2,4	ω <sub>2</sub> (C≡O)	
	2002 mf	2,2		2220 f	—		
1840 (3)	1879 FF	—	ω <sub>2</sub> (C=O)				
1799 (1)	1851 FF	—					
	1602 f	1,2	1000 + 586 = 1586	1619 m	2,2	ν(C≡O) ou ν(C=C)	
	1557 f	4,0		1560 f	0,8		
	1542 f	4,0					
	1516 f	1,7	1063 + 434 = 1497				
1428 (2b)	1434 mF	1,0	δ <sub>8,9</sub> (CH <sub>3</sub> )	1402 m	3,3	δ <sub>8,9</sub> (CH <sub>3</sub> )	
	1388 mF	0,0					
1376 (0)	1376 mF	0,0	δ <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )	1372 m	2,4	δ <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )	
	1363 mF	0,6					
				1329 m	0,9	993 + 353 = 1346	
				1293 f	—	(BF <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> (ν <sub>1</sub> + ν <sub>4</sub> )	
	1191 FF	1,4	ω <sub>4</sub> (C—C)	1134 sh	2,4		
	1170 FF	1,0					
1106 (½)							
	1063 m	1,1		1052 FF	2,0	(BF <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> , ν <sub>3</sub> et ν <sub>3</sub> '	
	1048 mF	0,0	δ <sub>5,6</sub> (C—CH <sub>3</sub> )	(large)			
1004 (½)	1006 mF	1,4			993 F	3,0	ω <sub>4</sub> (C—C)
	985 mF	2,2		848 sh	1,1		
	826 F		ω <sub>1</sub> (C—F)	—			
815 (4)	809 F				716 f	0,5	2·ω <sub>4,5</sub>
	647 f	0,7					
	608 f	—					
	600 mF	—	ω <sub>3</sub> (C—CF)				
590 (6)	587 mF	—			537 mF	—	(BF <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> , ν <sub>4</sub> '
	568 m	—		519 mF	—	(BF <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> , ν <sub>4</sub>	
434 (6)			ω <sub>5</sub>				

Les fréquences intenses 1450 et 1504 de  $\text{BF}_3$  sont absentes du spectre du complexe (voir figure 1).

Nous pensons donc pouvoir conclure que ce composé d'addition est bien le fluoroborate d'acétylium, de structure ionisée  $(\text{CH}_3\text{CO})^+$  ( $\text{BF}_4$ )<sup>-</sup>. Son aspect est d'ailleurs celui d'un sel. Mais le terme «ionisé» doit probablement se comprendre dans le sens atténué précisé plus loin.

*Composé  $\text{CH}_3\text{COF}$ ,  $\text{BF}_3$ ; ion  $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ .* Les attributions précédentes admises, les autres fréquences du complexe devraient appartenir à l'ion acétylium, dont le spectre d'absorption serait ainsi obtenu pour l'état solide. Parmi les 12 fréquences fondamentales de cet ion, on s'attend à rencontrer tout d'abord une bande intense due à la vibration de valence du groupe carbonyle. Or,  $\omega_2(\text{C}=\text{O})$  du fluorure d'acétyle, située à 1851–1879  $\text{cm}^{-1}$ , et son harmonique 3693 ont complètement disparu (figure 1).

Nous attribuons alors la fréquence intense, nouvelle, 2299  $\text{cm}^{-1}$  à cette vibration de valence de  $\text{C}=\text{O}$  dans l'ion acétylium. Cette valeur très élevée correspond à la présence probable d'une liaison triple carbone-oxygène dans l'une des formes de résonance du complexe. Sa valeur se rapproche de celle de l'oxyde de carbone (2181  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cette bande 2299  $\text{cm}^{-1}$  ne saurait être confondue avec celle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, présente à 2330  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière n'apparaît pas dans les essais effectués avec le spectrophotomètre *Perkin-Elmer* 21, à faisceau double; elle est présente à côté de 2299 lorsque l'on utilise l'appareil 12-C, à faisceau unique, équipé d'un prisme de fluorine.

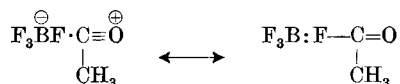
*Gerding & Houtgraaf*<sup>13)</sup> ont observé récemment dans le spectre *Raman* du composé d'addition des chlorures d'aluminium et de nitrosyle une fréquence intense, située à 2236  $\text{cm}^{-1}$ , alors que la fréquence correspondante de  $\text{NOCl}$  est de 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Ces auteurs attribuent 2236  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration de valence de  $(\text{N}\equiv\text{O})^+$  de leur complexe, dont l'une des formes de résonance est  $(\text{N}\equiv\text{O})^+$  ( $\text{AlCl}_4$ )<sup>-</sup>. L'augmentation du nombre d'ondes qu'ils ont observée, soit  $\Delta\omega = 436 \text{ cm}^{-1}$ , est la même que celle que nous constatons entre  $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ ,  $\omega = 2299$ , et  $\text{CH}_3\text{COF}$ ,  $\omega = 1851 - 1879 \text{ cm}^{-1}$ , pour la vibration de valence du groupe carbonyle.

