

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE 1-1 DU FER(II) ET DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE

S. JEANNIN, Y. JEANNIN et G. LAVIGNE

U.E.R. de Chimie Inorganique et Laboratoire Associé au C.N.R.S. no 160, Université Paul Sabatier, 38, rue des Trente-six Ponts, Toulouse (France)

(Reçu le 3 février 1972)

SUMMARY

The crystals of the iron(II)-thioglycolic acid complex 1-1, $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, are monoclinic, with lattice constants $a = 7.54 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b = 8.57 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 6.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$ and $\beta = 90^\circ 57' \pm 9'$. The space group is $P2_1/c$, each unit cell containing four entities $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. The structure consists of sheets of iron-sulfur chain assemblies. The iron atoms of two chains are connected by double oxygen bridges and thioglycolic anions; each iron is at the center of a highly distorted octahedron.

RÉSUMÉ

Le complexe 1-1 du fer(II) et de l'acide thioglycolique cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial $P2_1/c$), avec les paramètres $a = 7.54 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b = 8.57 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 6.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$ et $\beta = 90^\circ 57' \pm 9'$, chaque maille contenant quatre motifs $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le réseau se compose de feuilletts constitués par des assemblages de chaînes fer-soufre. Les atomes de fer de deux chaînes sont reliés entr'eux par des doubles ponts oxygène et par des anions thioglycolates, et chaque atome de fer se trouve au centre d'un octaèdre très déformé.

INTRODUCTION

Les complexes que donne le fer(II) avec l'acide thioglycolique, CH_2SHCOOH , sont intéressants pour deux raisons. La première s'attache au problème de l'inhibition de la corrosion. L'acide thioglycolique est en effet utilisé par certains industriels comme inhibiteur de décapage des aciers; or, le processus d'inhibition semble reposer sur la formation d'un complexe superficiel entre le métal et l'inhibiteur. Dans certaines conditions d'ailleurs, c'est-à-dire lorsqu'un complexe soluble peut se former entre les ions ferreux et les ions thioglycolates, l'acide thioglycolique se comporte comme un accélérateur de la corrosion¹.

La deuxième raison concerne certaines réactions biochimiques. En effet, l'oxydation des thiols en disulfures fait partie du processus de respiration des tissus cellulaires; or, cette oxydation est catalysée par les métaux de transition, la première

étape du processus catalytique étant la formation d'un complexe métal(II)-thiol².

Depuis 1930, de nombreux travaux ont été réalisés sur ce sujet³⁻⁶, mais aucune approche cristallographique n'en a été tentée; c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude structurale de ces complexes par rayons X.

(I) OBTENTION DES MONOCRISTAUX

Une investigation préliminaire en solution a été opérée pour déterminer le nombre de complexes susceptibles de se former ainsi que leur composition, afin d'être en mesure de faire cristalliser plus aisément un complexe donné. Les détails de cette étude, menée parallèlement à celles des complexes que donnent le cobalt(II) et le nickel(II) avec l'acide thioglycolique, fera l'objet d'une publication séparée⁷. Notons que la méthode utilisée repose sur l'observation des modifications qu'apporte aux courbes de titrage potentiométrique et conductimétrique de l'acide thioglycolique par la soude, la présence d'une quantité déterminée d'ions métalliques^{8,9}.

Les solutions étudiées manifestant une très grande avidité vis-à-vis de l'oxygène, un dispositif étanche permet d'effectuer, avant et pendant les mesures, un barbotage d'argon préalablement désoxygéné. Notamment, le complexe du fer(II) s'oxyde instantanément, en présence d'oxygène, en un complexe du fer(III) et de l'acide thioglycolique, de coloration violette, bien connu pour son application analytique.

Dans le cas du fer(II), deux complexes, 1-1 et 1-2, se forment successivement en solution quand le pH augmente; leurs domaines de formation sont tels que le complexe 1-1 existe seul lorsque le pH de la solution est compris entre 6.5 et 8.

En conséquence, l'obtention de monocristaux peut être menée à bien à partir d'une solution soigneusement désaérée par un courant d'argon désoxygéné, lorsque le pH est amené à 7 par addition de potasse désaérée. Des essais préliminaires ont en outre montré que les meilleures conditions correspondent à une solution contenant 0.2 mole de sel de Mohr et 1 mole d'acide thioglycolique par litre.

