

Structure Cristalline du Pentachloroformonitrileniobium(V)

BY C. CHAVANT, G. CONSTANT,* Y. JEANNIN† ET R. MORANCHO*

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, B.P. 4142, 31030 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 9 janvier 1975, accepté le 5 février 1975)

Pentachloroformonitrileniobium(V), $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$, formed by addition of niobium pentachloride and hydrogen cyanide, crystallizes in the orthorhombic system: $a = 12.075 \pm 0.006$, $b = 10.450 \pm 0.009$, $c = 6.551 \pm 0.004$ Å and $Z = 4$; space group $Pnma$. 761 reflexions have been recorded at room temperature with a diffractometer. A least-squares refinement on F , inverting the full matrix and using anisotropic temperature factors, leads to an unweighted R value equal to 5.5% if 93 zero reflexions are excluded. The niobium atom is octahedrally surrounded by five chlorine atoms and one hydrogen cyanide molecule which is bound to niobium by its nitrogen atom. In agreement with infrared results the length $\text{N} \equiv \text{C}$, equal to 1.09 Å, is shorter than in the free HCN molecule.

Introduction

Les pentahalogénures de niobium et de tantale sont connus pour être des acides de Lewis (Fairbrother & Nixon, 1962). Ils donnent avec les nitriles, qui sont des bases de Lewis, des composés d'addition. C'est ainsi que Feenan & Fowles (1964) ont préparé les complexes $\text{NbX}_5 \cdot \text{RCN}$, et Ozin & Walton (1970) les complexes $\text{TaX}_5 \cdot \text{RCN}$, R étant un groupement alcoyle ou phényl. Un composé similaire $\text{NbX}_5 \cdot \text{HCN}$ a été étudié par Brauer & Walz (1963). Ils ont montré que ce complexe présente un caractère acide puisqu'il donne un sel avec la triéthylamine et qu'une solution de ce sel dans un solvant organique présente les caractères d'un électrolyte. Ils avaient donc formulé ces composés $\text{HNbX}_5(\text{CN})$ sans toutefois préciser quel est, de l'atome de carbone ou de l'atome d'azote, celui qui se fixe sur l'atome métallique.

Compte tenu des résultats que nous avons obtenus par ailleurs concernant les composés $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ (Constant, Daran & Jeannin, 1971), $\text{VCl}_4(\text{NCH})_2$ (Constant, Daran, Jeannin & Morancho, 1973) et $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCH})_6$ (Constant, Daran & Jeannin, 1970) il a paru intéressant de compléter ce travail en résolvant la structure de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{HCN}$. D'autre part cette étude est nécessaire pour discuter la structure de $\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ que nous avons préparé et étudié (Chavant, Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975).

Partie expérimentale

Préparation

La synthèse est effectuée dans un appareil en verre Pyrex entièrement scellé. Le cyanure d'hydrogène est soigneusement séché sur de l'anhydride phosphorique avant d'être mis en contact avec du pentachlorure de

niobium fraîchement sublimé. Pour augmenter la solubilité de l'halogénure métallique, la solution est portée à 50°C. La durée du traitement thermique doit être brève pour éviter la réduction du niobium(V) en niobium(IV). Des monocristaux sont obtenus par refroidissement suivant une technique décrite précédemment (Constant, Daran & Jeannin, 1967). L'analyse chimique conduit à la formule attendue: $\text{NbCl}_5 \cdot \text{HCN}$. Les cristaux ont la forme de petites plaquettes rectangulaires; ils sont transparents et très sensibles à l'humidité et à la chaleur.

Rayons X

L'étude de la maille est basée sur des clichés pris suivant la méthode de Laue et la méthode de précession en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les cristaux appartiennent au système orthorhombique (Tableau 1). Les deux groupes spatiaux possibles sont $Pna2_1$ ou $Pnma$. La densité est mesurée par flottation dans un mélange de dibromo-1,2 éthane et de tétrabromo-1,1,2,2 éthane. La valeur obtenue $d = 2,28$ g cm^{-3} , est peu précise du fait de la très forte hygroscopicité des cristaux. Cette valeur approchée permet cependant de conclure que la maille contient quatre motifs puisque la densité calculée sur cette base est égale à $2,38 \pm 0,01$ g cm^{-3} .