Si nous ne faisons pas cette hypothèse, nous ne trouvons aucune fréquence du domaine attribué normalement aux liaisons doubles, possédant une intensité suffisante pour qu'on puisse l'attribuer au groupe carbonyle.

La liaison  $\text{C}-\text{F}$  du fluorure d'acétyle s'étant affaiblie, ou ayant même disparu, dans le composé d'addition, les fréquences citées plus haut à son sujet doivent se trouver modifiées. En effet, 809–826 a disparu; quant aux fréquences situées vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ , elles sont absentes ou recouvertes par la bande d'absorption très large et d'intensité considérable, due à l'ion  $(\text{BF}_4)$ <sup>-</sup>.

<sup>13)</sup> H. Gerding & V. Houtgraaf, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 21 (1953); V. Houtgraaf, Thèse, Amsterdam 1954.

C'est donc une formule de résonance du type de celle qui a été proposée par *Gerding & Houtgraaf*<sup>13)</sup> pour le composé d'addition de NOCl et AlCl<sub>3</sub> qui nous semble la plus apte à interpréter le spectre infrarouge du fluoborate d'acétylium:



en admettant que la structure limite non-ionisée ne contribue que faiblement à l'état normal du complexe.

Nous reviendrons sur d'autres attributions proposées dans le tableau II à propos du composé d'addition CH<sub>3</sub>COCl, AlCl<sub>3</sub>, dans un prochain mémoire<sup>14)</sup>. Car nous ne parvenons pas à interpréter facilement la bande d'intensité plutôt faible 1619 m. L'abaissement de cette fréquence par rapport à ω<sub>2</sub>(C=O) de CH<sub>3</sub>COF est égal à 246 cm<sup>-1</sup>, alors que l'on avait observé 230 cm<sup>-1</sup> environ pour le composé d'addition PhCClO:AlCl<sub>3</sub> étudié, à la température ordinaire, par *Cooke, Susz & Herschmann*<sup>15)</sup>. Il serait donc possible qu'une fraction du complexe fût sous la forme CH<sub>3</sub>CFO:BF<sub>3</sub>, possédant une liaison carbonyle perturbée C≡O.

*Pression de vapeur de CH<sub>3</sub>COF et de CH<sub>3</sub>COF, BF<sub>3</sub>.* La pression de vapeur a été mesurée au moyen d'un manomètre différentiel (appréciation env. ± 0,1 Torr), et la température, par un thermomètre à pentane étalonné (env. ± 0,5°). Les substances ont été introduites «à l'abri de l'humidité» (v. p. 729) dans l'ampoule de mesure. Pour l'étude du fluoborate, dont la pression de vapeur s'établit rapidement et réversiblement, les températures ont été modifiées dans l'ordre indiqué au tableau III qui donne le résultat des mesures. L'équilibre atteint, nous avons contrôlé la constance de la pression d'équilibre pendant environ 6 heures pour chaque mesure.

Tableau III.

Fluorure d'acétylène		Fluoborate d'acétylium	
T (° C)	P (Torr)	T (° C)	P (Torr)
		-78,0	0,0
-183	0,0	-50,5	6,9
-78,0	38,5	-19,0	34,2
-52,0	133,0	-55,0	5,2
		0,0	102,8
		-53,0	5,6

<sup>14)</sup> La présente recherche forme une partie de la thèse de *Jean-Jacques Wuhrmann*, Genève, 1957; communication préliminaire: Arch. Sciences **2**, 340 (1956).

<sup>15)</sup> *I. Cooke, B. P. Susz & Ch. Herschmann*, Helv. **37**, 1280 (1954).

Le tableau III montre que la pression de vapeur du composé d'addition est inférieure à celle du fluorure d'acétyle. Il n'y a donc pas de phase liquide en présence du fluoborate. La figure 2 montre la variation de la pression P de ce dernier en fonction de la température centigrade et de log P en fonction de l'inverse de T absolue.

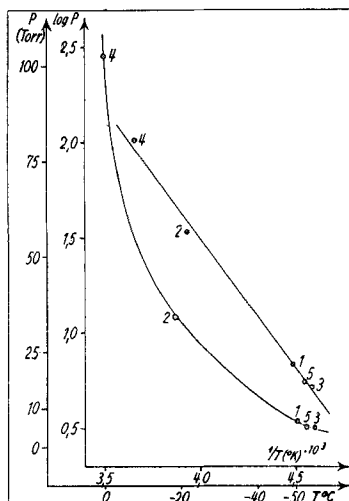


Fig. 2.

