

Etude Cristallographique du Diacétonitriletrichloromonooxoniobium(V)

PAR C. CHAVANT, J. C. DARAN* ET Y. JEANNIN*

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

ET G. CONSTANT ET R. MORANCHO

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

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

Diacétonitriletrichloromonooxoniobium crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with $Z=2$; lattice constants are $a=5.93 \pm 0.03$, $b=7.28 \pm 0.03$, $c=11.89 \pm 0.05$ Å; $\alpha=85.4 \pm 0.3$, $\beta=89.3 \pm 0.3$, $\gamma=99.1 \pm 0.3^\circ$. Intensity data were recorded with a manual four-circle diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The structure has been solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least-squares methods to a final $R=0.048$ based on 1137 non-zero independent reflexions. The asymmetric unit contains a niobium atom octahedrally surrounded by one oxygen, three chlorine and two nitrogen atoms. Both acetonitrile molecules are not equivalent since niobium–nitrogen bond lengths are equal to 2.245 (9) and 2.44 (2) Å. This feature is discussed in terms of valence-shell electron-pair repulsion.

Introduction

En présence d'un excès de ligand possédant un atome d'oxygène donneur, le pentachlorure de niobium peut donner, dans certaines conditions, des composés d'addition. Par exemple, avec le diméthylsulfoxyde ou le diphénylsulfoxyde, la réaction conduit aux composés $NbOX_3(R_2SO)_2$ (Copley, Fairbrother, Grundy & Thompson, 1964), avec $X=Cl, Br$. De même, les composés $NbOCl_3[(C_6H_5)_3PO]_2$ (Brown, Easey & du Preez, 1966) et $NbOCl_3[(C_6H_5)_3AsO]_2$ (Copley, Fairbrother & Thompson, 1965) ont pu être préparés avec l'oxyde de triphénylphosphine et l'oxyde de triphénylarsine. Des composés identiques ($NbOCl_3L_2$) peuvent être obtenus directement à partir de l'oxytrichlorure de niobium: L étant la diéthylaniline ou la 2-méthylquinoline (Leshchenko, Panyushkin, Garnovskii & Osipov, 1966). Si le ligand possède deux groupements donneurs comme c'est le cas des β -dicétones (Djordjevic & Katovic, 1963) ou de la bipyridine (Djordjevic & Katovic, 1970), le trichlorure oxyde de niobium donne des composés 1/1.

La discussion des spectres infrarouge des composés $NbOCl_3 \cdot 2R_2SO$ ($R=CH_3$ ou C_6H_5) a conduit Copley *et al.* (1964) à conclure que les deux molécules de ligand sont coordonnées au même atome métallique. Toutefois, l'absence sur le spectre de la bande de vibration Nb–O les a conduits à admettre que ces composés étaient polymérisés, et qu'il existait des chaînes Nb–O–Nb comme dans $NbOCl_3$ étudié par Sands, Zalkin & Elson (1959). Dans ces conditions, l'atome de niobium devrait avoir la coordinence 8. Cependant, plus récemment, Hubert-Pfalzgraf (1973), en étudiant par résonance magnétique nucléaire le composé

$NbOCl_3 \cdot 2HMPT$, a conclu que l'atome de niobium était hexacoordonné.

Ces contradictions concernant la coordination du niobium dans les composés d'addition de type 1/2, et l'intérêt que nous portons aux nitriles en tant que solvants non aqueux, nous ont conduits à préparer et à déterminer la structure du complexe $NbOCl_3 \cdot 2CH_3CN$.

Partie expérimentale

Préparation

Le trichlorure oxyde de niobium s'obtient par chauffage à 250°C d'un mélange de pentachlorure de niobium et de pentoxyde de diniobium (Schaefer & Kahlenberg, 1960). Une sublimation sous vide à 200°C laisse cristalliser des paillettes de trichlorure oxyde de niobium, qui sont dissoutes dans de l'acétonitrile préalablement séché sur de l'anhydride phosphorique. Des cristaux incolores apparaissent à partir de cette solution, à la température ambiante. La synthèse est effectuée dans un appareil en verre Pyrex entièrement scellé. L'analyse chimique réalisée par les Services de Microanalyse du CNRS conduit à la formule attendue: $NbOCl_3 \cdot 2CH_3CN$. Les cristaux sont très sensibles à l'humidité et à la chaleur.

