

## Nature de la liaison dans l'ion tétraperoxochromate $\text{CrO}_8^{3-}$ : une étude des structures cristalline et électronique

J. FISCHER\*, A. VEILLARD et R. WEISS\*

Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France

Reçu le 28 mai 1971

### *Nature of Bonding in the Chrome V Tetraperoxo Ion $\text{CrO}_8^{3-}$ : A Study of Crystal and Electronic Structure*

Refinement of the crystal structure of  $\text{K}_3\text{CrO}_8$  points to a shortening of the O—O bond in the chrome V tetraperoxo ion  $\text{CrO}_8^{3-}$  with respect to its value in the peroxyde ion. An *ab-initio* calculation with a limited basis set of gaussian orbitals has been undertaken in order to explain the above result and to assess the nature of the metal-ligand bonding in the  $\text{CrO}_8^{3-}$  complex. The O—O overlap population is greater in the complex than in the peroxyde ion and the largest contribution to the metal-ligand bonding comes from the  $\pi^*$  antibonding orbitals of the ligands. This is in agreement with the experimental shortening of the O—O bond since the electron transfer from the ligand  $\pi^*$  antibonding orbital should strengthen the O—O bond. The stereochemistry of the complex with a dodecaedral surrounding of the oxygen atoms allows for an optimal overlap between the chromium  $3d_{z^2}$  orbital and the ligand  $\pi^*$  orbitals. The  $3b_1$  orbital corresponding to the unpaired electron is exclusively built up of  $2p$  orbitals. This can be explained qualitatively on the basis of the charge transfer from the ligands to the metal.

Un nouvel affinement de la structure cristalline de  $\text{K}_3\text{CrO}_8$  a permis de mettre en évidence un raccourcissement de la liaison O—O dans les ponts peroxyde de l'ion tétraperoxochromate  $\text{CrO}_8^{3-}$  par rapport à sa valeur dans l'ion  $\text{O}_2^{2-}$ . Afin d'interpréter ce résultat et de préciser la nature de la liaison métal-ligand dans le complexe  $\text{CrO}_8^{3-}$ , un calcul *ab-initio* a été effectué avec une base limitée d'orbitales gaussiennes. La population de recouvrement O—O est plus grande dans le complexe que dans l'ion peroxyde, la contribution la plus importante à la liaison métal-ligand étant due aux orbitales antiliantes  $\pi^*$ . Ceci est en accord avec le raccourcissement observé pour la liaison O—O, le transfert d'électrons  $\pi^*$  vers le métal à partir d'une orbitale antiliante du ligand entraînant un renforcement de la liaison O—O. La stéréochimie particulière du complexe (arrangement dodécaédrique des atomes d'oxygène autour du métal) permet un recouvrement optimal de l'orbitale  $3d_{z^2}$  du chrome avec les orbitales  $\pi^*$  des ligands. L'orbitale  $3b_1$  qui correspond à l'électron non apparié est exclusivement constituée d'orbitales  $2p$  des ligands. Ce résultat s'interprète qualitativement en fonction du transfert de charge des ligands vers le métal.

Eine neue Bestimmung der Kristallstruktur von  $\text{K}_3\text{CrO}_8$  spricht für eine Verkürzung der O—O-Bindungslänge im Chrom V tetraperoxo ion  $\text{CrO}_8^{3-}$  gegenüber dem Wert im Peroxidion. Eine *ab-initio* Rechnung mit einem limitierten Basissatz am Gauß-Orbitator wurde vorgenommen, um dieses Ergebnis zu erklären und die Natur der Metall-Liganden-Bindung im  $\text{CrO}_8^{3-}$ -Komplex zu untersuchen. Der Anteil der Überlappungsladungsdichte ist im Komplex größer als im Peroxidion, und der größte Anteil zur Metall-Liganden-Bindung stammt von den antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen des Liganden. Dies stimmt mit der experimentellen Verkürzung der O—O-Bindung überein, da der Elektronentransfer vom antibindenden  $\pi^*$ -Ligandenorbital die O—O-Bindung verstärken sollte. Die Stereochemie des Komplexes mit einer dodekaedrischen Umgebung des Sauerstoffatoms ermöglicht eine optimale Überlappung zwischen dem  $3d_{z^2}$ -Orbital und den  $\pi^*$ -Ligandenorbitalen. Das  $3b_1$ -Orbital, das dem ungepaarten Elektron entspricht, ist nur an  $2p$ -Orbitalen aufgebaut. Dies kann qualitativ mit der Ladungsübertragung von den Liganden zum Metall erklärt werden.

\* Equipe de Recherche Associée au CNRS (ERA n° 8).

## Introduction

La compréhension de la structure électronique dans les complexes des métaux de transition a successivement fait appel à la théorie du champ cristallin, à la théorie du champ des ligands et à la méthode des orbitales moléculaires dans différentes approximations semi-empiriques [1]. Dans la théorie du champ cristallin, les ligands sont représentés par des charges électriques ponctuelles et l'on étudie l'effet du potentiel créé par ces charges sur les niveaux d'énergie de l'atome de métal. Cette représentation schématique ne peut pas tenir compte des effets de covalence dans le complexe. La théorie du champ des ligands considère la fonction d'onde du système comme délocalisée sur l'ensemble du complexe et fait appel à la théorie des groupes pour prévoir quelles sont les orbitales des ligands susceptibles de se combiner avec les orbitales du métal. Le degré de covalence peut être estimé à partir de diverses données expérimentales telles que la structure hyperfine [2]. Un traitement purement théorique du problème est possible dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires (O.M.). En fait, l'étude des complexes métalliques par la méthode des O.M. est restée limitée jusqu'à maintenant à différentes approximations semi-empiriques telles que celle de Wolfsberg et Helmoltz [3]. Par suite de l'incertitude sur le choix des paramètres semi-empiriques, les résultats obtenus sont assez fréquemment contradictoires, l'étude de l'ion permanganate constituant un bon exemple de ces difficultés [4].