Une coloration jaune se développe au cours de l'addition de potasse avant que précipite le complexe. Ce dernier est alors redissous par chauffage du milieu réactionnel, et c'est le refroidissement lent ultérieur de cette solution qui permet la cristallisation du composé. Les monocristaux, séparés in situ de leur solution mère par aspiration de celle-ci, sont lavés à l'alcool désoxygéné, puis séchés par un courant d'argon.

(II) ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

Les cristaux se présentent sous la forme de cylindres aplatis, de coloration orangé pâle. Leur comportement est surprenant dans la mesure où ils sont très stables à l'air alors que la solution qui leur donne naissance est extrêmement sensible à la présence d'oxygène. Ils se sont en outre révélés paramagnétiques, propriété inattendue pour un composé du fer(II) aussi stable à l'air, et ils sont enfin très peu solubles dans l'eau froide. Ces informations permettent de penser que l'environnement du fer est différent dans le composé solide de ce qu'il est dans le complexe en solution; il est cependant logique de supposer que les liaisons métal-ligand y sont les mêmes.

Pour déterminer la formule chimique du composé solide, le dosage du fer a été réalisé par colorimétrie du complexe fer(III)-acide thioglycolique, après attaque

des cristaux par l'acide chlorhydrique. Le carbone, le soufre et l'hydrogène ont été dosés par le laboratoire de microanalyse du C.N.R.S.

Les valeurs moyennes des rapports obtenus pour plusieurs essais relatifs à des cristaux provenant de différentes synthèses (Tableau 1) montrent que la formule chimique du complexe s'écrit $\text{Fe}(\text{SCH}_2\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. La valeur du rapport H/Fe semble, malgré l'imprécision du dosage de l'hydrogène, légèrement supérieure à celle qu'on pourrait attendre pour un composé monohydraté; elle indiquerait plutôt la présence de 1.5 molécule d'eau et serait ainsi en accord avec le résultat obtenu par Schubert⁵. Ce point particulier sera élucidé dans la suite de l'exposé.

La densité des cristaux a été déterminée par flottation, en utilisant un mélange de 1,2-dibromoéthane et de 1,1,2,2-tétra-bromoéthane. Le mélange liquide dans lequel les cristaux restent en suspension accuse une densité égale à 2.294 ± 0.004 .

L'étude cristallographique préliminaire a été réalisée sur un monocristal par la méthode de précession, avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Elle a permis de savoir que le composé cristallise dans le système monoclinique; le groupe spatial est $P2_1/c$ puisque les extinctions systématiques observées sont $h=2n$ pour $(h0l)$ et $k=2n$ pour $(0k0)$.

Le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus. Compte-tenu de ces valeurs et de la densité des cristaux, le nombre de molécules par maille est 3.8 si l'on suppose la présence d'une molécule d'eau et 3.6 si l'on suppose 1.5 molécule d'eau.

Dans ces conditions, on admet que le complexe contient une molécule d'eau et comporte 4 molécules par maille.

TABLEAU 1

RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE (RAPPORTS EN ATOMES)

S/Fe	1.00 ± 0.04
C/Fe	2.00 ± 0.05
H/Fe	4.4 ± 0.3

TABLEAU 2

PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES

Monoclinique	$P2_1/c$
$a = 7.54 \pm 0.02 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ 57' \pm 9'$
$b = 8.57 \pm 0.01 \text{ \AA}$	
$c = 6.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$	
$V = abc \sin \beta = 449 \pm 2 \text{ \AA}^3$	

(III) DÉTERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Le cristal a été monté sur un goniomètre à 4 cercles, et 758 observations ont été enregistrées manuellement à la température ambiante, avec un balayage angulaire, en angle de Bragg, de 0.74 degré pendant 100 sec. Une correction de fond continu a été opérée à partir de deux mesures effectuées pendant 30 sec avant et après le balayage. Le rayonnement diffracté est détecté par un compteur à scintillation associé à un discriminateur d'impulsions centré sur l'énergie de la raie $K\alpha$ du molybdène de telle

sorte que 90% du rayonnement est effectivement compté. Un filtre au zirconium est en outre placé devant le compteur. Aucune correction d'absorption n'a été faite; en effet, le cristal étudié est très petit puisqu'il mesure 5/100 mm dans sa plus grande dimension, et le coefficient μ d'absorption calculé est faible, égal à 15 cm^{-1} .