Infrarouge

Le spectre infrarouge a été réalisé sur des cristaux broyés dans de la vaseline et étalés en couche mince entre deux fenêtres de bromure de césium, à l'aide d'un appareil Perkin–Elmer 225 de 200 à 4000 cm^{-1} .

Rayons X

Les conditions d'étude de la maille sont identiques à celles décrites par Chavant, Constant, Jeannin & Morancho (1975). Les cristaux appartiennent au système triclinique (Tableau 1). Le mélange servant à mesurer la densité est constitué de chloroforme et de 1,2-dibro-

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

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$a = 5,93 \pm 0,03$, $b = 7,28 \pm 0,03$, $c = 11,89 \pm 0,05$ Å
 $\alpha = 85,4 \pm 0,3$, $\beta = 89,3 \pm 0,3$, $\gamma = 99,1 \pm 0,3^\circ$
 $V = 505,5$ Å³; $Z = 2$
 $d_{exp} = 1,98 \pm 0,02$, $d_{RX} = 1,96 \pm 0,02$ g cm⁻³
 $P\bar{1}$ ou $P\bar{1}$

moéthane. Il y a deux molécules NbOCl₃·2CH₃CN par maille.

Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités a la forme d'un parallélépipède ($L=0,38$, $l=0,35$, $h=0,64$ mm, $V=0,085$ mm³). Il est introduit dans un tube effilé en Pyrex avant d'être placé sur un cercle d'Euler de 300 mm de diamètre. Les conditions d'enregistrement des intensités sont semblables à celles décrites pour NbCl₅·NCH (Chavant *et al.*, 1975), à la seule différence que l'angle sous lequel est vu le foyer est pris égal à 5°.

Après avoir orienté le cristal autour de l'axe [001], 1342 réflexions indépendantes sont enregistrées jusqu'à un angle de Bragg maximum de 23°.

Les trois réflexions 040, 106 et 510 sont choisies comme étalons; leurs mesures, toutes les six heures, ne font apparaître aucune anomalie. Des corrections de

perte de comptage sont faites pour 27 réflexions dont le taux de comptage est supérieur à 10000 coups s⁻¹. Des corrections d'absorption sont réalisées avec un coefficient μ égal à 19,1 cm⁻¹. Le facteur de transmission varie de 0,45 à 0,58. Le calcul de l'écart standard fait appel à la même relation que pour l'article précédent (Chavant *et al.*, 1975) et l'inverse de cet écart standard est pris comme facteur de pondération.

Détermination de la structure

Le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) (Fig. 1) et le calcul des moments du deuxième et troisième ordre sur les intensités de diffraction (Tableau 2) permettent de choisir le groupe d'espace $P\bar{1}$.

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

	Calculé pour non centré	Calculé pour centré	Observé
Moment du deuxième ordre	1,720	2,580	2,762
Moment du troisième ordre	3,882	8,950	16,18

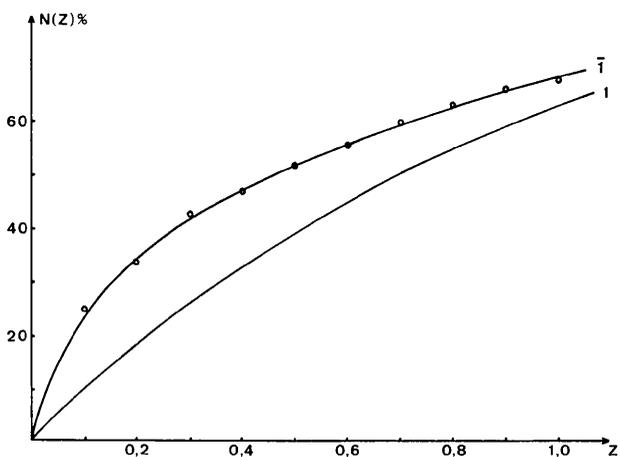


Fig. 1. Test de Rogers: les points représentent les valeurs expérimentales. La courbe I est relative au cas non centré et la courbe I-bar au cas centré.