Il est maintenant possible d'étudier la structure électronique des complexes métalliques par les méthodes théoriques *ab-initio*, qui ne nécessitent pas l'introduction de paramètres semi-empiriques dans les données du calcul. Nous présentons ici le résultat d'une telle étude pour l'ion tétraperoxochromate  $\text{CrO}_8^{3-}$  (Fig. 1). Outre son intérêt sur le plan chimique puisque le chrome s'y trouve au degré d'oxydation V, ce système présente sur le plan structural la particularité d'une symétrie  $D_{2d}$  avec un arrangement dodécédrique des atomes d'oxygène autour de l'atome central de chrome [5]. Le problème le plus intéressant soulevé par l'ion peroxochromate est relatif à la nature des liaisons dans ce complexe. Dans un système tel que l'ion tétracyanonickelate  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , les concepts chimiques habituels indiquent que la formation du complexe est liée à la présence d'une paire libre  $\sigma$  sur l'atome du ligand par lequel se fait la coordination. Un certain transfert d'électrons  $\pi$  en retour, du métal vers le ligand, peut éventuellement renforcer la liaison. Cette description qualitative est recoupée par les conclusions d'un travail théorique *ab-initio* [6]. Une situation différente se rencontre dans les composés du type ferrocène, pour lesquels on considère habituellement que la liaison est assurée par un transfert d'électrons  $\pi$  provenant d'orbitales délocalisées sur les ligands. Ces deux types de liaison peuvent être théoriquement envisagés dans le cas de l'ion tétraperoxochromate. On peut concevoir soit des liaisons mettant en jeu les paires libres  $\sigma$  du groupe peroxy (quoique l'orientation relative des atomes dans le complexe paraisse peu favorable à ce type de liaison) soit des liaisons mettant en jeu les électrons  $\pi$  du groupe peroxy. Une étude de la liaison chimique dans l'ion peroxochromate a été effectuée par Swalen et Ibers [7] en se basant d'une part sur un calcul de champ cristallin qui leur permet de préciser l'ordre relatif des orbitales  $d$  du métal, d'autre part sur un calcul du type champ des ligands qui leur permet de préciser le degré de covalence à partir de certaines

données expérimentales. Ceci ne leur a toutefois pas permis d'estimer l'importance relative des deux types de liaison  $\sigma$  et  $\pi$ .

### Géométrie de l'ion $\text{CrO}_8^{3-}$ - Affinement de la structure cristalline de $\text{K}_3\text{CrO}_8$

La structure cristalline de  $\text{K}_3\text{CrO}_8$  a été établie par Stomberg et Brosset [5]; avec les données expérimentales de cette détermination Swalen et Ibers [7] d'une part et Stomberg [8] d'autre part ont réaffiné cette structure.

Elle contient des anions  $\text{CrO}_8^{3-}$  et des cations  $\text{K}^+$ . Dans les anions, les atomes d'oxygène des quatre groupements peroxy sont disposés aux sommets d'un dodécaèdre régulier. Les valeurs des distances interatomiques trouvées dans les trois études citées plus haut sont très différentes (Tableau 1). Afin de préciser la géométrie de  $\text{CrO}_8^{3-}$  nous avons effectué, à partir de nouvelles données expérimentales, un nouvel affinement de la structure cristalline de  $\text{K}_3\text{CrO}_8$ .

Tableau 1. Distances interatomiques dans l'ion  $\text{CrO}_8^{3-}$

	Réf. [5]	Réf. [7]	Réf. [8]
Cr-O <sub>I</sub>	1,944 Å	1,944 Å	1,972 Å
Cr-O <sub>II</sub>	1,895 Å	1,846 Å	1,874 Å
O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	1,489 Å	1,405 Å	1,472 Å

*Données cristallographiques:* système quadratique,  $a = b = 6,709$  (1),  $c = 7,627$  (1) Å, groupe spatial  $I_{42}^-$  ( $D_{2d}^{11}$ ),  $Z = 2$  ( $\lambda K\alpha_1 \text{ Mo} = 0,70926$  Å). Les valeurs des paramètres ont été obtenues par une méthode de moindres carrés à partir de 12 réflexions indépendantes mesurées à 20° C sur un diffractomètre à quatre cercles PICKER FACS-I.

Un cristal de dimensions  $0,08 \times 0,10 \times 0,12$  mm a été utilisé pour mesurer les intensités diffractées, avec la radiation  $K\bar{\alpha}$  du molybdène monochromatisée par une lame de graphite. L'intensité de chaque réflexion a été mesurée par balayage  $\theta - 2\theta$  à la vitesse de balayage de 1°/mn. La discrimination était réglée de façon à laisser passer 95% du faisceau transmis. Le détecteur était à 25 cm du cristal avec une ouverture de  $4 \times 4$  mm. Le faisceau diffracté a été atténué avec des lames de cuivre.

Toutes les réflexions telles que  $2\theta \leq 95^\circ$  ont été mesurées. Trois réflexions intenses disposées sur les trois axes réciproques ont été utilisées comme intensités de référence et mesurées périodiquement (toutes les 32 réflexions). L'écart-type sur ces intensités de référence était de 0,009.

Les intensités brutes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les facteurs de transmission ont été calculés par une méthode d'intégration numérique et ils sont compris entre 0,71 et 0,74; la correction d'absorption n'a en conséquence pas été appliquée.

405 réflexions indépendantes présentant un  $\sigma(I)/I$  inférieur à 0,40 ont finalement été retenues.

La structure a été affinée par moindres carrés, au moyen d'un programme d'affinement à matrice totale [9], en partant des résultats du second affinement de Stomberg. Les facteurs de diffusion de Cromer et Waber [10] pour  $O^-$ ,  $Cr^{2+}$  et  $K^+$  ont été utilisés et la dispersion anormale des atomes de chrome et de potassium a été introduite dans le calcul. La pondération utilisée est dérivée de la formulation pour  $\sigma_F$  proposée par Ibers [11] avec  $p = 0,02$ .

Après six cycles d'affinements les variations des paramètres affinés étaient inférieures à la moitié des écarts-type correspondants. Le facteur  $R_1$  est égal à 0,023 pour l'ensemble des 405 réflexions utilisées et 0,015 pour les 345 réflexions intervenant dans l'affinement; le facteur pondéré  $R_2$  vaut respectivement 0,032 et 0,015. La quantité  $|\Sigma \omega(F_o - F_c)^2 / (m - n)|^{1/2}$  vaut 1,00. Le facteur d'échelle de la correction d'extinction secondaire isotrope selon Zachariasen [12] est égal à  $0,22 \cdot 10^{-9}$  ( $\sigma = 0,18 \cdot 10^{-7}$ ).

Les résultats de l'affinement sont groupés dans les Tableaux 2, 3, 4 et 5. Les distances trouvées sont voisines de celles du deuxième affinement de Stomberg, mais la précision est nettement supérieure. Les corrections de dimensions dues aux effets de l'agitation thermique, calculées suivant la méthode de Schomacker

Tableau 2. Coordonnées atomiques relatives et écarts-type sur ces positions

	x	$\sigma_x$	y	$\sigma_y$	z	$\sigma_z$
Cr	0	0	0	0	0	0
K <sub>I</sub>	0	0	0	0	0,5	0
K <sub>II</sub>	0	0	0,5	0	0,25	0
O <sub>I</sub>	0,2059	0,0002	0,2059	0,0002	0,0112	0,0002
O <sub>II</sub>	0,1347	0,0002	0,1347	0,0002	0,1812	0,0002

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotrope; les  $\beta_{ij}$  sont multipliés par  $10^4$ 