Une carte tridimensionnelle de Patterson a permis de localiser les atomes de fer et de soufre. A partir des signes des facteurs de structure calculés sur cette base et en prenant les facteurs de structure observés, une série de Fourier a conduit ensuite aux coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène. Après 4 cycles de moindres carrés, le facteur R est égal à 23%.

On introduit alors, dans l'affinement, des facteurs de température anisotropes et une correction tenant compte de la dispersion anormale¹⁰ pour laquelle les valeurs des facteurs de diffusion de Cromer et Waber ont été utilisées¹¹. En outre, l'élimination des 18 taches pour lesquelles l'écart entre facteurs de structure observé et calculé est trop élevé, et des 200 taches d'intensité nulle a été effectuée. Ce nombre élevé de taches nulles correspond au fait que le cristal est très petit, mais le nombre définitif de données par variable reste toutefois égal à 8.

Dans ces conditions, le rapport R final prend la valeur de 5% ou de 6.6% suivant qu'il est ou non pondéré. Le rapport R non pondéré est défini par la relation :

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{obs.}}| - |F_{\text{calc.}}||}{\sum |F_{\text{obs.}}|}$$

et le rapport R pondéré par la relation :

$$R = \frac{(\sum W ||F_{\text{obs.}}| - |F_{\text{calc.}}||^2)^{\frac{1}{2}}}{(\sum W F_{\text{obs.}}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Le facteur W de pondération est pris égal au carré de l'inverse de l'écart standard calculé pour chaque observation¹².

Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés ne sont pas données dans ce texte*. Le Tableau 3 rassemble les coordonnées atomiques et les composantes du facteur de température. Quant aux Tableaux 4 et 5, ils sont respectivement con-

TABLEAU 3

COORDONNÉES ATOMIQUES ET COMPOSANTES DU FACTEUR DE TEMPÉRATURE
(LES ERREURS SUR LE DERNIER CHIFFRE SONT PORTÉES ENTRE PARENTHÈSES)

Atome	Fe	S	^a C _S	^b C _O	^c O ₁	^c O ₂	^d O _h
x	0.1566 (2)	0.3243 (3)	0.281 (1)	0.108 (1)	0.030 (1)	0.063 (1)	0.682 (1)
y	0.8561 (2)	0.8211 (3)	0.485 (1)	0.408 (1)	0.461 (1)	0.292 (1)	0.558 (1)
z	0.9913 (2)	0.6997 (3)	0.098 (1)	0.165 (1)	0.311 (1)	0.071 (1)	0.424 (1)
U ₁₁	0.0442 (8)	0.042 (1)	0.039 (5)	0.044 (5)	0.044 (3)	0.074 (4)	0.046 (4)
U ₂₂	0.0154 (8)	0.014 (1)	0.019 (5)	0.015 (5)	0.018 (3)	0.021 (4)	0.030 (4)
U ₃₃	0.0178 (8)	0.017 (1)	0.030 (5)	0.014 (5)	0.019 (3)	0.028 (4)	0.039 (4)
U ₁₂	-0.0010 (7)	0.002 (1)	-0.010 (5)	0.002 (4)	-0.004 (3)	-0.008 (4)	0.004 (3)
U ₁₃	-0.0021 (6)	-0.004 (1)	0.002 (4)	-0.006 (4)	-0.000 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)
U ₂₃	0.0014 (6)	-0.0001 (9)	-0.017 (4)	0.008 (4)	0.008 (4)	0.013 (3)	0.006 (3)

^a C_S: carbone lié au soufre. ^b C_O: carbone du groupement carboxylique. ^c O₁ et O₂: oxygènes du groupement carboxylique. ^d O_h: oxygène de la molécule d'eau.

* Les auteurs tiennent ces valeurs à la disposition des personnes intéressées.

