

191. Etude des systèmes binaires formés par le chlorure de cyanogène et par les tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain

par Marie-Hélène Labaye, André Doucet et Roger Perrot

Laboratoire de chimie générale (Professeur R. Perrot),
Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25030-Besançon

et Claude Dubois

Laboratoire de chimie générale 1er cycle (Professeur C. Devin),
Faculté des Sciences et des Techniques, La Bouloie, Route de Gray, 25030-Besançon

(15. XII. 75)

Study of binary systems formed by cyanogen chloride and the tetrachlorides of carbon, silicon, germanium and tin. – *Summary.* The diagrams of binary mixtures of cyanogene chloride with the tetrachlorides of carbon, silicon, germanium and tin were studied. Only SnCl_4 gives an addition compound: $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$. The existence of the complex was confirmed by X-ray diffraction and vapour pressure measurements. This complex gives $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ on treatment with nitrosyl chloride.

1. Introduction. – L'analyse thermique des mélanges de chlorure de cyanogène avec chacun des tétrachlorures cités a été faite à basse température [1]. Les mélanges $\text{CCl}_4\text{-ClCN}$, riches en CCl_4 , cristallisent sous forme de solutions solides. Pour les systèmes $\text{SiCl}_4\text{-ClCN}$ et $\text{GeCl}_4\text{-ClCN}$ aucun composé défini n'est mis en évidence. Par contre, le tétrachlorure d'étain donne un composé défini de formule $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ [2], qui a été isolé à basse température. Le diagramme de poudre aux rayons X de ce composé a été effectué et comparé à celui de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. L'action du chlorure de nitrosyle liquide conduit au composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$. L'étude de la pression de vapeur du système $\text{SnCl}_4\text{-ClCN}$ a été faite en fonction de la composition et de la température. Elle confirme l'existence du composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$.

2. Utilisation de l'analyse thermique à basse température pour l'étude des systèmes binaires ClCN-MCl_4 ($M = \text{C, Si, Ge, Sn}$). – 2.1. *Produits de départ.* Le chlorure de cyanogène a été préparé suivant la méthode de Schröder [3]. Une suspension aqueuse de tétracyanozincate de potassium est traitée par le chlore à une température inférieure à 20°C . Le chlorure de cyanogène, isolé par distillation, est agité avec du mercure, puis distillé 3 fois à l'abri de l'humidité.

Les tétrachlorures de carbone, de silicium et d'étain sont des produits *Prolabo* distillés sous courants d'azote sec. Le tétrachlorure de germanium est un produit *Merck*.

2.2. *Appareillages utilisés.* Les manipulations ont été faites en l'absence totale d'eau. Les produits sont conservés dans des ampoules à longues tiges. Les quantités de matière convenablement choisies sont introduites et mélangées dans la cellule de mesure.

1^{er} appareillage¹⁾: La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple. L'agitation est assurée par un mouvement de va-et-vient. L'étude des diagrammes $\text{CCl}_4\text{-ClCN}$, $\text{SiCl}_4\text{-ClCN}$, $\text{SnCl}_4\text{-ClCN}$ a été réalisée avec ce dispositif.

2^{me} appareillage²⁾: La température est mesurée à l'aide d'une résistance de platine. Une bonne agitation est obtenue grâce à un barreau aimanté.

2.3. Les diagrammes de phase. Les diagrammes obtenus sont représentés par les Fig. 1, 2, 3 et 4. Les pourcentages en chlorure de cyanogène exprimés en mol sont portés en abscisses et les températures exprimées en degrés *Celsius* en ordonnées.

La température de cristallisation du chlorure de cyanogène a été trouvée égale à $-6,7 \pm 0,1^\circ$. Cette valeur est en bon accord avec celles indiquées dans la littérature [6] [7].

2.3.1. Système ClCN-CCl_4 (Fig. 1). La température de cristallisation du tétrachlorure de carbone a été trouvée égale à $-22,90^\circ$ [8] [9]. Il apparaît un mélange eutectique à $-47,75^\circ$ correspondant à 16,9% de ClCN. La température de cristallisation de ce mélange est pratiquement identique à celle de la transformation allotropique du tétrachlorure de carbone [8] [10]. L'analyse thermique n'a mis en évi-

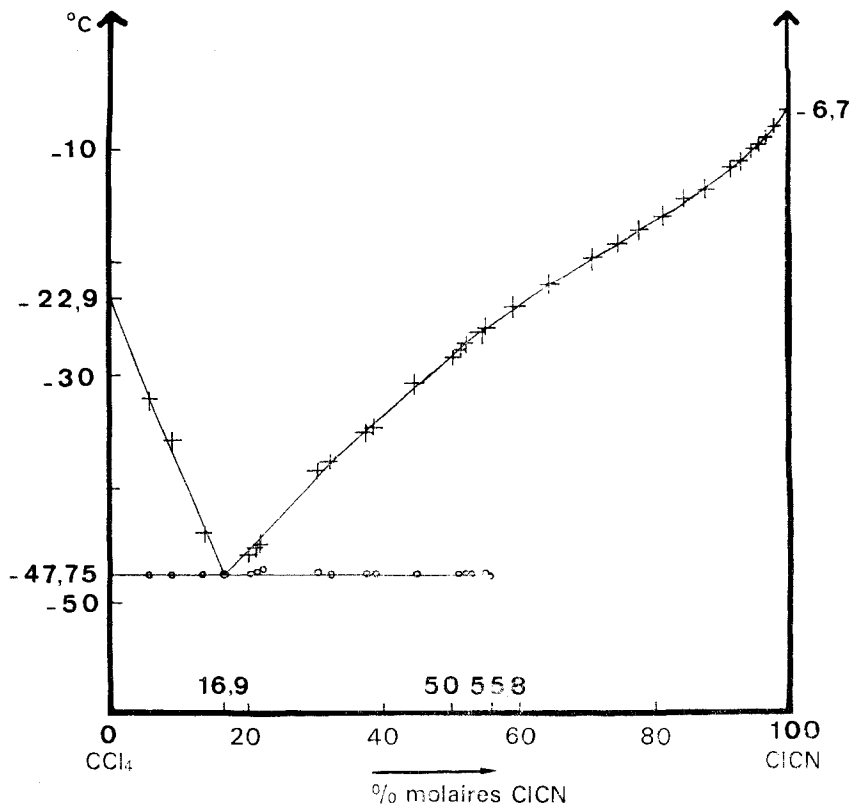


Fig. 1

1) Mis au point par *J. P. Dumoulaud* (laboratoire de chimie générale) [4].