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cr	38 (0,6)	38 (0,6)	37 (0,4)	0	0	0
K <sub>I</sub>	76 (0,9)	76 (0,9)	61 (0,6)	0	0	0
K <sub>II</sub>	73 (0,6)	73 (0,6)	143 (0,5)	0	0	0
O <sub>I</sub>	75 (1)	75 (1)	86 (1)	-1 (1)	2 (2)	2 (2)
O <sub>II</sub>	84 (2)	84 (2)	52 (1)	-5 (1)	-11 (1)	-11 (1)

Tableau 4. Distances interatomiques et angles de valence

Cr-O <sub>I</sub>	1,958 (0,6) Å	< O <sub>I</sub> -Cr-O <sub>II</sub>	44,83 (0,04°)
Cr-O <sub>II</sub>	1,882 (0,7) Å	< Cr-O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	64,97 (0,03°)
O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	1,466 (1) Å	< Cr-O <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>	70,30 (0,03°)
O <sub>II</sub> -O <sub>I</sub> <sup>2</sup>	2,560 (1) Å		
O <sub>I</sub> -O <sub>I</sub> <sup>2</sup>	2,771 (1) Å		
O <sub>II</sub> -O <sub>I</sub> <sup>3</sup>	2,775 (1) Å		

Les numéros en exposant correspondent aux numéros de la Fig. 1.



Tableau 5 (suite)

H	K	L	FC	α	FO	H	K	L	FC	α	FO	H	K	L	FC	α	FO	H	K	L	FC	α	FO		
9	9	0	40	9,15	40	9	3	2	281	10,62	275	9	6	3	53	11,02	49	4	1	5	13	—	89,79		
1	0	1	423	1,33	431	11	3	2	200	3,49	195	2	0	4	607	2,76	600	6	1	5	108	—	50,10		
3	0	1	319	178,25	332	13	3	2	142	1,64	147	4	0	4	738	2,12	740	8	1	5	77	—	21,70		
5	0	1	244	2,22	243	3	3	2	793	7,26	778	6	0	4	465	3,02	465	3	2	5	190	—	19,32		
9	0	1	97	4,87	96	6	4	2	100	8,55	101	8	0	4	287	4,19	288	5	2	5	84	—	109,96		
2	1	1	345	96,18	342	8	4	2	58	11,29	50	10	0	4	297	3,32	297	7	2	5	101	—	12,40		
4	1	1	72	—	41,11	82	10	4	53	4,34	49	12	0	4	136	5,75	131	9	2	5	34	—	62,71		
6	1	1	110	—	43,16	115	4	2	32	98,09	28	0	0	4	1140	1,47	1161	11	2	5	47	—	18,18		
8	1	1	66	26,92	67	7	5	2	304	8,12	301	3	1	4	164	—	51,46	180	4	3	5	113	—	25,69	
10	1	1	63	41,32	60	9	5	2	300	—	3,70	297	5	1	4	176	40,76	173	6	3	5	33	—	20,53	
3	2	1	349	28,03	342	11	5	2	168	4,62	166	7	1	4	56	51,39	54	12	3	5	75	—	8,62		
5	2	1	154	239,86	164	5	5	2	560	9,19	556	9	1	4	86	—	34,29	96	5	4	5	133	—	6,57	
7	2	1	139	—	10,99	140	8	6	2	47	—	23,61	56	11	4	53	15,03	49	7	4	5	31	—	181,54	
9	2	1	66	81,31	60	10	6	2	45	—	14,64	46	1	4	163	—	31,07	158	9	4	5	42	—	38,42	
11	2	1	47	18,14	44	12	6	2	40	27,96	40	4	2	4	529	4,93	528	11	4	5	73	—	2,16		
13	2	1	55	—	19,69	59	6	6	2	77	68,40	71	6	2	4	456	18,39	448	6	5	5	44	—	29,64	
10	5	5	86	12,66	83	7	2	7	82	—	9,18	85	3	0	9	56	8,27	57	1	0	11	94	—	4,51	
9	6	5	62	10,25	45	9	2	7	52	62,13	49	5	0	9	105	4,23	101	7	0	11	59	—	6,31		
9	6	5	62	15,33	55	11	2	7	42	23,13	43	9	0	9	54	7,02	49	9	0	11	51	—	6,57		
8	7	5	99	3,00	97	6	3	7	64	—	53,83	80	11	0	9	53	6,36	50	6	1	11	57	—	30,46	
4	0	6	54	11,72	55	8	3	7	71	29,06	67	2	1	9	43	—	27,87	45	8	1	11	57	—	13,97	
6	0	6	134	4,40	134	12	3	7	47	—	7,84	50	4	1	9	85	—	11,79	88	3	2	11	62	—	1,17
8	0	6	88	6,05	88	5	4	7	63	14,36	60	6	1	9	73	69,30	73	7	2	11	50	—	1,87		
10	0	6	75	6,29	75	9	4	7	52	9,31	53	8	1	9	26	—	42,64	38	4	3	11	75	—	20,18	
0	0	6	480	1,38	498	11	4	7	39	—	9,98	42	10	1	9	54	—	4,30	58	5	4	11	69	—	3,72
3	1	6	407	3,39	404	6	5	7	78	55,08	70	3	2	9	82	—	32,67	89	9	4	11	32	—	32,69	
5	1	6	403	—	0,47	403	8	5	28	—	24,59	43	5	2	9	54	89,68	44	7	6	11	42	—	22,34	
7	1	6	337	2,19	334	10	5	7	66	—	17,25	65	7	2	9	76	22,02	71	2	0	12	140	—	5,40	
9	1	6	245	4,58	244	7	6	7	46	37,94	43	4	3	9	38	115,54	42	4	0	12	138	—	5,14		
11	1	6	145	12,94	141	9	6	7	60	—	37,24	72	6	3	9	56	14,48	52	6	0	12	145	—	4,44	
1	1	6	667	12,14	674	8	7	7	58	—	8,29	55	8	3	9	73	8,27	68	8	0	12	103	—	5,42	
4	2	6	90	—	11,26	97	2	0	8	316	—	3,81	316	5	4	9	43	—	5,68	44	0	12	223	—	3,45
6	2	6	78	—	13,48	82	4	0	8	442	—	2,55	439	7	4	9	60	—	1,45	56	3	1	12	—	10,18
8	2	6	96	—	3,90	96	6	0	8	249	—	4,07	246	9	4	44	—	2,527	42	5	1	12	—	6,57	



et Trueblood [26] sont très faibles et n'ont pas été appliquées. La distance O—O dans les ponts peroxydes est significativement différente de celle trouvée par Swalen et Ibers.

La Fig. 1 représente l'ion  $\text{CrO}_8^{3-}$  tracé au moyen d'un traceur de courbes Benson et du programme Ortep [13].