Tableau 1. Données cristallographiques de $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$

$a = 12,075 \pm 0,006$ Å	Extinctions systématiques
$b = 10,450 \pm 0,009$	$0kl: k + l = 2n + 1$
$c = 6,551 \pm 0,004$	$hk0: h = 2n + 1$
$V = 826,6$ Å ³	
$d_{\text{exp}} = 2,28$ g cm^{-3}	$Z = 4$
$d_{\text{calc}} = 2,38$ g cm^{-3}	$Pnma$ ou $Pna2_1$

Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités a la forme d'un parallélépipède surmonté d'une pyramide ($L = 0,47$; $l = 0,13$; $h = 0,45$ mm; $V = 0,028$ mm³). Il est introduit dans un tube de Lindemann en boîte à gants. Une fois scellé, ce tube est placé sur un cercle

* Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31004-Toulouse, France.

† Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université Paris VI, Bâtiment F, 8 rue Cuvier, 75005-Paris, France.

d'Euler Stoe de 300 mm de diamètre. Le rayonnement Mo $K\alpha$ utilisé est issu d'un tube alimenté par un générateur Théta 60 C.G.R. hautement stabilisé. L'angle sous lequel est vu le foyer est pris égal à 3° . Le diamètre du collimateur mesure 0,8 mm et la distance foyer-cristal est égale à 230 mm. La distance cristal-compteur est égale à 240 mm. Le rayonnement diffracté est filtré par un monochromateur en graphite placé devant un compteur à scintillation associé à un discriminateur d'impulsion centré sur l'énergie Mo $K\alpha$ de telle sorte que 90 % du rayonnement diffracté soit compté. Une fenêtre, d'un diamètre de 3 mm, est placée entre le monochromateur et le compteur.

Après avoir orienté le cristal autour de l'axe [001], 778 réflexions, cristallographiquement indépendantes, sont enregistrées manuellement à la température ambiante, jusqu'à un angle de Bragg maximum de 25° . On utilise la technique de balayage $\omega-2\theta$. Ce balayage est variable en fonction de θ suivant $\Delta\lambda/\lambda \text{ tg } \theta$ pour tenir compte de la dispersion $K\alpha_1-K\alpha_2$. Le fond continu est mesuré en position fixe cristal-compteur avant et après la tâche pendant 30 s. Une correction de perte de comptage est faite pour les tâches dont le taux de comptage est supérieur à 10 000 coups s^{-1} suivant la méthode décrite par Bonnet & Jeannin (1970). Trois réflexions, 200, 020, 008 choisies comme étalons, sont mesurées toutes les 12 h; aucune anomalie n'est observée.

Les corrections d'absorption sont calculées suivant la méthode de Wehe, Busing & Levy (1962). Le coefficient d'absorption μ est égal à $29,0 \text{ cm}^{-1}$. Le facteur de transmission varie de 0,35 à 0,69. Pour chaque facteur de structure observé $F(hkl)$ un écart standard σ_{hkl} est calculé:

$$\sigma_{hkl} = \frac{F(hkl)\Delta C}{2C},$$

C : intensité intégrée, ΔC : erreur statistique sur l'intensité intégrée.

Quand le facteur de structure déduit de l'observation est égal ou inférieur à cet écart standard σ_{hkl} , il est alors considéré comme égal à $0,5 \sigma_{hkl}$. Lors de l'affinement par moindres carrés, le facteur de pondération est pris égal à $1/\sigma_{hkl}$.