2) Mis au point au laboratoire de chimie générale, 1^{er} cycle [5].

dence qu'un seul palier, les deux équilibres invariants étant pratiquement confondus. Le palier disparaît brusquement au-delà de 55,8% de ClCN. Ce phénomène nous conduit à envisager l'existence d'une solution solide de tétrachlorure de carbone dans le chlorure de cyanogène.

2.3.2. *Système ClCN-SiCl₄* (Fig. 2). La température de cristallisation du tétrachlorure de silicium a été trouvée égale à - 66,5°. Les valeurs données dans la littérature sont inférieures: - 68,3° [11], - 68° [12]. Il apparaît un palier eutectique à une température très proche de - 66,5°. Pour les mélanges compris entre 0 et 6,8% en ClCN, nous n'avons pas observé de point de cristallisation commençante. L'incertitude subsiste sur la composition de l'eutectique.

2.3.3. *Système ClCN-GeCl₄* (Fig. 3). La température de cristallisation du tétrachlorure de germanium a été trouvée égale à - 51,75°. Les valeurs données dans la littérature sont: - 50° [13] [14], - 51,8° [15], - 49,8° [8] [16]. Il apparaît un mélange eutectique à - 54,5° correspondant à 5,41% de ClCN.

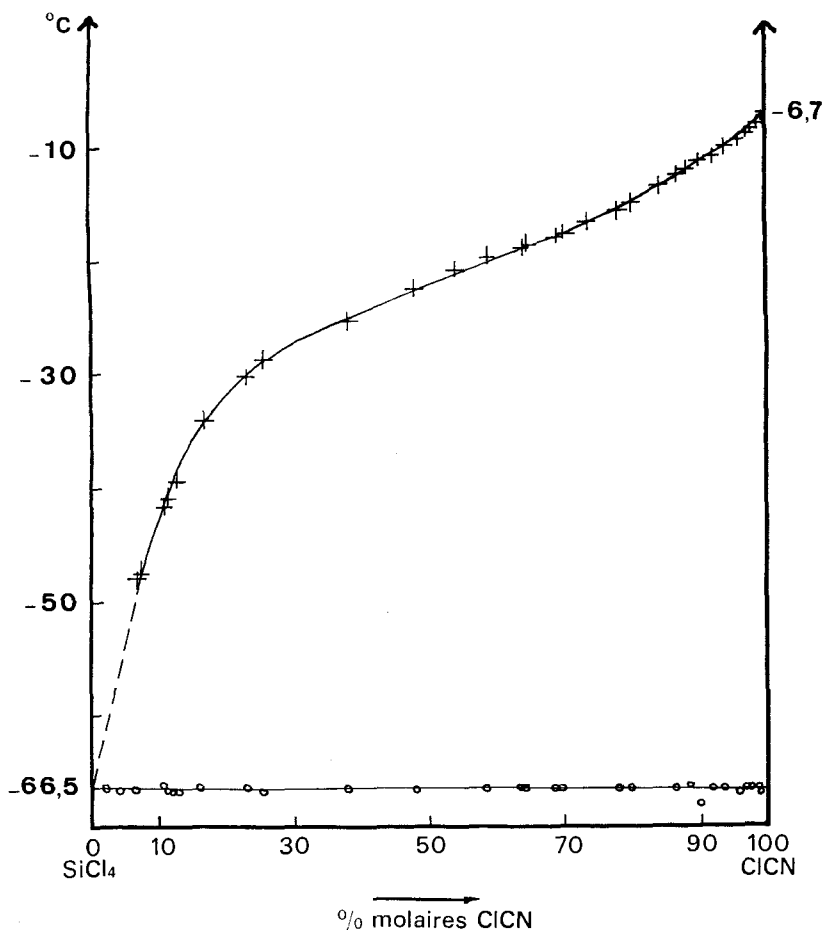


Fig. 2

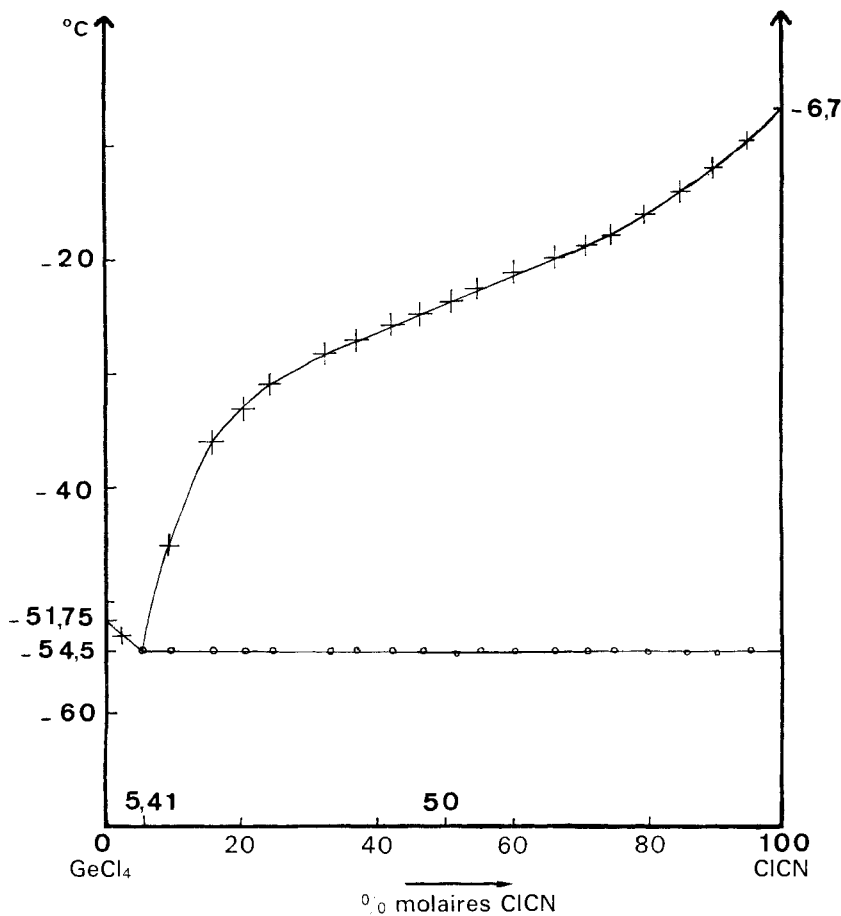


Fig. 3

2.3.4. *Système CICN-SnCl₄* (Fig. 4). La température de cristallisation du tétrachlorure d'étain a été trouvée égale à $-33,2^{\circ}$. Les valeurs données dans la littérature sont: $-33,1^{\circ}$ [17] [18], $-32,9^{\circ}$ [8]. Le diagramme présente un maximum à $5,2^{\circ}$ et 66,6% en CICN correspondant au composé défini $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CICN}$ que *Wolf* [19] avait essayé, sans succès, de préparer. Il apparaît deux mélanges eutectiques, l'un à -36° correspondant à 7,8% de CICN, l'autre à $-11,1^{\circ}$ correspondant à 93,2% de CICN. Nous n'avons pas observé de points correspondant aux mélanges eutectiques dans toute l'étendue du diagramme, ce qui peut faire penser à l'existence de solutions solides.