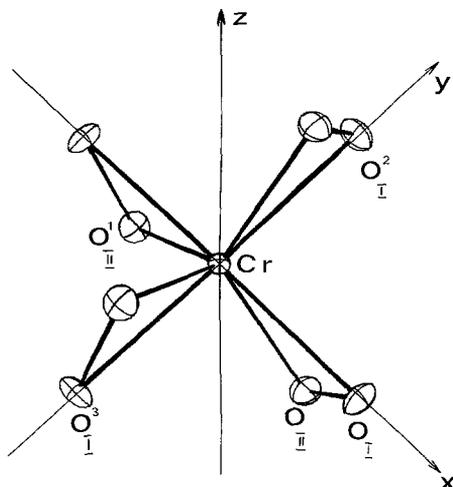


Fig. 1. L'ion  $[\text{CrO}_8]^{3-}$  (ellipsoïdes à 20%)

### La méthode théorique et les calculs

La fonction d'onde du système est exprimée par un produit antisymétrique d'orbitales moléculaires  $\Phi_i$  ou déterminant de Slater [14]. Chaque orbitale moléculaire  $\Phi_i$  est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (méthode LCAO—MO), les coefficients du développement étant déterminés par la résolution des équations du champ self-consistant [15]. La base d'orbitales atomiques utilisée comprend 166 fonctions gaussiennes dont les exposants ont été optimisés pour l'état fondamental des ions  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{O}^-$ . La méthode d'optimisation utilisée sacrifie délibérément la qualité de la fonction d'onde près du noyau (c'est-à-dire des couches les plus internes en particulier) au profit d'une meilleure représentation des couches de valence. Pour cela, on optimise d'abord les exposants correspondant à une base de fonctions gaussiennes  $9s$ ,  $5p$ ,  $3d$  pour l'ion  $\text{Cr}^{2+}$  [16]. Puis l'on élimine de la base la fonction  $s$  et la fonction  $p$  ayant l'exposant le plus élevé. Les fonctions gaussiennes décrivant les couches internes  $1s$  et  $2p$  de l'atome sont alors réoptimisées. Finalement deux fonctions  $s$  (d'exposants 0,18 et 0,08) et deux fonctions  $p$  (d'exposants 0,20 et 0,08) sont ajoutées à la base pour décrire les orbitales atomiques  $4s$  et  $4p$ . On aboutit ainsi à une base  $10s$ ,  $6p$ ,  $3d$  pour l'ion  $\text{Cr}^{2+}$ . Un processus semblable conduit à une base  $6s$ ,  $3p$  pour l'ion  $\text{O}^-$  à partir d'une base  $7s$ ,  $4p$ . Les 166 fonctions gaussiennes sont ensuite transformées en 66 fonctions contractées [17], correspondant à une base contractée  $5s$ ,  $3p$ ,  $2d$  pour l'ion  $\text{Cr}^{2+}$  et à une base «minimale»  $2s$ ,  $1p$  pour l'ion  $\text{O}^-$ . La base contractée de l'ion  $\text{Cr}^{2+}$  correspond également à une base

minimale sauf pour les orbitales  $3d$  et  $4s$  qui sont décrites par deux fonctions contractées. Un traitement plus satisfaisant nécessiterait l'emploi de deux fonctions contractées pour chacune des « orbitales de valence » (orbitale  $2p$  de l'ion  $\text{O}^-$ , orbitales  $3d$  et  $4s$  de l'ion  $\text{Cr}^{2+}$ ). Les limitations pratiques du calcul nous ont contraint à n'utiliser qu'une seule fonction contractée par orbitale  $2p$  de l'ion  $\text{O}^-$ .

La géométrie utilisée est celle résultant de l'affinement décrit plus haut. Le choix d'axes est celui de la Fig. 1.

Les calculs ont été effectués avec la version IV du programme IBMOL [17, 18] sur les ordinateurs IBM 360/65 et 360/75. L'état fondamental de l'ion peroxychromate correspond à la configuration :

$$(10a_1)^2 (9b_2)^2 (2a_2)^2 (11e)^2 (3b_1)^1 .$$

L'étude de la structure électronique de l'ion peroxychromate nécessite la connaissance de celle pour l'ion peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$ . Nous avons étudié séparément cet ion avec la même base et la même contraction que celles utilisées pour le complexe. Pour juger de la signification des résultats obtenus avec cette base, nous avons effectué un autre calcul pour l'ion  $\text{O}_2^{2-}$  avec une base plus large  $9s, 5p$  [19] contractée en  $4s, 2p$ . Afin que les résultats obtenus pour l'ion peroxyde isolé puissent être comparés de manière significative à ceux du complexe, le calcul relatif à l'ion peroxyde a été effectué pour une distance interatomique O-O identique à celle obtenue dans le complexe.

### Les résultats et leur discussion

Avant de discuter les résultats obtenus pour le complexe, nous allons d'abord examiner ceux relatifs à l'ion peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$ . Dans le Tableau 6 sont indiquées les valeurs données par les deux calculs relatifs à l'ion  $\text{O}_2^{2-}$  pour les énergies des orbitales, leur symétrie et les populations de recouvrement obtenues à partir de l'analyse de population de Mulliken [20]. L'ion peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$  est isoélectronique de la molécule de fluor  $\text{F}_2$  avec dix-huit électrons et sa structure électronique dans l'état fondamental est représentée par la configuration :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^4 .$$

Les orbitales  $2\sigma_g, 1\pi_u$  et  $3\sigma_g$ , avec des populations de recouvrement positives, sont des orbitales liantes. Les orbitales  $2\sigma_u$  et  $1\pi_g$  ont des populations de recouvrement négatives et sont antiliantes. D'après le Tableau 6 les résultats fournis par les deux calculs avec des bases différentes sont en accord qualitatif.

L'ion peroxychromate a vingt neuf orbitales de valence outre les orbitales décrivant les électrons des couches internes: à chaque ion peroxyde correspondent en effet sept orbitales de valence (les orbitales dégénérées étant comptées deux fois) auxquelles s'ajoute l'électron de valence du  $\text{CrV}$ . Le Tableau 7 indique pour chaque orbitale de valence du complexe la représentation irréductible correspondante du groupe  $D_{2d}$ , l'énergie de l'orbitale et la contribution de l'orbitale aux populations de recouvrement relatives aux liaisons Cr-O et O-O. Nous avons également fait figurer dans ce tableau les termes les plus importants dans le développement de chaque orbitale moléculaire par rapport aux fonctions contractées. Une caractéristique de chaque orbitale moléculaire du complexe

Tableau 6. Orbitales moléculaires de l'ion peroxyde  $O_2^-$ 

Orbitale	Energie (en u. a.)		Population de recouvrement	
	a	b	a	b
$1\pi_g$	0,28	0,30	-0,532	-0,482
$3\sigma_g$	0,15	0,17	0,029	0,038
$1\pi_u$	0,11	0,12	0,304	0,326
$2\sigma_u$	- 0,38	- 0,37	-0,107	-0,098
$2\sigma_g$	- 0,66	- 0,65	0,197	0,231
$1\sigma_u$	- 19,86	- 19,79	0	0
$1\sigma_g$	- 19,86	- 19,79	0	0
Total	-149,21	-148,67	-0,110	-0,015