Les atomes de niobium et de chlore sont localisés à partir d'une série tridimensionnelle de Patterson. L'affinement de ces positions atomiques conduit à un R de 0,26. Avec les phases déduites de cet affinement, une série de Fourier différence tridimensionnelle est calculée. Les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone apparaissent alors clairement. L'affinement de ces nouvelles données, avec des facteurs de température isotropes, fait tomber le rapport R à 10%. L'affinement final basé sur 1303 données, en introduisant les composantes anisotropes des facteurs de température, et le terme réel de la diffusion anormale, conduit aux valeurs suivantes: R non pondéré, en incluant 166 intensités observées nulles: 0,057; R non pondéré, en excluant 166 intensités observées nulles: 0,048; R pondéré, en incluant 166 intensités observées nulles: 0,057; R pondéré, en excluant 166 intensités observées nulles: 0,057.

La comparaison des facteurs de structure observés

Tableau 3. *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	0,4871 (1)	0,2637 (1)	0,2393 (1)	0,0377 (5)	0,04644 (5)	0,0383 (7)	0,0017 (5)	0,0037 (4)	0,0019 (5)
Cl(1)	0,6575 (4)	0,2245 (4)	0,4102 (2)	0,056 (1)	0,078 (2)	0,051 (1)	0,014 (1)	-0,009 (1)	-0,002 (1)
Cl(2)	0,2528 (4)	0,4709 (4)	0,3039 (2)	0,072 (2)	0,062 (2)	0,067 (1)	0,024 (1)	-0,002 (1)	-0,006 (1)
Cl(3)	0,5795 (4)	-0,0062 (4)	0,1631 (2)	0,057 (1)	0,070 (2)	0,059 (1)	0,018 (1)	0,004 (1)	-0,012 (1)
O	0,678 (1)	0,421 (1)	0,1662 (5)	0,052 (3)	0,054 (5)	0,061 (4)	-0,017 (5)	0,011 (4)	0,010 (4)
N(1)	0,236 (1)	0,254 (1)	0,0970 (7)	0,046 (5)	0,038 (5)	0,048 (5)	0,007 (5)	-0,006 (4)	0,002 (5)
N(2)	0,167 (1)	0,029 (1)	0,3171 (7)	0,031 (3)	0,049 (5)	0,046 (5)	0,000 (5)	0,006 (4)	-0,004 (5)
C(1)	0,106 (1)	0,253 (1)	0,0249 (8)	0,046 (5)	0,032 (5)	0,039 (6)	0,005 (5)	0,009 (4)	-0,004 (5)
C(1,1)	-0,057 (1)	0,257 (1)	-0,0639 (8)	0,051 (5)	0,063 (8)	0,038 (6)	-0,001 (5)	-0,020 (4)	-0,002 (5)
C(2)	0,029 (1)	-0,087 (1)	0,3507 (7)	0,045 (5)	0,045 (5)	0,023 (5)	0,014 (5)	0,002 (4)	-0,007 (5)
C(2,2)	-0,153 (1)	-0,237 (1)	0,3968 (8)	0,041 (5)	0,047 (5)	0,061 (6)	-0,012 (5)	0,014 (4)	0,010 (5)

et calculés* conduit à considérer l'extinction secondaire comme négligeable. 39 réflexions ont été éliminées; elles présentaient, en effet, des valeurs observées trop

différentes des valeurs calculées. Elles sont considérées erronées par suite vraisemblablement d'erreurs manuelles à l'enregistrement. $F(000)$ est égal à 1992.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30923: 3 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. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

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

Nb—Cl(1)	2,313 (9)	O—Nb—Cl(1)	101,8 (3)
Nb—Cl(2)	2,348 (8)	O—Nb—Cl(2)	98,2 (3)
Nb—Cl(3)	2,377 (8)	O—Nb—Cl(3)	97,2 (3)
Nb—O	1,68 (2)	O—Nb—N(1)	92,9 (3)
Nb—N(1)	2,245 (9)	O—Nb—N(2)	171,0 (1)
Nb—N(2)	2,44 (2)	N(2)—Nb—Cl(1)	87,0 (3)
N(1)—C(1)	1,159 (6)	N(2)—Nb—Cl(2)	82,8 (3)
C(1)—C(1,1)	1,441 (7)	N(2)—Nb—Cl(3)	79,9 (3)
N(2)—C(2)	1,12 (1)	N(2)—Nb—N(1)	78,4 (3)
C(2)—C(2,2)	1,48 (1)	Cl(1)—Nb—N(1)	165,2 (1)
Cl(1)—Nb—Cl(2)	94,2 (3)	Cl(2)—Nb—Cl(3)	159,1 (2)
Cl(1)—Nb—Cl(3)	96,4 (3)	Nb—N(2)—C(2)	175,9 (2)
N(1)—Nb—Cl(3)	83,1 (3)	N(2)—C(2)—C(2,2)	178,7 (2)
N(1)—Nb—Cl(2)	82,1 (3)	Nb—N(1)—C(1)	178,2 (2)
		N(1)—C(1)—C(1,1)	178,3 (2)