2.3.5. *Enthalpies molaires de fusion*. Si nous considérons la fonction $\log N_i^L = f(1/T)$, dans laquelle N_i^L est la fraction molaire du constituant i dans le mélange liquide, et T la température absolue de cristallisation commençante, la variation de $\log N_i^L$ en fonction de $1/T$ n'est pas linéaire, pour chacun des constituants dans chacun des mélanges. Les solutions obtenues ne sont donc pas idéales [20]. Ceci n'est pas en contradiction avec l'existence possible de solutions solides.

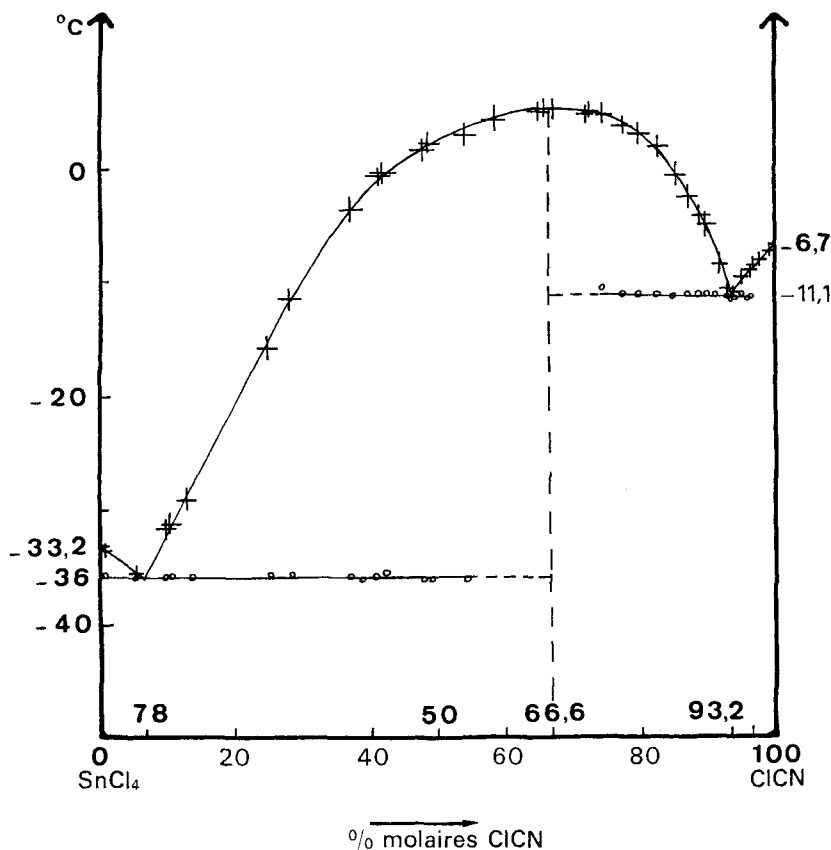


Fig. 4

La détermination de l'enthalpie molaire de fusion du chlorure de cyanogène (ou d'une solution solide) peut être obtenue en déterminant graphiquement la tangente à l'origine des courbes $\log N_i^L = f(1/T)$. Nous donnons deux graphiques à titre d'exemples (Fig. 5 et Fig. 6). Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 1 (le tracé de la tangente comporte une incertitude pouvant entraîner une erreur de ± 200 cal mol $^{-1}$). Ces résultats excluent la possibilité de solutions solides de SiCl_4 et de GeCl_4 dans CICN . Ils confirment l'existence d'une solution solide de CCl_4 dans CICN , mais ils ne permettent pas de conclure à la présence d'une solution solide de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CICN}$ dans CICN .

L'enthalpie molaire de fusion du chlorure de cyanogène que nous avons déterminée à partir de mesures de pression de vapeur a été trouvée égale à 2740 cal mol $^{-1}$ (voir chapitre 4). Ceci est en accord avec la valeur que l'on obtient à partir des mesures de pression de vapeur effectuées par *Klemenc & Wagner* [6], 2620 cal mol $^{-1}$, et avec la valeur 2720 cal mol $^{-1}$, trouvée par *Douglas & Winkler* [7] par cryoscopie du tétrachlorure de carbone dans le chlorure de cyanogène.