<sup>a</sup> Base 9s, 5p.    <sup>b</sup> Base 6s, 3p.

est son lien de parenté avec les orbitales moléculaires du ligand, suivant qu'elle correspond à une orbitale  $\sigma$  ou  $\pi$ , liante ou antiliante. Cette parenté n'est pas absolue, puisque la symétrie propre au ligand peroxyde, qui permettait de distinguer entre orbitale  $\sigma$  et  $\pi$ , ne se retrouve plus dans le complexe. Une orbitale du complexe peut donc apparaître comme un mélange d'orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  des ligands. C'est le cas par exemple pour l'orbitale  $8a_1$  du complexe: elle s'apparente à une orbitale  $\pi$  du groupe peroxyde, avec un faible pourcentage d'orbitale  $2s$  de l'oxygène. L'établissement d'un lien de parenté entre les orbitales du complexe et les orbitales  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  du ligand repose sur plusieurs critères tels que l'expression de l'orbitale moléculaire en fonction des orbitales atomiques, ou la valeur de l'énergie associée à l'orbitale moléculaire. En effet, les énergies des orbitales de valence du complexe se répartissent dans des intervalles bien définis. Les trois orbitales d'énergie comprises entre  $-0,96$  u.a. et  $-0,94$  u.a. correspondent à l'orbitale liante  $2\sigma_g$  dont l'énergie est  $-0,66$  u.a. dans le ligand. Les valeurs plus basses obtenues pour les énergies des orbitales dans le complexe par rapport à celles dans le ligand sont une conséquence de la stabilisation liée au transfert d'une fraction de la charge négative du ligand vers l'atome de métal (cf. *infra*). Un deuxième groupe de trois orbitales d'énergies  $-0,63$  u.a. correspond à l'orbitale antiliante  $2\sigma_u$  du ligand, d'énergie  $-0,38$  u.a. Un troisième groupe de dix orbitales d'énergies comprises entre  $-0,21$  u.a. et  $-0,03$  u.a. correspond aux orbitales liantes  $1\pi_u$  et  $3\sigma_g$  du ligand, d'énergie  $+0,11$  u.a. et  $+0,15$  u.a. Enfin un dernier groupe de six orbitales d'énergies comprises entre  $+0,00$  u.a. et  $+0,08$  u.a.<sup>1</sup> correspond à l'orbitale antiliante  $1\pi_g$  du ligand. Un troisième critère de filiation entre orbitale du ligand et orbitale du complexe est fourni par la valeur de la population de recouvrement O-O; une valeur négative correspond au caractère antiliant et inversement.

<sup>1</sup> L'énergie associée à ces orbitales est positive. Il en est de même pour les énergies des orbitales  $1\pi_u$ ,  $3\sigma_g$  et  $1\pi_g$  de l'ion peroxyde. D'après le théorème de Koopmans pour les systèmes à couches complètes tels que l'ion peroxyde, à une énergie d'orbitale positive devrait correspondre l'autoionisabilité de ces orbitales. En fait, les valeurs positives de ces énergies d'orbitales représentent un artefact provenant de ce que l'on n'a pas tenu compte de l'influence des ions positifs voisins. Pour l'ion  $CuCl_4^-$ , l'introduction des effets de cristal entraîne une stabilisation des énergies d'orbitales supérieure à  $0,3$  u. a. [25].

Tableau 7. Orbitales moléculaires de valence du complexe  $\text{CrO}_8^{3-}$ 

Orbitale	Energie en (u. a.)	Population de recouvrement		Parenté	Termes principaux du développement <sup>a</sup>
		Cr-O	O-O		
$6a_1$	-0,960	-0,026	0,128	$\sigma$	$0,61 S_1 + 0,67 S_2$
$7a_1$	-0,629	0,006	-0,075	$\sigma^*$	$0,61 S_1 - 0,77 S_2$
$8a_1$	-0,163	-0,025	0,073	$\pi$	$0,52 X_1 + 0,61 X_2 - 0,26 Z_1 - 0,33 Z_2$
$9a_1$	-0,094	-0,004	0,014	$\sigma$	$0,52 X_1 - 0,44 X_2 + 0,38 Z_1 - 0,42 Z_2$
$10a_1$	0,005	0,044	-0,071	$\pi^*$	$0,53 X_1 - 0,39 X_2 - 0,46 Z_1 + 0,63 Z_2 + 0,19 Z^2 + 0,22 Z'^2$
$1a_2$	-0,055	0	0,088	$\pi$	$0,59 Y_1 + 0,73 Y_2$
$2a_2$	0,085	0	-0,118	$\pi^*$	$0,82 Y_1 - 0,70 Y_2$
$1b_1$	-0,212	0,028	0,033	$\pi$	$0,41 X Y + 0,40 X Y' + 0,46 Y_1 + 0,38 Y_2$
$2b_1$	-0,033	-0,035	0,042	$\pi$	$0,45 X Y + 0,43 X Y' - 0,53 Y_1 - 0,42 Y_2$
$3b_1$	0,054	0	-0,061	$\pi^*$	$0,76 Y_1 - 0,86 Y_2$
$5b_2$	-0,938	0,002	0,129	$\sigma$	$0,59 S_1 + 0,67 S_2$
$6b_2$	-0,635	0,003	-0,072	$\sigma^*$	$0,79 S_1 - 0,74 S_2$
$7b_2$	-0,138	0,023	0,068	$\pi$	$0,61 X_1 + 0,45 X_2 - 0,45 Z_2$
$8b_2$	-0,061	-0,009	0,021	$\sigma$	$-0,31 S_1 + 0,57 X_2 - 0,56 Z_1 + 0,40 Z_2$
$9b_2$	0,023	0,017	-0,100	$\pi^*$	$0,61 X_1 + 0,57 X_2 - 0,35 Z_1 + 0,50 Z_2$
$5e$	-0,936	-0,046	0,266	$\sigma$	$0,61 S_1 + 0,66 S_2$
$6e$	-0,620	0,001	-0,155	$\sigma^*$	$0,80 S_1 - 0,75 S_2$
$7e$	-0,125	-0,050	0,144	$\pi$	$0,53 X_1 + 0,43 X_2 - 0,46 Z_2$
$8e$	-0,113	0,012	0,144	$\pi$	$0,45 X_5 + 0,62 X_6 - 0,36 Z_2$
$9e$	-0,033	0,012	0,080	$\sigma$	$0,48 X_2 + 0,60 Z_1 + 0,40 Z_2$
$10e$	0,027	-0,008	-0,152	$\pi^*$	$0,76 X_1 - 0,45 X_2 + 0,44 X_5$
$11e$	0,094	0,005	-0,247	$\pi^*$	$-0,29 X_1 + 0,73 X_5 - 0,75 X_6$

<sup>a</sup> Les notations  $S_1, S_2, X_1, Y_1, Z_1, Z^2 \dots$  désignent les orbitales de symétrie de chaque représentation irréductible, construites respectivement à partir des orbitales contractées  $2s$  de l'atome  $O_1$ ,  $2s$  de l'atome  $O_2$ ,  $2px$  et  $2py$  et  $2pz$  de l'atome  $O_1$ ,  $3d_{z^2}$  du chrome, etc. ...