TABLEAU 4

DISTANCES INTERATOMIQUES CORRIGÉES DES VIBRATIONS THERMIQUES (VALEURS EXPRIMÉES EN Å)

Fe-S	2.436±0.007	Fe-O _b	2.203±0.008
	2.432±0.005	S-C _s	1.831±0.009
Fe-O ₁	2.207±0.007	C _s -C _o	1.542±0.014
	2.186±0.007	C _o -O ₁	1.279±0.012
Fe-O ₂	2.126±0.009	C _o -O ₂	1.234±0.011

TABLEAU 5

VALEURS DES ANGLES (EN DEGRÉS)

Angles du cycle des ponts oxygène	O ₁ -Fe-O ₁	77.60±0.26
	Fe-O ₁ -Fe	102.40±0.28
Angles du cycle pentagonal	O ₁ -Fe-S	80.87±0.24
	Fe-S-C _s	96.62±0.35
	S-C _s -C _o	114.66±0.71
	C _o -O ₁ -Fe	120.64±0.64
Angles du cycle hexagonal	O ₁ -C _o -O ₂	125.53±0.93
	C _o -O ₂ -Fe	143.30±0.72
	O ₂ -Fe-S	99.96±0.32
	Fe-S-Fe	107.40±0.19
	S-Fe-O ₁	102.74±0.21
Angles de l'octaèdre environnant le fer, extérieurs aux cycles	Fe-O ₁ -C _o	131.82±0.64
	S-Fe-S	98.31±0.17
	C _s -C _o -O ₂	115.03±0.88
	Fe-S-C _s	104.89±0.38

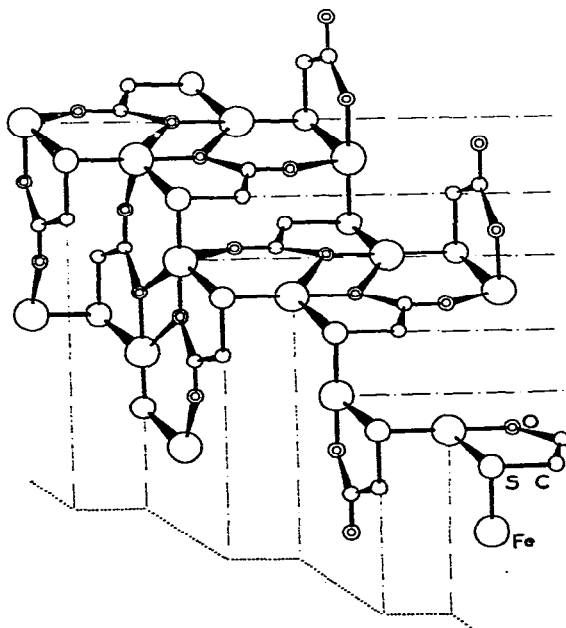


Fig. 1. Disposition des chaînes fer-soufre.

TABLEAU 6

LONGUEURS ET ORIENTATIONS DES AXES DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION THERMIQUE

Atome	Position équivalente	Longueur axes ellipsoïde : valeur (erreur) en Å	Angles entre axes d'ellipsoïde et axes de coordonnées (en degrés)		
			a	b	c
Fe	3	0.121 (2)	83	31	60
		0.122 (4)	142	67	117
		0.144 (3)	127	109	42
S	1	0.108 (6)	109	91	141
		0.123 (5)	105	147	118
		0.147 (5)	132	102	43
C _s	1	0.05 (5)	59	42	65
		0.13 (2)	34	106	120
		0.21 (1)	76	127	41
C _o	1	0.06 (4)	64	124	46
		0.13 (2)	138	132	93
		0.15 (2)	121	60	44
O ₁	1	0.11 (2)	129	134	68
		0.13 (1)	129	79	137
		0.16 (1)	117	46	55
O ₂	1	0.08 (2)	69	41	57
		0.17 (1)	30	92	121
		0.20 (1)	69	131	49
O _n	1	0.13 (2)	23	110	80
		0.17 (1)	67	35	115
		0.20 (1)	90	63	27

sacrés aux distances interatomiques et aux angles de liaison. Enfin, les données relatives aux ellipsoïdes de vibration thermique sont portées sur le Tableau 6.

(IV) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

Le réseau se compose de feuillets constitués par des assemblages de chaînes fer-soufre. La forme de la chaîne peut être matérialisée simplement (Fig. 1) si l'on considère que les atomes de fer et de soufre se trouvent à l'intersection des marches de deux escaliers perpendiculaires.