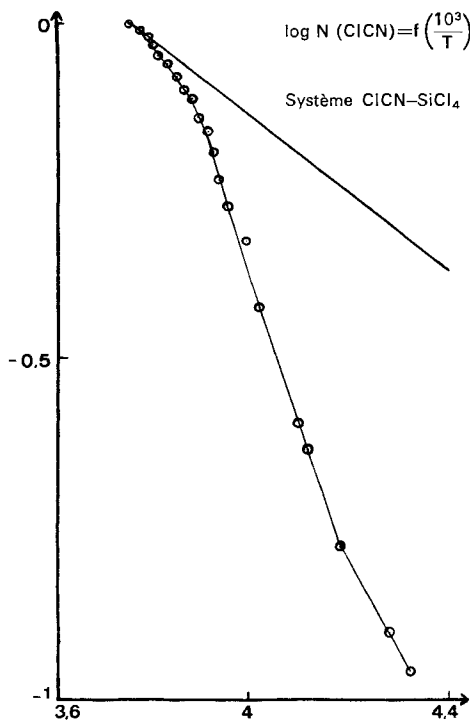


Fig. 5

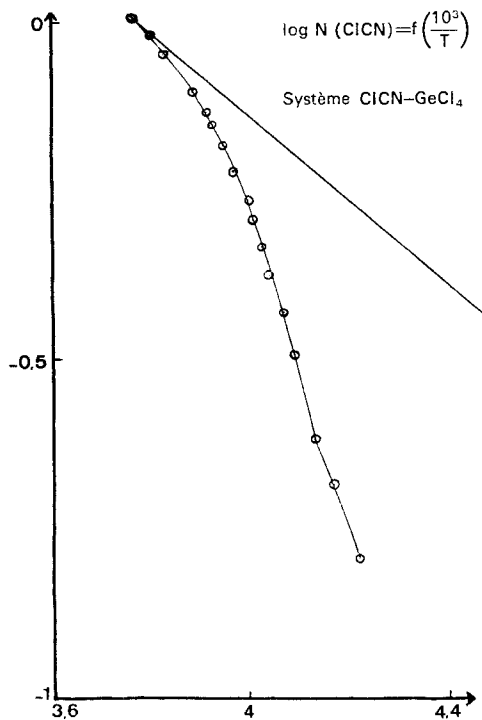


Fig. 6

Tableau 1

Mélanges binaires	$\Delta H_{\text{fus.}}$ (cal mol ⁻¹) de CICN ou solution solide
CICN - CCl ₄	1170 ± 200
CICN - SiCl ₄	2690 ± 200
CICN - GeCl ₄	2700 ± 200
CICN - SnCl ₄	2360 ± 200

3. Synthèse et étude du composé SnCl₄ · 2CICN. - 3.1 *Essais de préparation du composé SnCl₄ · 2CICN.* L'appareil utilisé est un tube de verre vertical, séparé en deux compartiments par une plaque de verre fritté. Il est entouré d'une jaquette thermostatique à travers laquelle circule un fluide réfrigérant. Un léger courant d'azote sec arrive par la partie inférieure du tube: il évite une rentrée d'humidité par le haut, assure l'agitation du mélange et l'empêche de s'écouler. Pour différents essais la cristallisation du complexe a été faite vers -9°C.

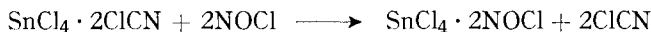
Le complexe est peu stable, comme le montre l'allure du diagramme. On ne peut pas le maintenir sous pression réduite à cause de la volatilité du ligand CICN. Pour cette raison, un lavage avec des solvants usuels est à déconseiller.

Le complexe a été préparé avec un excès de CICN, filtré à -9° et maintenu sous pression réduite pendant quelques minutes seulement. Le courant d'azote étant rétabli, les cristaux sont fondus. Le liquide est prélevé dans des petites ampoules pour l'analyse.

Ce mélange liquide est hydrolysé dans une solution d'hydroxyde de sodium 4N, puis traité par H₂SO₄ 4N à l'ébullition pour transformer les anions cyanates en cations ammonium. L'ammoniac est déplacé par une solution d'hydroxyde de sodium, puis titré. Les chlorures sont dosés par potentiométrie (vérification de la masse prélevée). Résultats: mol CICN/mol SnCl₄, calc. 2. tr. 2,1 et 1,95.

3.2 *Action du chlorure de nitrosyle sur le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$.* Le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ est synthétisé comme précédemment. Un excès de chlorure de nitrosyle est distillé lentement à -10° sur les cristaux de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$. Le mélange est maintenu à cette température pendant *ca.* 30 min. d'abord, puis sous pression réduite pendant 1 h. Un solide jaune pâle s'est formé.

Le diagramme de poudre aux rayons X du produit de la réaction de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ et NOCl est identique à celui du composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ obtenu par synthèse directe [21]. La réaction de substitution suivante, à -10° , est donc mise en évidence :



3.3. *Etude aux rayons X à basses températures du composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$.* Les diffractogrammes de rayons X de ClCN , de SnCl_4 et de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ ont été obtenus à l'aide d'une cellule mise au point au laboratoire [22]. Les trois spectres obtenus sont représentés sur la Fig. 7.