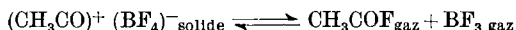
En admettant la constance de la variation d'enthalpie en fonction de la température, la meilleure interprétation des valeurs expérimentales est la droite de régression calculée à partir des valeurs du tableau III. Cette droite est tracée sur la figure 2; son équation est:

$$\log P = 6,997 - 1374/T \quad (P \text{ en Torr}).$$

Ces valeurs sont donc bien inférieures à celles qui ont été données par *Brown et coll.*<sup>16)</sup> pour  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{BF}_3$ .

*Dissociation du fluoborate d'acétylium.* *Seel*<sup>1)</sup> indique que le fluoborate d'acétylium présente une pression appréciable de  $\text{BF}_3$ . Nous croyons que les propriétés et le comportement de ce composé nous autorisent à admettre les deux hypothèses suivantes:

a) la pression de vapeur que nous avons mesurée est due à la réaction de décomposition selon l'équation:



b) la pression partielle du fluoborate non décomposé est négligeable.

Aucune phase liquide n'étant présente, la constante d'équilibre de cette réaction est donnée par  $K = (P/2)^2$ , la pression totale P étant exprimée en atmosphères. Des valeurs moyennes approchées, pour

<sup>16)</sup> *H. C. Brown, H. I. Schlesinger & A. E. Bury, J. Amer. chem. Soc. 61, 673 (1939).*

l'intervalle de  $-50^{\circ}$  à  $0^{\circ}$ , des variations de l'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}$ ), de l'enthalpie libre ( $\Delta G^{\circ}$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^{\circ}$ ) peuvent alors se calculer pour cette réaction, par mole de fluoborate:

$$\Delta H^{\circ} = 13,1 \text{ kcal}; \Delta G^{\circ} = 3,9 \text{ kcal}; \Delta S^{\circ} = 37 \text{ cal/deg.}$$

La droite de régression mentionnée plus haut conduit à  $\Delta H^{\circ} = 12,6$  kcal, les valeurs expérimentales conduisent à  $11,8 \pm 0,4$  entre  $-53^{\circ}$  et  $-19^{\circ}$  et à  $15,9 \pm 0,8$  kcal entre  $-19^{\circ}$  et  $0,0^{\circ}$ .

Il est intéressant de remarquer que ces valeurs qui correspondent à une décomposition endothermique et endergonique, sont en bon accord avec la valeur moyenne de la variation d'enthalpie dont *Seel*<sup>1)</sup> a indiqué le calcul théorique (de 8 à 22 kcal), ce qui contribue à confirmer les hypothèses faites ci-dessus.

Mais en appliquant le même mode de calcul aux valeurs de *Brown et coll.*<sup>16)</sup> on obtiendrait  $\Delta H^{\circ} = 41$  kcal entre  $-84^{\circ}$  et  $-60^{\circ}$  pour  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{BF}_3$ .

### Partie expérimentale<sup>17)</sup>.

*Appareillage optique.* Les composés étudiés sont très sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique. La plupart des manipulations ont donc été effectuées dans une cage sèche (humidité relative toujours inférieure à 5%, mesurée par variation de poids de solutions d'acide sulfurique dont les pressions de vapeur encadraient la pression de vapeur d'eau de l'air de la cage). Les opérations ainsi réalisées sont désignées ici par les termes «à l'abri de l'humidité».

Une cellule d'étude de l'absorption infrarouge à basse température a été spécialement construite pour cette recherche (nous nous sommes inspirés de l'appareil décrit par *Walsh & Willis*<sup>18)</sup>); l'air de cette cellule peut être desséché par  $\text{P}_2\text{O}_5$  et de plus réduit à la pression de 1 Torr pour empêcher la condensation de l'humidité atmosphérique sur les deux fenêtres de NaCl ou KBr. Le composé solide est broyé avec du nujol ou du perfluorocarbone et placé entre deux autres plaques de sel, fixées dans une monture métallique refroidie par conduction. A travers cette cellule, la transmission atteint les 60% de la puissance infrarouge des spectrophotomètres utilisés: *Perkin-Elmer* mod. 21, avec optique de NaCl et *Perkin-Elmer* mod. 12-C, avec optiques de  $\text{CaF}_2$  et de KBr. Le mortier conique destiné au broyage comprenait un dispositif de refroidissement préalable à  $-60^{\circ}$  environ, la dispersion dans le nujol ou le perfluorocarbone s'effectuant à l'abri de l'humidité.