Tableau 5. Valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique

Les déviations standard sont entre parenthèses.

	Axe	Amplitude (Å)	Volume (Å ³)
Nb	1	0,2254 (3)	0,0346
	2	0,2068 (3)	
	3	0,1773 (3)	
Cl(1)	1	0,2090 (8)	0,0606
	2	0,2471 (8)	
	3	0,2803 (8)	
Cl(2)	1	0,2817 (8)	0,0680
	2	0,2580 (9)	
	3	0,2235 (9)	
Cl(3)	1	0,2709 (8)	0,0609
	2	0,2526 (8)	
	3	0,2125 (8)	
O	1	0,290 (2)	0,0500
	2	0,264 (2)	
	3	0,156 (2)	
N(1)	1	0,186 (3)	0,0379
	2	0,208 (3)	
	3	0,233 (3)	
N(2)	1	0,230 (3)	0,0351
	2	0,217 (3)	
	3	0,168 (3)	
C(1)	1	0,174 (4)	0,0306
	2	0,182 (4)	
	3	0,231 (4)	
C(1,1)	1	0,282 (3)	0,0420
	2	0,229 (4)	
	3	0,155 (4)	
C(2)	1	0,225 (4)	0,0266
	2	0,197 (4)	
	3	0,143 (4)	
C(2,2)	1	0,267 (4)	0,0406
	2	0,257 (3)	
	3	0,142 (4)	

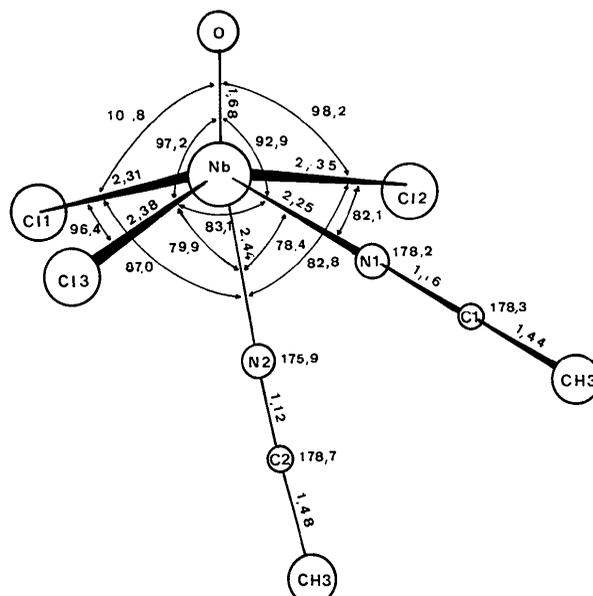


Fig. 2. La molécule $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$.

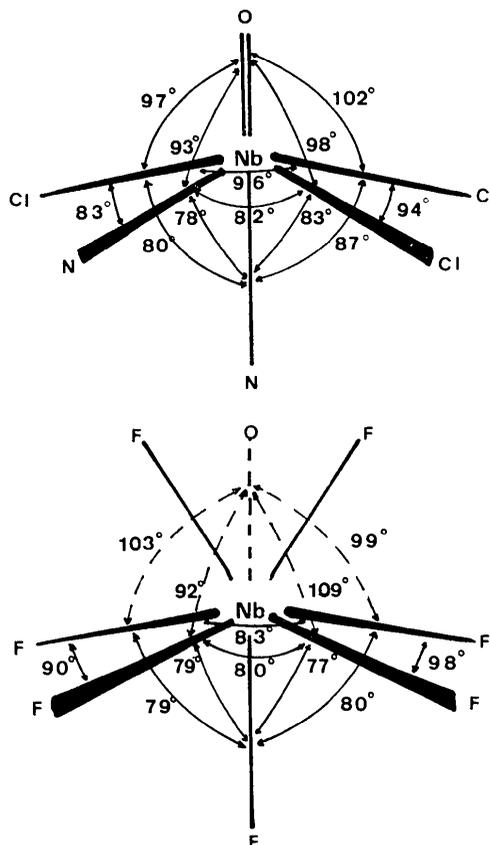


Fig. 3. Comparaison de l'environnement du niobium dans l'ion NbF_7^{2-} et dans $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$.