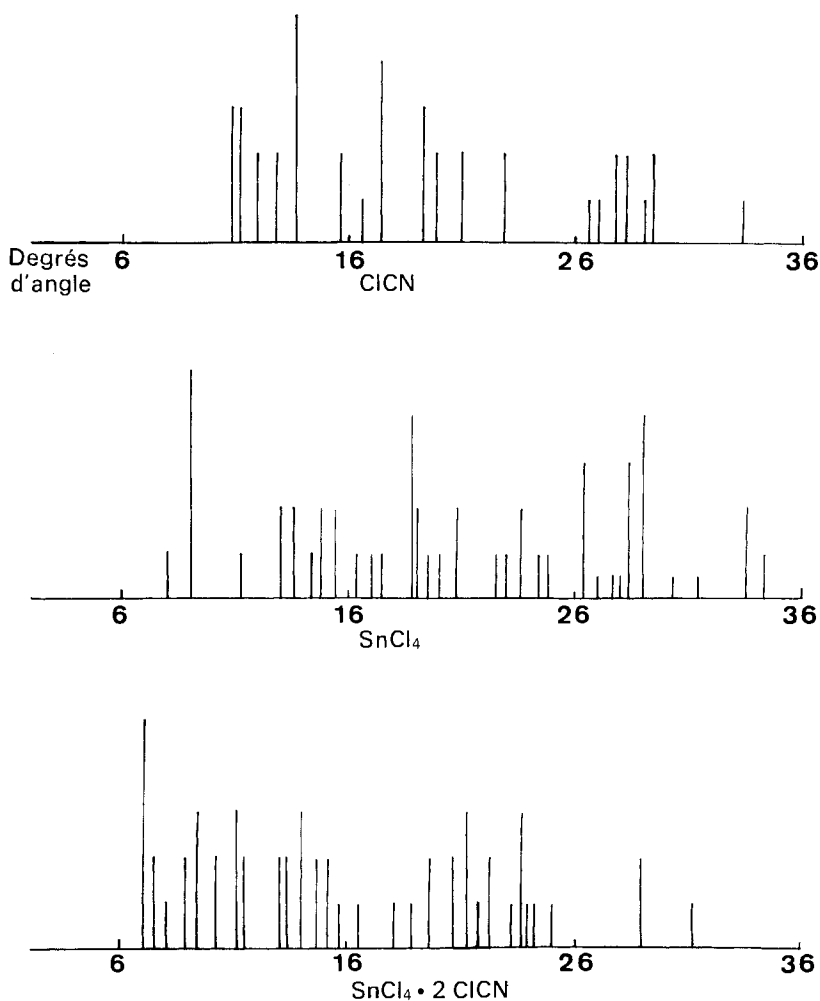


Fig. 7

Les corps purs sont déposés sur le porte-échantillon par condensation d'un givre de 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur. Pour le mélange liquide correspondant à la composition du complexe, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$, le porte-échantillon est légèrement modifié. Il possède un rebord de 0,3 mm de hauteur. La cellule étant convenablement placée, le porte-échantillon est rempli du mélange liquide qui est ensuite cristallisé doucement. La cellule est alors posée sur un goniomètre horizontal.

Burgard [23] a procédé à l'étude vibrationnelle comparative (Raman – IR.) des composés $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCN}$. La structure moléculaire du composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCN}$ a été déduite de la grande similitude des clichés de poudre des deux complexes. Ceci est dû au fait que le groupement CH_3 a un rayon très voisin de celui de l'atome de chlore.

Nous avons comparé le diagramme de poudre de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ à celui de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ étudié par *Janier-Dubry* [24]. Ils présentent également une grande analogie, ce qui laisse supposer que les complexes ont la même structure. *Beattie* [25] et *Walton* [26] ayant montré que la configuration la plus probable de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ est *cis*, nous supposons que le complexe $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ a également la configuration *cis*.

4. Etude de la pression de vapeur du système $\text{SnCl}_4 - \text{ClCN}$ en fonction de la température et de la composition. – L'appareillage utilisé est celui mis au point par *Amaudrut* [27]. Notre étude se place dans le domaine de températures compris entre -20 et $+20^\circ$.

4.1. *ClCN pur* (Fig. 8). Nous avons comparé nos résultats à ceux de *Klemenc & Wagner* [6] et de *Douglas & Winkler* [7]. Les valeurs trouvées pour la courbe d'équilibre liquide-vapeur sont pratiquement identiques aux leurs. Nous avons observé une différence assez notable en ce qui concerne la courbe d'équilibre solide-vapeur (*Douglas & Winkler* ne l'ont pas déterminée). *Klemenc & Wagner* trouvent un point triple à $-6,3^\circ$, pour une pression de 337 Torr. Ils indiquent une température de fusion de $-6,6 \pm 0,2^\circ$. Cela voudrait dire que la courbe des températures d'équilibre entre *ClCN* solide et *ClCN* liquide, en fonction de la pression, présente une pente négative. Cela signifierait que le solide flotte sur le liquide. En réalité, le solide est plus dense que le liquide.

Nos mesures mettent en évidence un point triple à $-8,1 \pm 0,2^\circ$ pour une pression de 316 Torr. Sur la Fig. 9 est représentée la variation de $\log p_{\text{ClCN}}$ en fonction de $10^3/T$. On observe deux droites dont l'intersection permet la détermination du point triple. Les valeurs trouvées pour les enthalpies de vaporisation et de sublimation sont respectivement $\Delta H_{\text{vap.}} = 6390 \text{ cal mol}^{-1}$ et $\Delta H_{\text{subl.}} = 9130 \text{ cal mol}^{-1}$. On en déduit l'enthalpie de fusion: $\Delta H_{\text{fus.}} = \Delta H_{\text{subl.}} - \Delta H_{\text{vap.}} = 2740 \text{ cal mol}^{-1}$.

4.2. *SnCl₄ pur*. Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [28]: la pression de SnCl_4 est de 21 Torr à 20° et de 3 Torr à -20° . Comparée à celle de *ClCN* aux mêmes températures, elle est très faible.

La pression de vapeur mesurée pour le système $\text{SnCl}_4 - \text{ClCN}$ sera donc essentiellement celle de *ClCN*, si on admet que le complexe $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ n'existe pratiquement pas à l'état de vapeur.

4.3. *Mélange SnCl₄ - ClCN*. La Fig. 10 donne les pressions des systèmes dont la composition est représentée par le rapport mol $\text{ClCN}/\text{mol SnCl}_4$ compris entre 0 et 5 et pour les températures suivantes: 12,2, 4,0, $-4,4$, -12 et -20° . Nous observons deux types de courbes selon qu'une cristallisation apparaît ou non.