Détermination de la structure

Deux groupes spatiaux sont possibles: l'un $Pnma$ centrosymétrique, l'autre $Pna2_1$ non centrosymétrique. Le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) (Fig. 1) et

Tableau 2. Valeurs des moments du deuxième et troisième ordre sur les intensités de diffraction

	Calculé pour non centré	Calculé pour centré	Observé
Moment du deuxième ordre	2,114	3,280	3,345
Moment du troisième ordre	7,606	22,387	24,122

le calcul des moments du deuxième et troisième ordre sur les intensités de diffraction (Foster & Hargreaves, 1963) (Tableau 2) montrent l'existence d'un centre de symétrie; $Pnma$ est donc choisi.

Les positions de l'atome de niobium et des quatre atomes de chlore sont déduites d'une série tridimensionnelle de Patterson. Les coordonnées de ces atomes sont affinées par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) en utilisant des facteurs de température isotropes et les facteurs de diffusion atomique proposés par Cromer & Waber (1965). Le facteur R est alors égal à 0,15. A partir d'une série tridimensionnelle de Fourier, les atomes de carbone et d'azote sont localisés. Comme pour tous les composés obtenus avec HCN, la question qui se pose est de savoir quel est, des atomes d'azote ou de carbone, celui qui est lié au métal. Deux affinements sont alors réalisés en considérant les deux enchaînements possibles Nb-N-C et Nb-C-N et en laissant varier les facteurs de température isotropes. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3. Conformément aux précédents résultats, les valeurs des facteurs de température B sont plus réalistes dans le cas de l'enchaînement Nb-N-C; de plus le rapport R est meilleur. Après introduction des facteurs de température anisotropes et du terme réel de la diffusion anormale (Cromer & Waber, 1965) l'affinement effectué en inversant la totalité de la matrice des équations normales conduit à un rapport R de 0,06.

Tableau 3. Valeurs des facteurs de température isotropes des atomes de carbone et d'azote dans le cas des deux enchaînements possibles Nb-N-C ou Nb-C-N

	Nb-N-C	Nb-C-N
Facteur de température de l'azote	3,4	7,4
Facteur de température du carbone	4,85	2,3
Facteur R	0,098	0,101

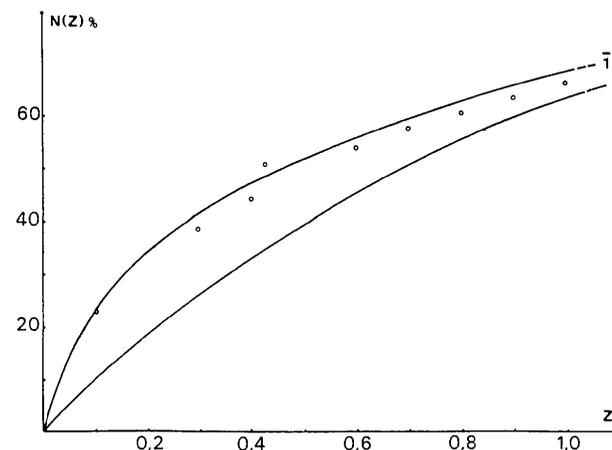


Fig. 1. Test de Rogers: les points représentent les valeurs expérimentales. La courbe $\bar{1}$ est reliée au cas non centré et la courbe 1 au cas centré.

La comparaison entre les facteurs de structure observés et calculés suggère l'existence d'une extinction secondaire non négligeable. Le facteur de structure calculé est donc corrigé suivant la formule proposée par Larson & Cromer (1971). Le facteur R devient alors égal à 0,058 et la valeur du paramètre d'extinction est $8,4 \times 10^{-7}$. L'application du test statistique de Hamilton (1965), au niveau de confiance 0,005 montre que la décroissance du rapport R est significative. Après élimination de 17 réflexions dont les valeurs observées sont à l'évidence erronées par suite d'erreurs manuelles à l'enregistrement, l'affinement final, conduit sur les F , avec 761 réflexions, amène aux valeurs suivantes: R non pondéré, en incluant 93 intensités observées nulles: 0,062; R non pondéré, en excluant 93 intensités observées nulles: 0,055; R pondéré, en incluant 93 intensités observées nulles: 0,063; R pondéré, en excluant 93 intensités observées nulles: 0,061.