Une série de Fourier différence ne permet pas de détecter de pics supérieurs à l'erreur sur la densité électronique égale à $0,18 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Les paramètres atomiques et les composantes des facteurs de température anisotropes sont donnés dans le Tableau 3. Le Tableau 4 regroupe les distances interatomiques et les angles de liaison. Les valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique sont rassemblées dans le Tableau 5.

Discussion des résultats

L'atome de niobium est entouré octaédriquement par un atome d'oxygène, trois atomes de chlore et deux molécules d'acétonitrile. Les deux molécules de ligand sont en position *cis* et l'une d'elles est en *trans* par rapport à l'oxygène (Fig. 2). Plusieurs points intéressants peuvent être discutés concernant les longueurs Nb–O, Nb–Cl, Nb–N et N–C.

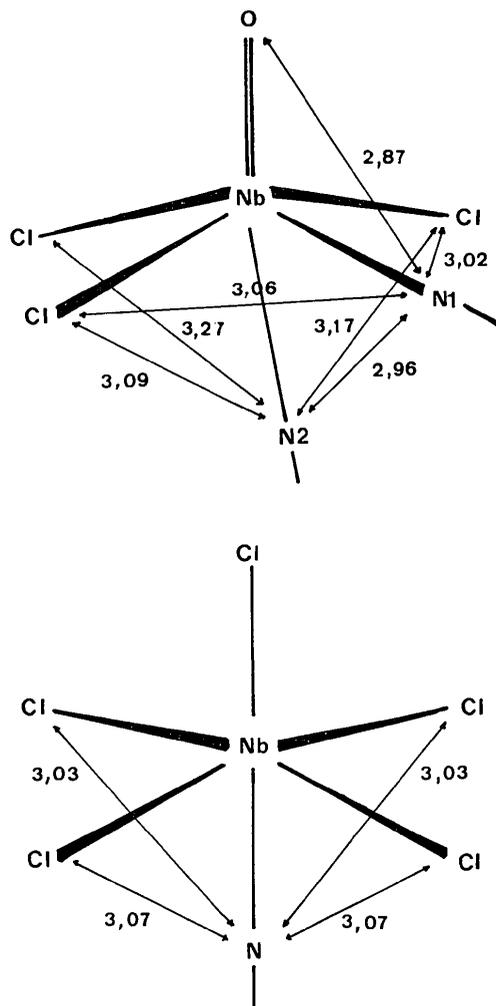


Fig. 4. Différentes distances de contact (Å) dans $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ et dans $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$.

La longueur de liaison Nb–O, égale à $1,68 (2) \text{ Å}$, est identique à celle obtenue par diffraction électronique sur NbOF_5^{2-} (Pinsker, 1966). Elle est voisine de $1,74 \text{ Å}$, valeur calculée par Wendling & Röhmer (1967) à partir des spectres infrarouges de $\text{Cs}_2(\text{NbOCl}_3)$ grâce à la formule de Badger (1934). Ces auteurs en concluent que la multiplicité d'une telle liaison est égale à deux. L'atome d'oxygène prend ainsi la place de deux ligands qui seraient chacun liés au niobium par une liaison simple. A cet égard, comparons les deux environnements du niobium dans $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$ et dans l'ion NbF_7^{2-} (Brown & Walker, 1966); si l'on assimile la bissectrice de l'angle F–Nb–F (Fig. 3) à la liaison Nb–O, il est très remarquable que les valeurs des angles pris à partir de cette direction dans les deux composés soient très proches (Fig. 3). Cette similitude est frappante car, bien que la coordinence du niobium soit différente, le nombre des liaisons engagées reste sept dans les deux cas.