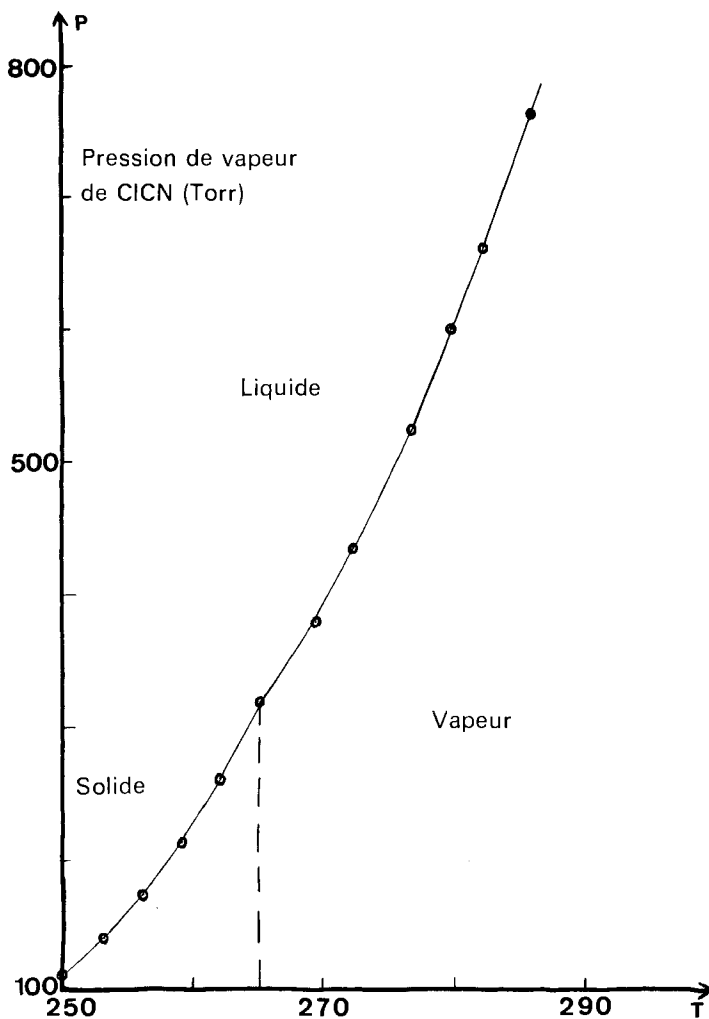


Fig. 8

D'après le diagramme de SnCl_4 –ClCN le système binaire reste liquide pour l'isotherme $12,2^\circ$. Pour l'isotherme 4° , le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ peut cristalliser en petite quantité, mais le système est resté liquide pendant les mesures à cause de la surfusion.

Pour les isothermes 0° et $-4,4^\circ$, on observe également une surfusion. Pour la faire cesser il suffit de refroidir le système jusqu'à ce qu'il cristallise et de le réchauffer. Les courbes en traits discontinus correspondent au système en surfusion; les courbes en traits continus au système avec cristallisation. Pour les isothermes -12° et -20° , le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClCN}$ et le chlorure de cyanogène cristallisent en quantité importante.

Pour les quatre isothermes où apparaît la cristallisation, on observe une brusque variation de la pression pour un rapport mol ClCN/mol SnCl_4 supérieur à 2, due à un

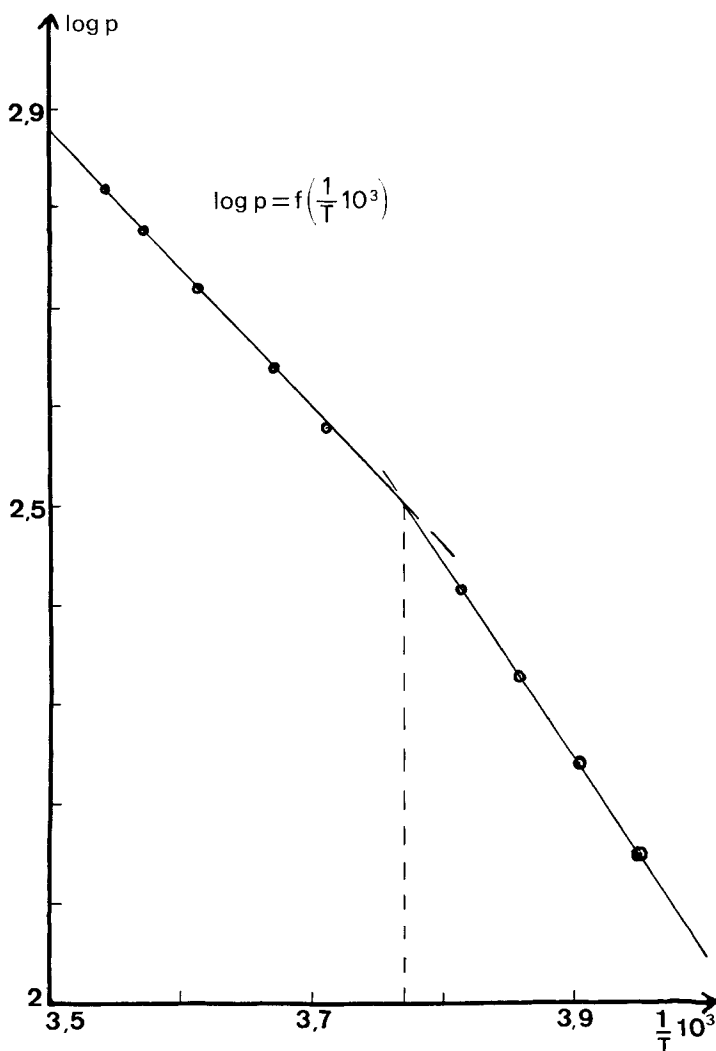


Fig. 9

excès de chlorure de cyanogène, ce qui confirme l'existence du composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CICN}^3$). Les pressions observées pour les rapports inférieurs à 2 restent importantes ce qui confirme la faible stabilité du complexe. Nous n'avons pas observé de variation brusque de la pression pour le rapport 1, ce qui semble exclure l'existence du composé $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CICN}$.