Chaque atome de fer est relié à deux atomes de fer consécutifs de la chaîne voisine, au premier par un double pont oxygène dont les deux atomes d'oxygène appartiennent à deux anions thioglycolates différents, et au deuxième par l'un des deux anions thioglycolates précédents. Dans ces conditions, et compte-tenu de la molécule d'eau non représentée sur la Fig. 1, l'environnement du fer est octaédrique, l'octaèdre étant d'ailleurs très déformé.

Les centres des losanges que constituent les doubles ponts oxygène sont centre de symétrie du système, et le plan passant par tous ces centres est le plan médian du feuillet. Si l'on insère la maille cristalline dans cet ensemble, les plans médians des feuillets s'avèrent confondus avec les faces 100 (Fig. 2).

Les feuillets parallèles comportent en lisière les molécules d'eau de constitution ; on pourrait alors imaginer l'existence de liaisons hydrogène entre feuillets (Fig. 2).

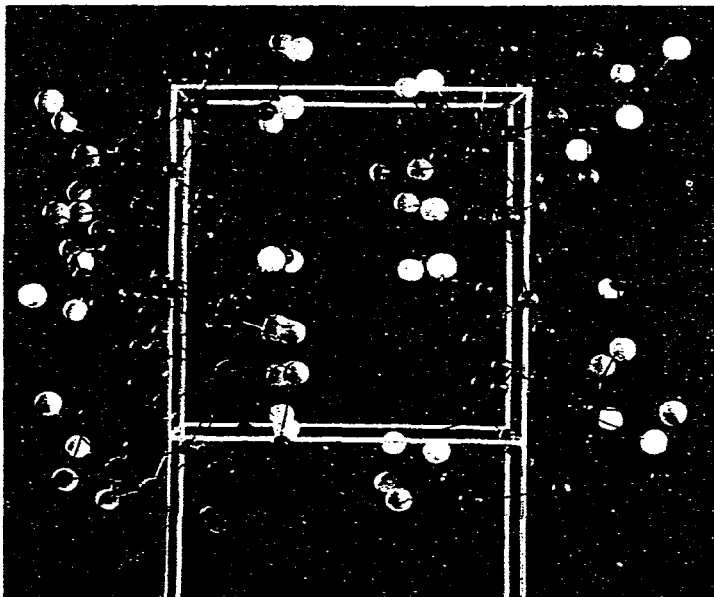


Fig. 2. Disposition des feuillets par rapport à la maille cristalline.

TABLEAU 7

DISTANCE ENTRE DEUX FEUILLETS VOISINS

	<i>Distance mesurée</i>	<i>Somme des rayons de Van der Waals¹⁴</i>
O _h -O _h	3.21 Å	2.80 Å
O _h -S	3.27 Å	3.25 Å

Or, le calcul des distances entre les différents atomes situés en lisière de deux feuillets voisins infirme cette hypothèse (Tableau 7), les longueurs déterminées correspondant à des liaisons de Van der Waals.

L'arrangement en feuillets de cette structure suggère que de l'eau supplémentaire puisse s'insérer entre les feuillets. Or, l'étude attentive d'une série de Fourier différence, compte-tenu de l'erreur $\sigma = 0.24 e \cdot A^{-3}$ attachée à la carte des densités électroniques¹³, ne révèle aucun pic significatif dans la région $x = \frac{1}{2}$; ceci montre qu'une seule molécule d'eau existe dans le complexe, infirmant ainsi le résultat de Schubert⁵ et confirmant notre mesure de densité.

Sur la Fig. 3, où l'environnement des deux atomes de fer présents au centre du dessin n'est pas totalement représenté pour alléger l'ensemble, sont indiquées d'une part et à droite les distances interatomiques, d'autre part et à gauche les angles de liaison.

Chaque anion thioglycolate est lié à un même atome de fer par son atome de soufre et un atome d'oxygène, construisant ainsi un cycle à cinq chaînons. Les distances interatomiques déterminées s'avèrent voisines de celles communément rencontrées.