Les distances niobium–chlore sont respectivement égales à $2,313 (9)$, $2,348 (8)$ et $2,377 (8) \text{ Å}$; ces deux dernières valeurs, plus grandes, correspondent à deux atomes de chlore en position *trans* l'un de l'autre. Cette observation rejoint celle qui avait été faite pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NCH}$; l'explication peut être trouvée dans le caractère faiblement donneur π du chlore. Il faut cependant noter que les liaisons Nb–Cl sont sensiblement plus longues que dans $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$. L'explication suivante peut être proposée: l'existence de la double liaison Nb–O, en rapprochant l'atome d'oxygène de l'atome métallique, entraîne un renforcement de la répulsion entre les couches électroniques de valence (Gillespie, 1973) de cet atome d'oxygène et des ligands en position *cis* par rapport à lui. Il s'ensuit une déformation de l'octaèdre de coordination (Fig. 2) et un allongement des longueurs Nb–Cl par rapport au composé $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$.

Un autre trait frappant de cette molécule est que les deux atomes d'azote des molécules d'acétonitrile ne sont pas à égale distance de l'atome de niobium. En effet, une des liaisons Nb–N est égale à $2,245 (9)$ et l'autre à $2,44 (2) \text{ Å}$. Ceci est surprenant, mais on peut remarquer que les distances Cl–N intramoléculaires sont voisines et de plus très proches de celles que l'on observe pour $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ (Fig. 4). En accord avec les idées de Gillespie, il semble donc que l'approche des atomes d'azote soit limitée par les répulsions entre électrons de valence de cet atome d'azote et des autres atomes coordonnés au niobium.

Un autre point intéressant est constitué par l'examen des longueurs N–C: $1,159 (6)$ et $1,12 (1) \text{ Å}$. Nous avons vu pour $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ qu'il y a raccourcissement de la liaison N–C quand l'atome d'azote cède son doublet libre à un métal, ceci en raison de la diminution de l'effet répulsif exercé par le doublet de l'atome d'azote sur le nuage électronique de la triple liaison. L'allongement de la longueur Nb–N(2) $2,44 \text{ Å}$ par rapport à Nb–N dans $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ doit entraîner un raccourcissement plus faible de la triple liaison puisque

le don du doublet de l'azote au niobium est moins important dans ce cas et qu'il y a sur l'atome d'azote un résidu de charge émanant de ce doublet. En effet, la distance N(2)-C(2): 1,12 (1) Å est plus longue que la distance N-C observée dans NbCl₅(NCH): 1,090 (4) Å. Le phénomène inverse devrait se produire lorsque l'on considère la liaison N(1)-C(1) puisque la distance Nb-N(1) est plus courte que la distance Nb-N de NbCl₅(NCH). Or, dans ce cas, la longueur N-C est peu différente, 1,159 Å, de celle de l'acétonitrile libre, 1,16 Å. Ce point n'est pas clair, mais ne saurait conduire à l'abandon de l'interprétation, donnée pour NbCl₅(NCH), du raccourcissement, interprétation qui a été employée avec succès pour les composés TiCl₄(NCH)₂, VCl₄(NCH)₂, (FeCl₄) [Fe(NCH)₆].

Cette différence dans les longueurs N-C se retrouve sur le spectre infrarouge. Le spectre de NbCl₅(NCCH₃) (Kepert & Nyholm, 1965) présente en effet aux environs de 2000 cm⁻¹ deux bandes: l'une à 2283 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation ν_{C≡N}, l'autre à 2304 cm⁻¹ à une combinaison δ_{CH₃} + ν_{C-C}. Le spectre de NbOCl₃(NCCH₃)₂ présente dans cette même région quatre bandes situées respectivement à 2308, 2297, 2282 et 2272 cm⁻¹ (Fig. 5). Reedijk (1968), dans une étude systématique des spectres infrarouges de l'acétonitrile coordonné, a vérifié que la bande δ_{CH₃} + ν_{C-C} apparaît entre 2290 et 2350 cm⁻¹ et que les deux bandes δ_{CH₃} + ν_{C-C} et ν_{C≡N} ont la même intensité. A partir de ces résultats, il est possible d'assigner les bandes de NbOCl₃(NCCH₃)₂ situées à 2308 et 2297 cm⁻¹ aux combinaisons δ_{CH₃} + ν_{C-C} et les bandes situées à 2282 et 2272 cm⁻¹ aux vibrations ν_{C≡N}. On retrouve ainsi deux molécules d'acétonitrile non équivalentes: deux longueurs C-N différentes se traduisent bien par deux couples de bandes sur le spectre infrarouge.