*Composés étudiés.* Le complexe a été préparé à partir de deux qualités de trifluorure de bore: a) produit «*purum*» de *Fluka*, en cylindre, recondensé à  $-183^{\circ}$  et redistillé, et b)  $\text{BF}_3$  préparé au laboratoire par décomposition du fluoborate de phényldiazonium<sup>19)</sup>. L'origine des produits de départ («*puriss. Merck*») et l'emploi exclusif de récipients de platine ou de polyéthylène pour la préparation du sel de diazonium paraît exclure la présence dans  $\text{BF}_3$  de l'anhydride sulfureux, impureté à laquelle certains auteurs attribuent diverses bandes d'absorption observées également dans la présente recherche. En revanche,  $\text{SiF}_4$  n'était pas éliminé totalement (bande d'absorption  $1026 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le fluorure d'acétyle fut obtenu par la méthode de *Mashentsev*<sup>20)</sup> avec un rendement de 89,5% et introduit à l'abri de l'humidité en ampoules scellées. Eb.  $21^{\circ}/760$  Torr.

<sup>17)</sup> Pour un exposé détaillé, voir *J.-J. Wuhrmann*, thèse n° 1260, Genève 1957, dont les présentes recherches constituent la première partie.

<sup>18)</sup> *A. Walsh & J. B. Willis*, *J. chem. Physics* **18**, 552 (1950).

<sup>19)</sup> Voir p. ex. *A. I. Vogel*, *Textbook of Pract. Org. Chemistry*, London 1951, p. 584.

<sup>20)</sup> *A. I. Mashentsev*, *Ž. obšč. Chim.* **11**, 1135 (1941); *Chem. Abstr.* **37**, 1990 (1943).



Le complexe a été préparé<sup>1)</sup> dans un appareil en verrerie rodée, desséché auparavant par P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et par l'action du rayonnement infrarouge. BF<sub>3</sub> (préalablement solidifié à la température de O<sub>2</sub> liquide) est mis en contact avec CH<sub>3</sub>COF, par distillation des 50% environ de la quantité équimoléculaire de ce dernier. La réaction est immédiate; l'excès de BF<sub>3</sub> s'échappe sous pression réduite, abaissée progressivement jusqu'à 11 Torr en une heure. Le rendement est de 62% par rapport au fluorure d'acétyle introduit. Le composé d'addition a l'aspect d'une poudre blanche, fume fortement à l'air humide et se conserve bien à -78°.

Un complexe identique s'obtient en faisant passer BF<sub>3</sub>, à -78°, dans le fluorure d'acétyle. Le fluoroborate se forme immédiatement et l'excès de CH<sub>3</sub>COF est éliminé par dépression. L'emploi d'une solution de fluorure d'acétyle dans CS<sub>2</sub> ne convient pas, car l'on ne parvient plus à éliminer complètement le dissolvant.

L'analyse du complexe par dosage de l'acidité produite par la réaction avec une solution concentrée de sulfate de potassium selon:



peut donner des résultats corrects. Mais il faut remarquer que cette méthode, recommandée par *Seel*<sup>1)</sup> et par *Oláh & Kuhn*<sup>2)</sup>, demande l'emploi de la dépression au cours du dosage. Nos résultats devenaient trop forts ou trop faibles selon le moment où cette dépression était appliquée. Aux environs de la température ordinaire, en effet, le complexe présente une forte pression de vapeur (voir plus haut). En nous efforçant d'éviter ces causes d'erreur, mais sans penser que le résultat soit véritablement précis, nous avons titré, p. ex., 0,1440 g de complexe par 22,2 ml KOH 0,1-n. (phénolphtaléine; théor. 22,1 ml).

#### RÉSUMÉ.

Le spectre d'absorption infrarouge du composé CH<sub>3</sub>COF, BF<sub>3</sub>, à -40° (état solide), donne les fréquences de l'ion (BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>. Les fréquences caractéristiques de l'ion (CH<sub>3</sub>CO)<sup>+</sup> ont donc pu être déterminées. La fréquence normale ω(C=O) de CH<sub>3</sub>COF ayant disparu du spectre du fluoroborate d'acétylium, les auteurs forment l'hypothèse que la fréquence nouvelle intense ω = 2299 cm<sup>-1</sup> représente cette vibration de valence dans l'ion acétylium. Ils proposent la formule de résonance  $\text{F}_3\text{BF}^{\ominus} \cdot \text{COCH}_3^{\oplus} \longleftrightarrow \text{F}_3\text{B} : \text{FCOCH}_3$ , avec faible contribution de la structure non-ionisée.

La pression de vapeur de ce composé d'addition varie réversiblement en fonction de la température. Diverses grandeurs thermodynamiques ont été calculées en admettant, dans la phase vapeur, la dissociation du composé d'addition en fluorures d'acétyle et de bore.

Laboratoire de Chimie physique,  
Université de Genève.