Le facteur R non pondéré est défini comme:

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

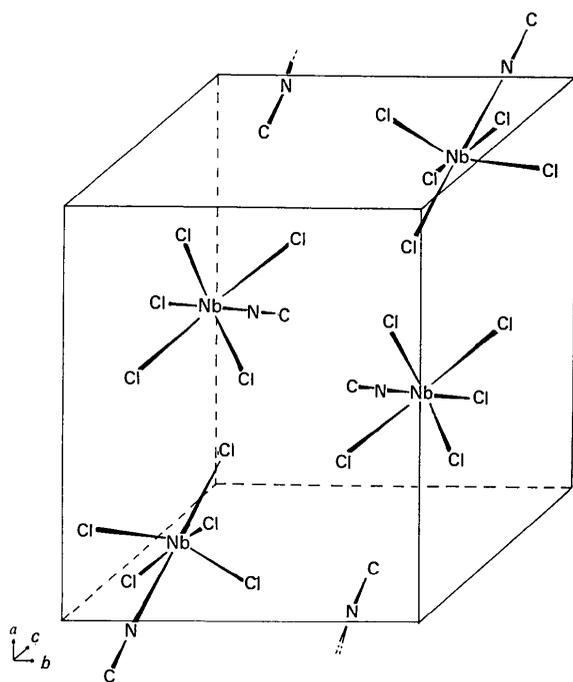


Fig. 2. Arrangement des motifs $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ dans la maille.

et le facteur R pondéré comme:

$$R_w = \left[\frac{\sum (w|F_{\text{calc}} - F_{\text{obs}}|)^2}{\sum (wF_{\text{obs}})^2} \right]^{1/2}$$

Lors des affinements par moindres carrés, la fonction R_w est minimisée. $F(000)$ est égal à 3378.*

Une série de Fourier différence révèle des pics qui pourraient correspondre à l'hydrogène. Cependant leur hauteur est sensiblement égale à l'erreur sur la densité électronique $0,12 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. De plus l'affinement de ces positions par moindres carrés n'apporte aucune amélioration du rapport R .

Le Tableau 4 regroupe les paramètres atomiques et les composantes des facteurs de température. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont portés dans le Tableau 5. Le Tableau 6 contient les valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique. La Fig. 2 représente la disposition des quatre molécules $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NCH}$ dans la maille.

Discussion des résultats

Cette étude a permis de préciser la géométrie de la molécule et de donner des renseignements concernant les liaisons Nb-Cl, N-C.

L'atome de niobium est entouré octaédriquement par cinq atomes de chlore et une molécule d'acide cyanhydrique (Fig. 3). Les six atomes liés à l'atome de niobium se répartissent sur ses sommets. La déformation observée [$\text{Cl}(1)\text{-Nb-Cl}(2) = 96,9^\circ$ et $\text{Cl}(1)\text{-Nb-N} = 82,06^\circ$] est attribuée à la répulsion entre électrons de valence des atomes de chlore.

La longueur niobium-chlore en position *trans* de l'atome d'azote est plus courte, 2,243 (1) Å, que les quatre autres distances chlore-niobium 2,313 (1) Å. Cette longueur plus courte est égale à la longueur niobium-chlore trouvée dans $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ (Zalkin & Sands, 1958) pour les atomes de chlore en position *trans* par rapport aux atomes de chlore pontés. Les quatre autres distances trouvées dans $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NCH}$ sont équivalentes aux longueurs relevées pour $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ entre l'atome métallique et les atomes de chlore en position *cis* par rapport aux atomes de chlore pontés (2,30 Å) (Fig. 3).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30922: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Paramètres atomiques et composantes des facteurs d'agitation thermique

Les déviations standard sont entre parenthèses et elles affectent le dernier chiffre significatif.