En conclusion, dans le composé d'addition NbOCl₃(NCCH₃)₂, l'atome de niobium est hexacoordonné. Les deux molécules d'acétonitrile, en position *cis* l'une de l'autre, ne sont pas à égale distance de cet atome de niobium puisque la différence de longueur Nb-N est de 0,2 Å. Cette différence de longueur s'explique si l'on remarque l'identité des différentes distances de contact intramoléculaires entre atomes de chlore et atomes d'azote.

Références

- BADGER, R. M. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 128-131.
 BROWN, D., EASEY, J. F. & DU PREEZ, J. G. H. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 258-261.
 BROWN, G. M. & WALKER, L. A. (1966). *Acta Cryst.* **B20**, 220-229.
 CHAVANT, C., CONSTANT, G., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1823-1827.
 COPLEY, D. B., FAIRBROTHER, F., GRUNDY, K. H. & THOMPSON, A. (1964). *J. Less-Common Met.* **6**, 407-412.

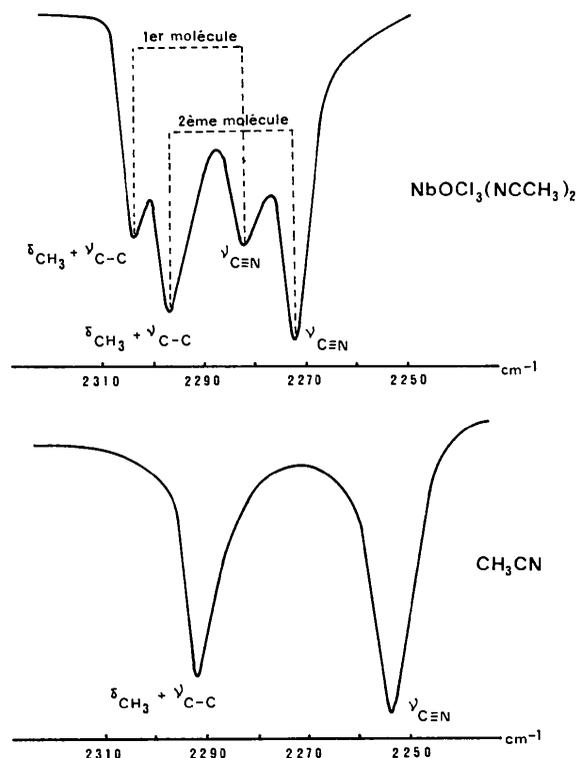


Fig. 5. Comparaison des spectres infrarouges de NbOCl₃(NCCH₃)₂ et de NCCH₃ libre dans la région 2300-2200 cm⁻¹.

- COPLEY, D. B., FAIRBROTHER, F. & THOMPSON, A. (1965). *J. Less-Common Met.* **8**, 256-261.
 DJORDJEVIC, C. & KATOVIC, V. (1963). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1099-1109.
 DJORDJEVIC, C. & KATOVIC, V. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 3382-3386.
 GILLESPIE, R. J. (1973). *Actualité Chim.* **4**, 27.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.
 HUBERT-PFALZGRAF, L. (1973). *Structures en solution et chimie de coordination des pentaalcoxydes et de certains oxoalcoxydes du niobium(V) et du tantale(V)*. Thèse, Université de Nice.
 KEPERT, D. L. & NYHOLM, R. S. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 2871-2877.
 LESHCHENKO, A. V., PANYUSHKIN, V. T., GARNOVSKII, A. D. & OSIPOV, O. A. (1966). *Zh. Neorg. Khim.* **11**, 2156-2157.
 PINSKER, G. Z. (1966). *Kristallografiya*, **11** (5), 741-748.
 REEDIJK, J. (1968). *Methyl Cyanide as a Ligand*. Thesis, Rijksuniversiteit te Leiden.
 SANDS, D. E., ZALKIN, A. & ELSON, R. E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 21-23.
 SCHAEFER, H. & KAHLBERG, F. (1960). *Z. anorg. allgem. Chem.* **305**, 291-326.
 WENDLING, E. & RÖHMER, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 8.