Pour les rapports élevés, les pressions du système aux différentes températures tendent vers celles de CICN pur.

Pour les rapports 1, 1,5 et 1,8 nous avons effectué des mesures de pression pour des températures comprises entre $+20^\circ$ et -20° , à 4° d'intervalle environ (Tableau 2).

³⁾ La variation de pression ne se fait pas exactement pour le rapport 2 car il faut tenir compte du volume de remplissage du dispositif de mesure.

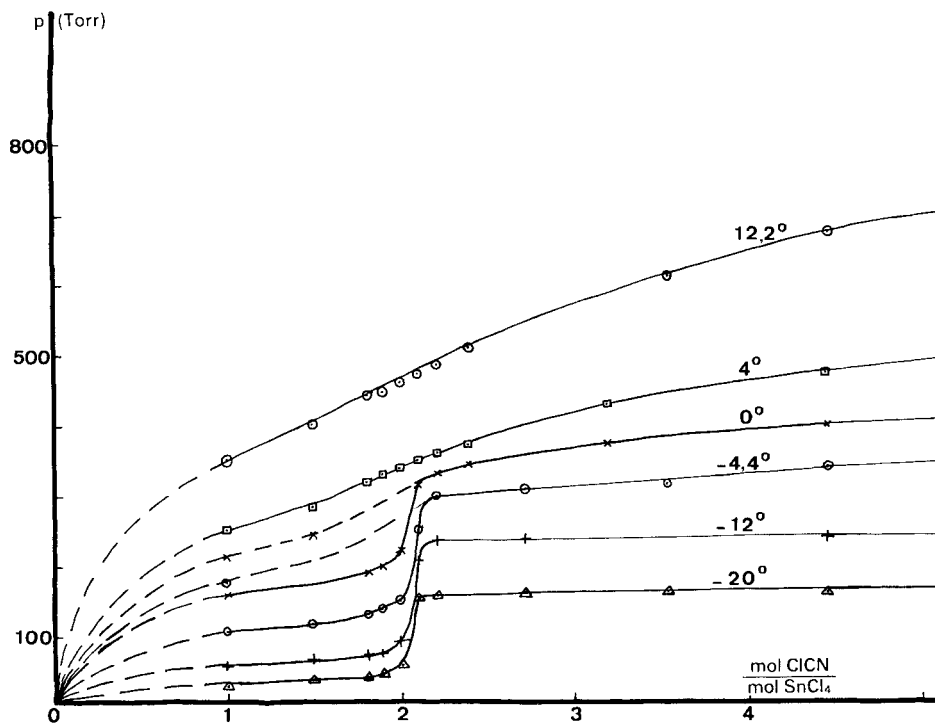


Fig. 10

Tableau 2

mol ClCN/mol SnCl ₄ = 1		mol ClCN/mol SnCl ₄ = 1,5		mol ClCN/mol SnCl ₄ = 1,8	
Temp. ^{a)}	Pression ^{b)}	Temp. ^{a)}	Pression ^{b)}	Temp. ^{a)}	Pression ^{b)}
17,1	415,9	19,8	521,7	16,4	502,9
15,5	395,8	16,6	474,8	14,1	471,1
12,2	351,9	14,2	431,9	12,2	445,6
7,8	293,8	12,2	403,3	8	380,3
4	252,6	8,2	348,4	4	322,6
0	212,6	4	293,8	0 ^{c)}	188,9
- 4,4	175,8	0	243,8	- 4,4	130,4
- 8	143,7	- 4,4 ^{c)}	119,5	- 8,1	98
- 12 ^{c)}	56,1	- 7	100,5	- 12	73,4
- 15	42,1	- 9,8	80,8	- 16,7	57,3
- 18,2	32,3	- 12	65,5	- 20	43,9
- 20	27,9	- 14,6	54,2		
- 10,6	60,8	- 17,2	45,8		
- 8,4	73,65	- 20	38,5		
- 6,2	91,5				
- 4,4	105,65				
- 2,2	128,6				
0	158,25				
2,2	199,4				

a) En °C. b) En Torr. c) Les cristaux apparaissent.

La Fig. 11 représente la variation logarithmique à base 10 de la pression exprimée en Torr en fonction de $10^3/T$, pour la valeur 1 du rapport mol ClCN / mol SnCl₄. Le composé SnCl₄ · 2ClCN devrait cristalliser à -3° (d'après le diagramme binaire). Nous observons une surfusion au-delà de -3° . A -12° , la surfusion cesse et la pression du système décroît brusquement. Les mesures sont effectuées jusqu'à -20° puis entre -20 et $+2,2^\circ$. Nous observons sur la Fig. 11 deux courbes distinctes: la courbe supérieure A correspond au système liquide, la courbe inférieure B au système où la phase solide est apparue. Par extrapolation la courbe B coupe la courbe A au point correspondant à la température de $-3,1^\circ$. Ces courbes présentent une partie rectiligne importante. Les enthalpies que nous avons déduites en utilisant la relation de *Van t'Hoff* sont respectivement $6415 \text{ cal mol}^{-1}$ et $11685 \text{ cal mol}^{-1}$.

Nous avons fait des observations similaires pour les rapports 1,5 et 1,8. Les enthalpies déduites sont rassemblées dans le Tableau 3.