Si l'on considère le groupement carboxylique, parfaitement plan, l'atome d'oxygène extérieur au cycle fer–ligand est lié à un seul atome de fer ; celui du cycle qui constitue le double pont oxygène est au contraire lié à deux atomes de fer. Ce dernier atome d'oxygène se trouve ainsi appauvri en électrons puisqu'il est coordonné à deux atomes de fer ; par conséquent, il est moins fortement lié au carbone que l'autre atome d'oxygène. Il en résulte une différence des distances carbone–oxygène du groupement COO, égales respectivement à 1.23 Å et 1.28 Å (Fig. 3).

Quant aux distances fer–oxygène du double pont oxygène, elles sont très voisines l'une de l'autre, 2.19 Å et 2.21 Å (Fig. 3). Par contre, l'atome d'oxygène extérieur au double pont oxygène et extérieur aussi au cycle fer–ligand, est lié à un

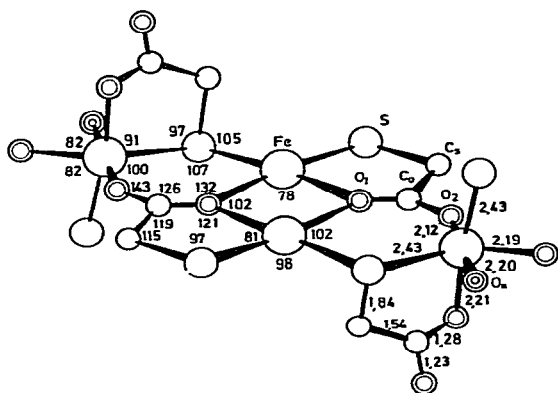


Fig. 3. Angles de liaisons et distances interatomiques.

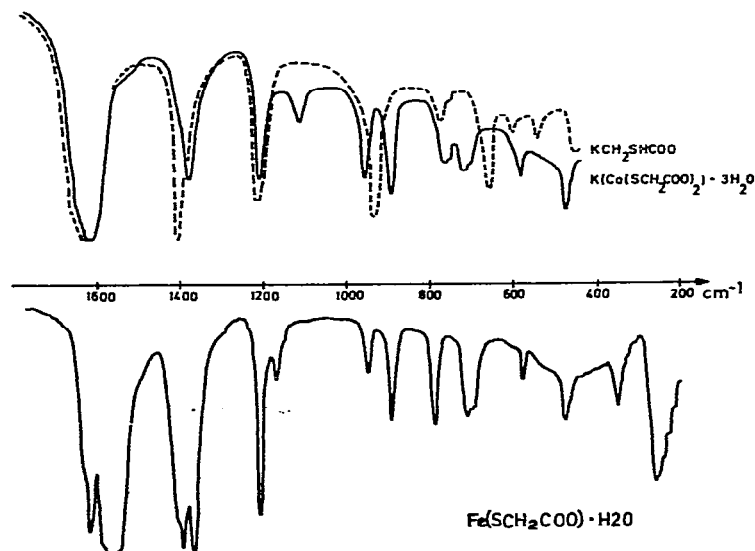


Fig. 4. Spectres infra-rouge.

seul atome de fer à la différence des deux précédents ; ceci explique pourquoi la distance fer-oxygène qui lui correspond est plus courte, 2.12 Å (Fig. 3).

En ce qui concerne l'ellipsoïde de vibration correspondant à l'atome de carbone du groupement carboxylique, on constate (Tableau 6) que l'un de ses axes est perpendiculaire au plan du groupe COO et qu'il est très court. Cet atome de carbone vibre donc principalement dans le plan du groupement carboxylique, conséquence de son hybridation. En outre, l'axe le plus long de l'ellipsoïde est dirigé vers l'atome d'oxygène relié à deux atomes de fer, ce qui correspond logiquement à la distance carbone-oxygène la plus longue.