$$T = \exp \{ -2\pi^2 [U_{11}(ha^*)^2 + U_{22}(kb^*)^2 + U_{33}(lc^*)^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*] \}$$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nb	0,1333 (1)	$\frac{1}{4}$	0,1588 (2)	0,0323 (6)	0,0322 (6)	0,0300 (6)	0	-0,0011 (1)	0
Cl(1)	0,0092 (2)	0,0945 (2)	0,2640 (4)	0,067 (2)	0,058 (1)	0,066 (1)	-0,017 (1)	0,008 (1)	0,005 (1)
Cl(2)	0,2299 (2)	0,0950 (2)	-0,0194 (4)	0,063 (2)	0,054 (1)	0,071 (2)	0,014 (1)	0,006 (1)	-0,012 (1)
Cl(3)	0,2383 (3)	$\frac{1}{4}$	0,4413 (5)	0,069 (2)	0,073 (2)	0,052 (2)	0	-0,019 (2)	0
N	0,0214 (8)	$\frac{1}{4}$	-0,126 (5)	0,046 (5)	0,053 (5)	0,033 (6)	0	-0,002 (4)	0
C	-0,033 (1)	$\frac{1}{4}$	-0,259 (8)	0,054 (8)	0,085 (9)	0,047 (6)	0	0,015 (8)	0

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Les déviations standard, entre parenthèses, se rapportent aux derniers chiffres.

Nb—Cl(1)	2,315 (1)	Nb—N—C	178,7 (3)
Nb—Cl(2)	2,312 (1)	Cl(1)—Nb—Cl(3)	96,90 (3)
Nb—Cl(3)	2,243 (1)	Cl(1)—Nb—Cl(2)	89,14 (9)
Nb—N	2,306 (3)	N—Nb—Cl(3)	178,52 (7)
N—C	1,090 (4)	N—Nb—Cl(1)	82,06 (15)
Cl(1)—Cl(2)	3,248 (2)	N—Nb—Cl(2)	83,49 (5)
Cl(2)—Cl(3)	3,427 (2)	Cl(3)—Nb—Cl(2)	97,56 (4)
Cl(1)—Cl(3)	3,412 (1)		

Tableau 6. Valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique

Les déviations standard sont entre parenthèses

	Axes	Amplitude (Å)	Volume (Å ³)
Nb	1	0,1810 (4)	0,0234
	2	0,1720 (4)	
	3	0,1794 (4)	
Cl(1)	1	0,2846 (6)	0,0630
	2	0,2023 (7)	
	3	0,2613 (7)	
Cl(2)	1	0,2789 (7)	0,0615
	2	0,1963 (7)	
	3	0,2681 (6)	
Cl(3)	1	0,2855 (9)	0,0640
	2	0,1979 (9)	
	3	0,2706 (9)	
N	1	0,230 (3)	0,037
	2	0,180 (4)	
	3	0,215 (3)	
C	1	0,215 (4)	0,062
	2	0,292 (4)	
	3	0,235 (4)	