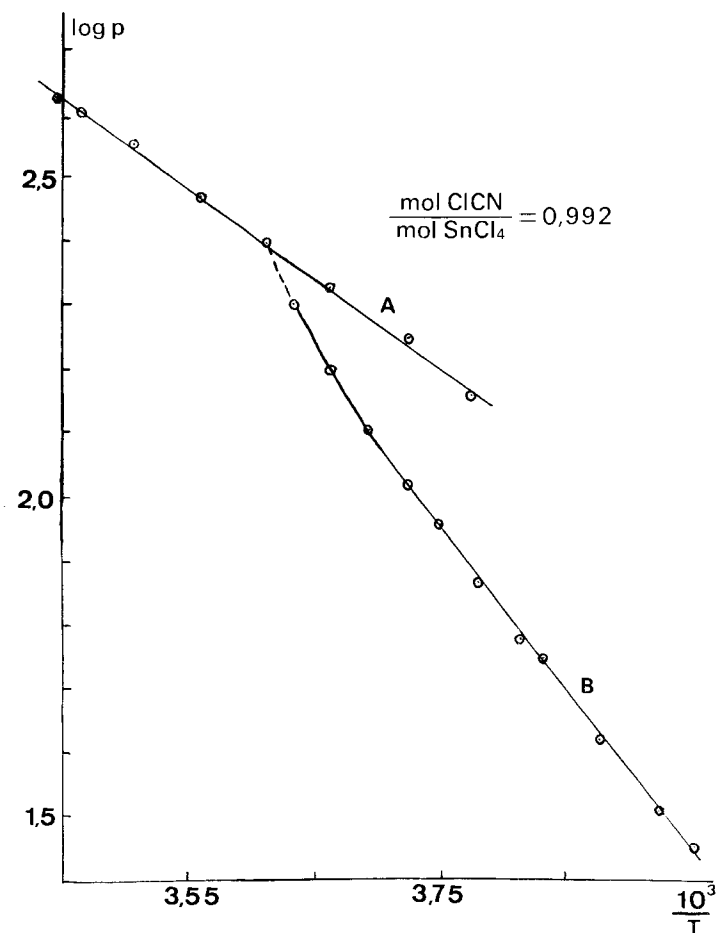
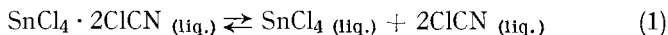


Fig. 11

Tableau 3

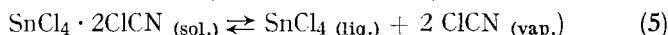
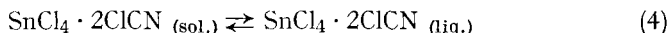
mol ClCN/mol SnCl ₄	ΔH (cal mol ⁻¹) (système liquide)	ΔH (cal mol ⁻¹) (système solide + liquide)
1	6415	11685
1,5	6530	10270
1,8	5870	11900

On constate que l'enthalpie du système liquide est voisine de l'enthalpie de vaporisation de ClCN pur: 6390 cal mol⁻¹. Si on admet dans ce cas les équilibres suivants:



il semble donc qu'on accède essentiellement à la variation d'enthalpie correspondant à l'équilibre (3).

Dans le cas où la cristallisation se produit, de nouveaux équilibres apparaissent:



L'enthalpie mesurée doit alors correspondre en grande partie à l'énergie de dissociation de SnCl₄ · 2ClCN, selon l'équation (5).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.H. Labaye, Thèse de 3^e cycle, Besançon 1975.
 [2] M.H. Labaye, A. Doucet & R. Perrot, Communication à la Société chimique de France à Dijon le 30 novembre 1974, Actualité chimique (sous presse).
 [3] H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 297, 296 (1958).
 [4] J. P. Dumoulard, Thèse Sciences (Docteur-Ingénieur), Besançon 1973.
 [5] C. Dubois & C. Devin, C.r. hebd. séances Acad. Sci. 274, 1289 (1972).
 [6] A. Kleemenc & G. Wagner, Z. anorg. allg. Chem. 235, 427 (1938).
 [7] D.E. Douglas & C.A. Winkler, Canad. J. Res. B25, 381 (1947).
 [8] G. Varga, Thèse Sciences, Strasbourg 1936.
 [9] C. Devin, Thèse Sciences, Besançon 1960.
 [10] H.L. Johnston & E.A. Long, J. Amer. chem. Soc. 56, 31 (1934).
 [11] A. Stock, A. Brandt & H. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 643 (1925).
 [12] F.D. Rossini, D.D. Wagman & W.H. Evans, Circ. Bur. Stand. NR 500, 632 (1952).
 [13] D.L. Tabern, J. phys. Chemistry 30, 1048 (1926).
 [14] L.M. Dennis, Z. anorg. allg. Chem. 174, 121 (1928).
 [15] P.A. Bond & E.B. Crone, J. Amer. chem. Soc. 56, 2028 (1934).
 [16] C. Devin, C.r. hebd. séances Acad. Sci. 247, 2372 (1958).
 [17] M. Besson, C.r. hebd. séances Acad. Sci. 109, 940 (1889).
 [18] W.M. Latimer, J. Amer. chem. Soc. 44, 90 (1922).
 [19] A.A. Woolf, J. chem. Soc. 1954, 252.
 [20] I. Schröder, Z. physikal. Chem. 11, 449 (1893); Dahms, Wied. Ann. 64, 507 (1898); Van Laar, Arch. Neerl., 11, 8 et 264 (1903).
 [21] J.R. Partington & A.L. Whynes, J. chem. Soc. 1948, 1953.
 [22] C. Dubois, R. Cabala & C. Devin, C.r. hebd. séances Acad. Sci. 278, 781 (1974).
 [23] M. Burgard, Thèse Sciences Strasbourg 1974.
 [24] J.L. Janier-Dubry & C. Devin, Bull. Soc. chim. France 11, 2933 (1973).
 [25] I.R. Beattie, G.P. Mac Quillan, L. Rule & M. Webster, J. chem. Soc. 1963, 1514.
 [26] R.A. Walton, Quart. Rev. 19, 126 (1965).
 [27] J. Amaudrut, Bull. Soc. chim. France 1972, 2228.
 [28] A. Kabesh & R.S. Nyholm, J. chem. Soc. 1951, 3245.