Une autre particularité du groupement COO se fait jour dans le spectre d'absorption infra-rouge du complexe cristallisé. En effet, la Fig. 4 comporte dans sa partie supérieure le spectre du thioglycolate de potassium et celui d'un complexe du cobalt(III) et de l'acide thioglycolique. Ils présentent les deux bandes caractéristiques des vibrations du groupement COO : 1600 et 1400 cm^{-1} pour le premier, 1600 et 1360 cm^{-1} pour le deuxième. Dans le cas du complexe étudié, (partie inférieure de la Fig. 4), chacune des deux bandes précédentes est à son tour dédoublée : 1610 et 1560 cm^{-1} pour l'une, 1410 et 1370 cm^{-1} pour l'autre. Les spectres représentés sur la Fig. 4 ont été réalisés avec des pastilles de produit dilué dans du bromure de césium. Notons que les quatre bandes relatives au groupement COO sont encore présentes lorsque le complexe 1-1 du fer(II) et de l'acide thioglycolique est seulement broyé dans de la vaseline ou de l'hexachlorobutadiène, impliquant ainsi que le processus de compression n'est pas la cause du dédoublement observé.

Ce dédoublement laisserait prévoir l'existence de deux types différents de groupements carboxyliques dans la structure. Or, il n'y a qu'un seul anion thioglycolate par motif asymétrique. Cependant, ce cas n'est pas unique ; en effet, certains auteurs¹⁵ attribuent le dédoublement des bandes de vibration observé pour les composés de coordination à une interaction électronique de deux groupements liés à un même atome métallique par l'intermédiaire des orbitales *d* de ce dernier. On pourrait alors penser qu'un tel phénomène intervient ici, l'interaction des groupements COO se faisant par l'intermédiaire des atomes de fer. Notons toutefois que, dans notre cas, trois anions thioglycolates sont en fait liés à un même atome de fer.

Peut-être la détermination de la structure du complexe du cobalt(III) pour lequel ce dédoublement n'apparaît pas, permettra-t-elle d'apporter un éclaircissement à ce problème, en montrant en quoi la disposition des groupements COO est différente.

CONCLUSION

Nous avons préparé sous forme de monocristaux le complexe 1-1 du fer(II) et de l'acide thioglycolique et mené à bien son étude structurale. Celle-ci montre que l'environnement du fer constitue un octaèdre déformé, et que l'anion thioglycolate est lié au fer par l'atome de soufre et par un atome d'oxygène de son groupement carboxylique.

C'est par l'intermédiaire de ces deux liaisons que se construit sans doute le revêtement protecteur à la surface du fer lors de l'inhibition de la corrosion de ce métal par l'acide thioglycolique. Notons seulement que l'inhibition se produit en milieu très acide, c'est-à-dire à un pH où le fer(II) ne donne pas de complexe en solu-

tion avec l'acide thioglycolique. Cependant ce complexe superficiel, responsable de l'inhibition, se forme avec le fer au degré d'oxydation zéro et non deux.

Quant à l'intérêt biochimique du complexe étudié, il s'attache à sa formation comme une première étape du processus d'oxydation thiol-disulfure organique, la deuxième étape étant l'oxydation de ce complexe qui fait passer le métal au degré d'oxydation supérieur. Dans le cas du fer, le complexe fer(III)-acide thioglycolique est trop instable pour qu'il soit possible d'envisager l'obtention de monocristaux. Par contre, nous avons pu préparer le complexe cristallisé cobalt(III)-acide thioglycolique dont l'étude cristallographique devrait apporter à notre travail d'indispensables compléments.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. Jeannin, *Thèse*, Paris, 1966.
 - 2 H. Lamfrom, S. O. Nielsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1966.
 - 3 L. Michaelis, M. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4418.
 - 4 R. C. Kapoor, O. P. Kachhwaha et B. P. Sinha, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1627.
 - 5 M. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 4077.
 - 6 D. L. Leussing et I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3904.
 - 7 G. Lavigne, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, 1971.
 - 8 R. S. Saxena et K. C. Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, 46 (1969) 258.
 - 9 C. Michou-Saucet, *Thèse*, Lyon, 1969; C. Michou-Saucet et J. C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7 (1965) 1905.
 - 10 D. W. J. Cruickshank and W. S. McDonald, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 9.
 - 11 D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 104.
 - 12 J. J. Bonnet et Y. Jeannin, *Acta Crystallogr.*, B 26 (1970) 318.
 - 13 D. W. J. Cruickshank, *Computing Methods in Crystallography*, Pergamon Press, Oxford, 1965, 1st ed., p. 107.
 - 14 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960.
 - 15 J. Chatt, L. A. Duncanson et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3203.
- J. Organometal. Chem.*, 40 (1972)