En se basant sur cette classification, il est possible de discuter *qualitativement* la nature de la liaison dans le complexe peroxychrome. La population de recouvrement totale entre l'atome de chrome et un atome d'oxygène est de 0,046. Aucune signification absolue ne doit être attachée à cette valeur. Pour l'ion  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , l'utilisation de bases de fonctions gaussiennes de plus en plus larges s'accompagne d'une augmentation de la population de recouvrement entre les atomes de cuivre et de chlore, qui passe d'une valeur faiblement négative à une valeur positive [21]. Plus significative est la décomposition de la population de recouvrement totale en contribution correspondant aux orbitales  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  et  $\pi^*$  (Tableau 8). La contribution des orbitales  $\pi^*$  et  $\sigma^*$  à la population de recouvrement totale est globalement positive tandis que celle des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  est globalement négative (avec certaines contributions individuelles de signe opposé, par exemple l'orbitale  $9e$  de type  $\sigma$  à une contribution positive). La contribution la plus importante à la liaison métal-ligand est celle des orbitales  $\pi^*$ , le terme prédominant provenant de l'orbitale  $10a_1$ . Afin d'illustrer la nature de la liaison métal-ligand,

Tableau 8. Populations de recouvrement

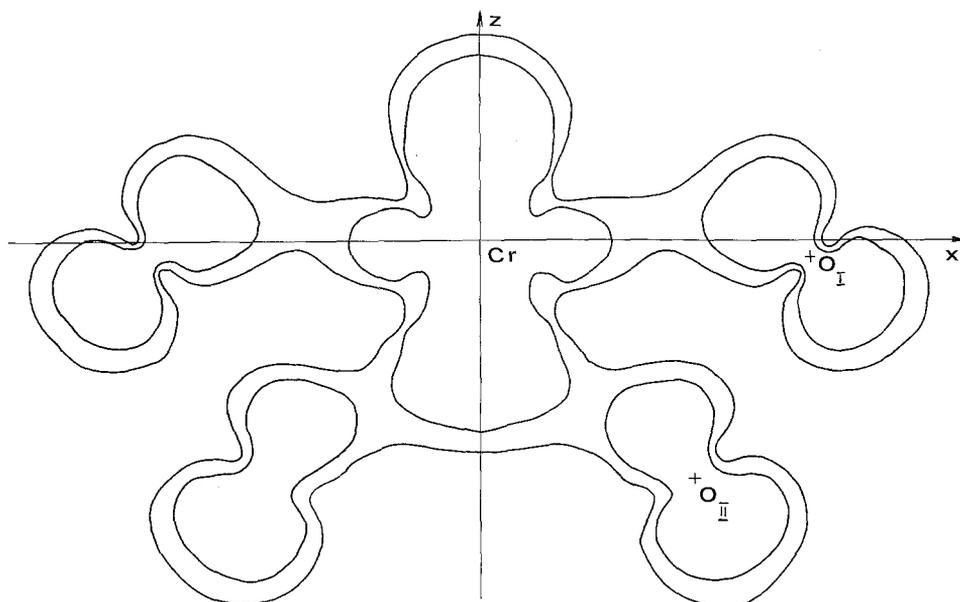
	Cr-O	O-O <sup>a</sup>	O-O <sup>b</sup>
$\sigma$	-0,071	0,638	0,269
$\pi$	-0,047	0,562	0,326
$\pi^*$	0,058	-0,749	-0,482
$\sigma^*$	0,010	-0,302	-0,098
Total	-0,050	0,147	0,015

<sup>a</sup> Dans le complexe.

<sup>b</sup> Dans la molécule de ligand (cf. Tableau 6).

nous avons représenté dans la Fig. 2 la densité électronique correspondant à l'orbitale  $10a_1$  dans le plan xOz. Cette orbitale est représentée schématiquement dans la Fig. 3. Elle correspond au recouvrement de l'orbitale  $3d_z^2$  du chrome avec deux orbitales  $\pi^*$  ( $1\pi_g$ ) de deux molécules de ligands. Il apparait que seule la géométrie particulière de ce complexe permet un recouvrement simultané du lobe positif de l'orbitale  $3d_z^2$  avec les lobes positifs des orbitales  $\pi^*$  des ligands et du lobe négatif de l'orbitale  $3d_z^2$  avec les lobes négatifs des orbitales  $\pi^*$  des ligands.

La population de recouvrement entre les deux atomes d'oxygène d'une molécule de ligand passe de 0,015 pour le ligand isolé à 0,147 dans le complexe. On serait tenté d'expliquer cette augmentation par la contribution des orbitales  $\pi^*$  à la liaison métal-ligand, à laquelle doit correspondre un transfert d'électrons des orbitales  $\pi^*$  des ligands vers le métal donc une diminution du caractère antiliant de ces orbitales. La comparaison de la population de recouvrement O-O

Fig. 2. Densité électronique de l'orbitale  $10a_1$

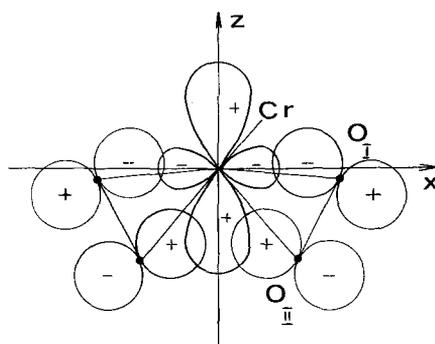


Fig. 3. Représentation schématique de l'orbitale  $10a_1$  à partir de l'orbitale  $3d_{z^2}$  du chrome et des orbitales  $\pi^*$  des ligands

par type d'orbitale fait apparaître une situation moins simple. Les orbitales liantes  $\sigma$  et  $\pi$  ont une population de recouvrement O–O plus grande dans le complexe que dans le ligand (Tableau 8). Simultanément la population de recouvrement correspondant aux orbitales antiliantes  $\sigma^*$  et  $\pi^*$  devient plus négative. La différence de ces deux effets correspond finalement à une légère augmentation de la population de recouvrement dans le complexe.