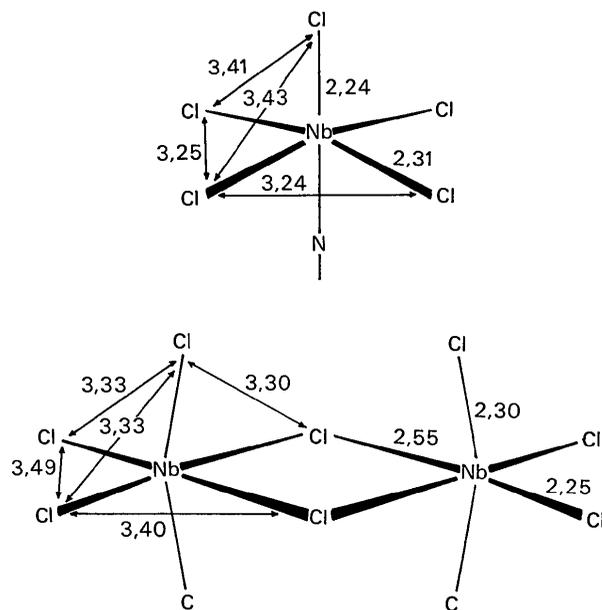
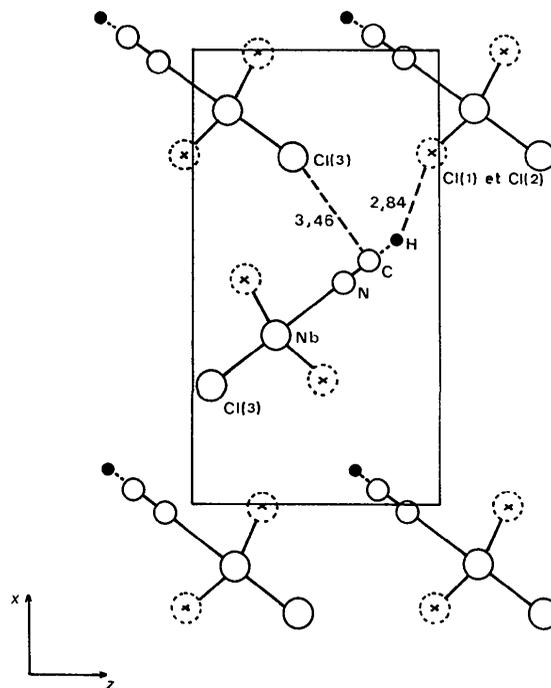
L'explication suivante peut être avancée: l'atome de chlore est un faible donneur π . Lorsque deux atomes de chlore sont en position *trans* l'un de l'autre ces effets se contrebalancent au travers des orbitales d du métal. Si par contre il y a un groupement nitrile, ou un atome de chlore ponté, en position *trans* d'un atome de chlore, le faible pouvoir donneur π peut s'exercer pleinement puisque d'une part les nitriles sont dépourvus d'effet donneur π et que d'autre part un atome de chlore ponté voit son pouvoir donneur affaibli. Le même phénomène est observé dans $[\text{TiCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CN})_2]$ (Constant, Cubaynes, Darran & Jeannin, 1974).

La longueur azote-carbone égale à 1,090 (4) Å est plus courte que la distance observée dans l'acide cyanhydrique gazeux (1,155 Å). Un tel raccourcissement a déjà été observé dans d'autres composés d'addition des nitriles coordonnés par l'atome d'azote:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{NCCH}_3)_2$ (Duffin, 1968) $1,04 \pm 0,07$ Å;
 $\text{BCl}_3(\text{NCCH}_3)$ (Swanson, Shriver & Ibers, 1969) $1,122 \pm 0,007$ Å; $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCH})_6$ (Constant *et al.*, 1970) $1,095 \pm 0,010$ Å; $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ (Constant *et al.*, 1971) $1,11 \pm 0,01$ Å; $\text{VCl}_4(\text{NCH})_2$ (Constant *et al.*, 1973) $1,12 \pm 0,01$, $1,14 \pm 0,01$ Å.

Ce raccourcissement est en accord avec le fait que la bande d'absorption infrarouge due à l'élongation

$\text{C}\equiv\text{N}$ se trouve à 2142 cm^{-1} au lieu de 2097 cm^{-1} pour l'acide cyanhydrique libre. Ce phénomène a été expliqué par l'établissement de la liaison niobium-azote. En effet, lorsque le doublet de l'azote n'est pas engagé dans une liaison de coordination, son volume important joue un rôle répulsif vis à vis du nuage électronique de la triple liaison. Si l'atome d'azote engage

Fig. 3. Longueurs de liaison dans $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ et $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$.Fig. 4. Projection sur le plan $y = \frac{1}{4}$.

son doublet dans une liaison de coordination, le nuage électronique est concentré entre les atomes d'azote et de niobium et l'effet répulsif est amoindri. Un raccourcissement de la liaison C≡N intervient alors.