La nature de la liaison métal-ligand dans les complexes peroxy a été discutée par plusieurs auteurs sur des bases qualitatives. Selon Tuck et Walters [22], la formation de la liaison Cr-ligand résulte d'un transfert d'électrons de l'orbitale liante  $2p\pi$  du groupement peroxyde vers les orbitales  $d$  vides du métal. Griffith a rejeté ce modèle [23] en se basant sur le fait qu'un tel transfert d'électron devrait affaiblir la liaison O–O, donc se traduire par un allongement de la distance O–O. Expérimentalement on observe un raccourcissement de la liaison O–O. En outre, le modèle précédent ne permettrait pas d'interpréter la stéréochimie particulière des complexes peroxy. Griffith propose donc un autre modèle basé sur des liaisons courbes  $\sigma$  (Fig. 4), analogue au modèle classique du cyclopropane. Ultérieurement Stomberg a proposé un modèle proche de celui de Tuck et Walters, mais dans lequel le transfert d'électrons se fait de l'orbitale antiliante  $2p\pi^*$  du groupement peroxyde vers les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  du chrome [24] (Fig. 5), cette interprétation lui permettant d'expliquer le raccourcissement observé pour la liaison O–O puisque le transfert d'électron  $\pi$  vers le métal à partir d'une orbitale antiliante du ligand doit correspondre à un renforcement de la liaison O–O. Le modèle proposé par Stomberg est celui qui paraît le plus proche de nos résultats. En particulier et contrairement à la conception de Griffith, il paraît inexact de conclure que le modèle avec transfert d'électrons  $\pi$  ne permet pas d'expliquer la stéréochimie des complexes peroxydiques. Le schéma de la Fig. 3 fait apparaître au contraire que la possibilité d'une telle liaison par transfert d'électrons  $\pi$  repose sur la stéréochimie particulière du complexe. Toutefois la comparaison des Figs. 3 et 4 montre que la différence entre les conclusions du calcul et le modèle qualitatif de Griffith est moins grande que la terminologie utilisée ne le laisserait croire. Le modèle à liaisons courbes  $\sigma$  de Griffith correspond en effet à une disposition relative des orbitales peu différente de celle observée entre l'orbitale  $3d_z^2$  du

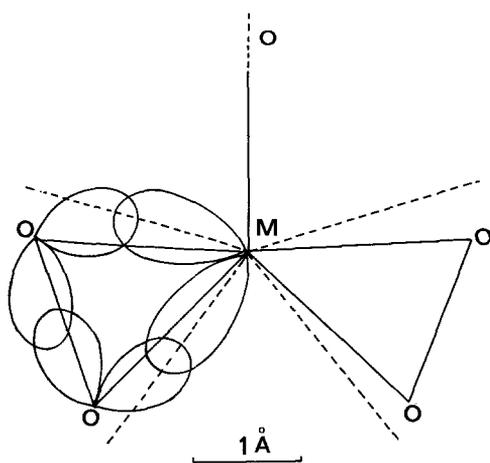


Fig. 4

Fig. 4. Modèle de liaison métal-pont peroxyde selon Griffith

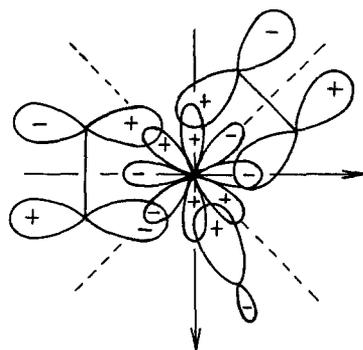


Fig. 5

Fig. 5. Modèle de liaison métal-pont peroxyde selon Stomberg

chrome et l'orbitale  $2p\pi^*$  du ligand. Le schéma de la Fig. 3 représente donc un modèle de liaison qui réconcilie les conceptions apparemment opposées de Stomberg d'une part et de Griffith d'autre part.

Les résultats de l'analyse de population relatifs aux charges atomiques sont indiquées dans le Tableau 9. La charge formelle de l'atome de Cr est +2,58. On peut donc considérer que l'atome de chrome dans le degré d'oxydation  $V$  a reçu des ligands une charge électronique de 2,4 électrons. Effectivement, la population de chaque molécule de ligand dans le complexe n'est plus que de 17,39 électrons ce qui correspond bien au transfert de 0,6 électron  $I$  de chaque molécule de ligand vers le métal. Ces électrons gagnés par le métal se sont répartis dans les orbitales  $3d$ , les orbitales  $4s$  et  $4p$  ne paraissent jouer aucun rôle dans le complexe peroxychromate à la différence de ce que l'on observe pour les complexes du Ni et du Cu [6, 21]. On remarque en particulier que l'orbitale  $3d_{xy}$  a une population de 2,0 électrons, ce résultat a une importance particulière qui apparaîtra dans la suite de la discussion (cf. *infra*).

Un point particulièrement important concerne la nature de l'orbitale  $3b_1$  occupée par l'électron non apparié. Cette orbitale est entièrement constituée d'orbitale  $2p$  des atomes d'oxygène sans aucune participation de l'orbitale  $3d$  du

Tableau 9. Populations atomiques

	Total	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$
Cr	21,42	5,98	3,95	3,95	4,02	2,00	0,40	0,40	0,51	0,18
O <sub>1</sub> <sup>a</sup>	8,70 (9,00)	3,94 (3,90)	1,56 (1,80)	1,84 (2,00)	1,35 (1,29)					
O <sub>n</sub> <sup>a</sup>	8,69 (9,00)	3,94 (3,90)	1,74 (1,80)	1,89 (2,00)	1,09 (1,29)					

<sup>a</sup> Les chiffres entre parenthèses correspondent à la molécule de ligand isolée.

métal. Ce résultat infirme l'hypothèse implicitement utilisée dans la théorie du champ des ligands, suivant laquelle l'orbitale décrivant l'électron non apparié à un caractère prédominant d'orbitale  $3d_{xy}$  du métal ( $3d_{xy}$  avec l'orientation d'axes choisie dans cet article,  $3d_{x^2-y^2}$  avec l'orientation d'axes, à  $45^\circ$  de la nôtre, utilisée dans la Réf. [7]). Un résultat similaire a été obtenu pour l'ion tétracyanonickelate, dans lequel les plus hautes orbitales occupées sont également des orbitales  $\pi$  des ligands pratiquement pures [6]. Dans le cas de l'ion peroxochromate, il est possible de donner une interprétation simple de ce résultat en termes de transfert de charge et de populations d'orbitale. Les résultats de l'analyse de population indiquent que la formation du complexe à partir d'un ion  $\text{CrV}$  et de quatre molécules de ligand se traduit par le transfert d'une charge correspondant à 2,4 électrons des ligands vers le métal, laissant l'atome de chrome avec une charge formelle de +2,6 (par analogie avec les résultats obtenus pour d'autres complexes [6], on peut prédire qu'un calcul utilisant une base plus large conduirait à une charge formelle plus faible donc à un transfert plus important). Les électrons transférés des ligands vers le métal se répartissent entre les différentes orbitales  $d$  du métal suivant leurs stabilités relatives dans le complexe, les populations correspondant aux différentes orbitales  $3d$  dans l'ordre:

$$xy > z^2 > xz, yz > x^2 - y^2$$

qui est l'ordre de stabilité décroissante pour les orbitales  $d$  dans le champ des ligands [7]. La population de l'orbitale  $d_{xy}$  du métal atteint ainsi la valeur 2,00 dans le complexe. Ce résultat est obtenu par la formation de deux orbitales moléculaires, l'une liante ( $1b_1$ , représentée dans la Fig. 6) et l'autre antiliante

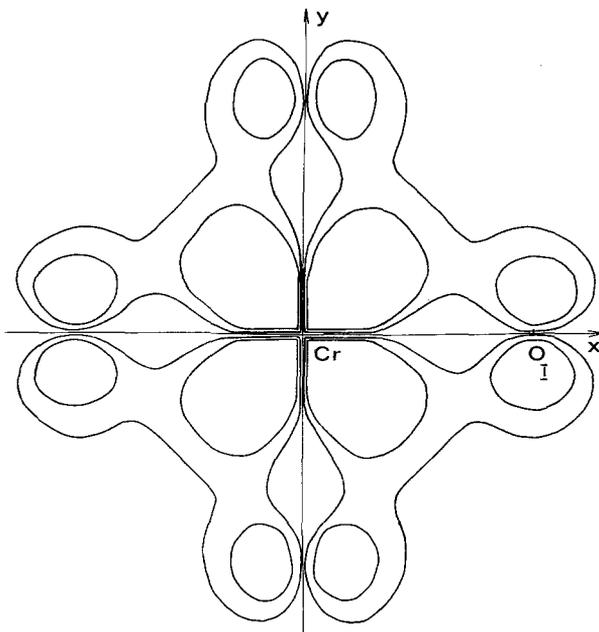


Fig. 6. Densité électronique de l'orbitale  $1b_1$

( $2b_1$ ) entre l'orbitale  $3d_{xy}$  du métal et les orbitales  $2p_y$  des ligands. L'orbitale  $3d_{xy}$  ayant alors atteint sa population maximum ne peut plus être utilisée pour l'orbitale moléculaire qui décrit l'électron non apparié.

### Conclusion

Un nouvel affinement de la structure cristalline de  $K_3CrO_8$  confirme les conclusions du travail de Stomberg [8] avec une précision nettement supérieure et semble établir définitivement que la liaison O—O est plus courte dans l'ion tétraperoxochromate  $CrO_8^{3-}$  que dans l'ion peroxyde  $O_2^{2-}$ .

Un calcul ab-initio avec une base limitée de fonctions gaussiennes nous a permis d'interpréter ce résultat en relation avec la nature de la liaison métal-ligand dans le complexe. La contribution la plus importante à la liaison métal-ligand est due aux orbitales antiliantes  $\pi^*$  des ligands. Le transfert électronique de l'orbitale  $\pi^*$  du ligand vers le métal se traduit par une augmentation de la population de recouvrement O—O, c'est-à-dire par un renforcement de la liaison correspondant au raccourcissement observé expérimentalement. La formation de la liaison métal-ligand dans le complexe semble favorisée par l'arrangement dodécaédrique des atomes d'oxygène autour du métal qui correspond à un recouvrement optimal de l'orbitale  $3d_{z^2}$  du chrome avec les orbitales  $\pi^*$  des ligands. Le modèle de liaison proposé permet de réconcilier les conceptions apparemment opposées de Stomberg et de Griffith.

Enfin l'orbitale  $3b_1$  qui décrit l'électron célibataire est entièrement constituée d'orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène sans aucune participation des orbitales  $3d$  du chrome. Ce résultat s'interprète qualitativement à partir des résultats de l'analyse de population qui mettent en évidence un transfert d'électrons des ligands vers les orbitales  $d$  du métal et plus particulièrement vers l'orbitale  $3d_{xy}$ . Celle-ci ne peut alors plus être utilisée pour l'orbitale moléculaire décrivant l'électron célibataire.

*Remerciements.* Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs des Centres de Calcul CNRS d'Orsay (C.I.R.C.E.) et de Strasbourg-Cronenbourg.

### Bibliographie

1. Voir par exemple:
  - (a) Ballhausen, C.J.: Introduction to ligand field theory. New York: McGraw Hill 1961.
  - (b) Figgis, N.B.: Introduction to ligand fields. New York: Interscience Publishers 1966.
2. Voir par exemple: Réf. [1 a], p. 163 et suivantes.
3. Wolfsberg, M., Helmholz, L.: J. chem. Physics. **20**, 837 (1952).
4. Astier, M.: Molecular Physics **19**, 209 (1970).
5. Stomberg, R., Brosset, C.: Acta chem. scand. **14**, 441 (1960).
6. Demuynek, J., Veillard, A., Vinot, G.: Chem. Physics Letters **10**, 522 (1971).
7. Swalen, J.D., Ibers, J.A.: J. chem. Physics **37**, 17 (1962).
8. Stomberg, R.: Acta chem. scand. **17**, 1563 (1963).
9. Prewitt, C.T.: A Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least Squares Program, SFLS-5.
10. International tables for X-ray crystallography, Vol. II. Birmingham, England: The Kynoch Press 1962.
11. Voir par exemple, Doedens, R.J., Ibers, J.A.: Inorg. Chem. **6**, 204 (1967).

12. Zachariasen, W. H.: *Acta crystallogr.* **16**, 1139 (1963).
13. Johnson, C. K.: Program ORTEP, ORNL 3794 (1965).
14. Slater, J. C.: *Quantum theory of molecules and solids*, Vol. 1, p. 43. New York: McGraw Hill 1963.
15. Roothaan, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951); **32**, 179 (1960).
16. Roos, B., Veillard, A., Vinot, G.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **20**, 1 (1971).
17. Clementi, E., Davis, D. R.: *J. comput. Physics* **2**, 223 (1967).
18. Veillard, A.: IBMOL Version IV, Special IBM Technical Report. San José 1968.
19. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
20. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833 (1955).
21. Demuynck, J., Veillard, A.: *Chem. Physics Letters* **6**, 204 (1970).
22. Tuck, D. G., Walters, R. M.: *Inorg. Chem.* **2**, 428 (1963).
23. Griffith, W. P.: *J. chem. Soc. (London)* **1964**, 5248.
24. Stomberg, R.: *Arkiv Kemi* **24**, 283 (1965).
25. Wahlgren, U.: à paraître.
26. Schomacker, V., Trueblood, K. N.: *Acta crystallogr. B* **24**, 63 (1968).
27. Vannerberg, N. G.: *Arkiv Kemi* **14**, 99 (1959).

Dr. A. Veillard  
Institut de Chimie  
1, rue Blaise Pascal  
F-67 Strasbourg, France