Cet effet devrait se répercuter au niveau de la liaison C-H, et conduire à un raccourcissement de cette distance. Par suite, la fréquence ν_{C-H} devrait augmenter par rapport à l'acide cyanhydrique libre. Or c'est le phénomène inverse qui se produit puisque l'on note une décroissance de 3311 cm^{-1} pour HCN libre, à 3125 cm^{-1} pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NCH}$. En général un tel abaissement est caractéristique de l'existence de liaisons hydrogène; nous l'avons déjà observé dans les composés suivants:

$$\begin{array}{l} \text{VCl}_4(\text{NCH})_2 \\ \text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCD})_6 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Delta\nu_{C-H} = -156\text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{C-H} = -106\text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{C-D} = -131\text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

pour lesquels, la liaison hydrogène a été établie à partir d'une étude par diffraction des rayons X et des neutrons (Daran, Jeannin, Fuess & Yelon, 1975). L'abaissement de fréquence de 136 cm^{-1} observé pour $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ laisse donc supposer qu'il existe des liaisons hydrogène comme dans les cas précédents. Les séquences chlore-métal-azote-carbone-hydrogène sont pour $\text{VCl}_4(\text{NCH})_2$ voisines des plans $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ et pour $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ situées dans ces plans. Il est donc logique d'envisager pour $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$, comme c'était le cas pour $\text{VCl}_4(\text{NCH})_2$, des liaisons hydrogène dans ces plans. Malheureusement, la distance entre un atome de carbone et un atome de chlore appartenant à deux octaèdres différents est égale à $3,46\text{ \AA}$ et l'angle N-C...Cl est égal à 90° (Fig. 4). Avec de telles données, il semble difficile d'envisager une liaison hydrogène dans ces plans: en effet une distance Cl...H inférieure à 3 \AA nécessite un angle N-C-H voisin de 90° (Fig. 4). Cette hypothèse ne peut être retenue; en effet les études de $\text{VCl}_4(\text{NCH})_2$ et $(\text{FeCl}_4)_2\text{Fe}(\text{NCD})_6$ montrent que l'hydrogène se situe strictement dans l'axe métal-N-C. Si l'on tient compte de ce résultat une autre liaison hydrogène peut alors être envisagée. Lorsque l'atome d'hydrogène est placé dans le prolongement de la chaîne Cl-Nb-N-C à une distance de 1 \AA de ce dernier atome, on s'aperçoit qu'il est alors situé à une distance de $2,84\text{ \AA}$ de deux atomes de chlore appartenant à un autre octaèdre et situés hors du plan $y = \frac{1}{4}$. Il y aurait alors établissement d'une

liaison hydrogène bifide. Toutefois la distance de $2,84\text{ \AA}$ n'est que peu inférieure à la somme des rayons de van der Waals égale à 3 \AA . Seule une étude de diffraction neutronique qui permettrait de mettre en place l'atome d'hydrogène pourrait apporter une solution à la localisation de cette liaison hydrogène que suggère pourtant fortement l'examen du spectre infrarouge.

Références

- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 287-299.
- BRAUER, G. & WALZ, H. (1963). *Z. anorg. allgem. Chem.* **319**, 266-243.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1828-1832.
- CONSTANT, G., CUBAYNES, J. J., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1974). *J. Coord. Chem.* **4**, 71-75.
- CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **265**, 808-811.
- CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 421-429.
- CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2388-2393.
- CONSTANT, G., DARAN, J. C., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1973). *J. Coord. Chem.* **2**, 303-308.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DARAN, J. C., JEANNIN, Y., FUOSS, H. & YELON, W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1838-1841.
- DUFFIN, B. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 396-400.
- FAIRBROTHER, F. & NIXON, J. F. (1962). *J. Chem. Soc.* pp. 150-156.
- FEENAN, K. & FOWLES, G. W. A. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2842-2843.
- FOSTER, F. & HARGREAVES, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1133-1139.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.
- LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 1875-1879.
- OZIN, G. A. & WALTON, R. A. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2236-2239.
- SWANSON, B., SHRIVER, D. F. & IBERS, J. A. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2182-2189.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM 229.
- ZALKIN, A. & SANDS, D. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 615-619.