

Etude Cristallographique du Monoacétonitriletrichloromonooxovanadium(V)

PAR 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)

Crystals of monoacetonitriletrichloromonooxovanadium(V) are monoclinic with $a=6.670 \pm 0.005$, $b=9.234 \pm 0.007$, $c=11.72 \pm 0.01$ Å, $\beta=93.6 \pm 0.2^\circ$, $Z=4$, space group $P2_1/c$. The structure has been solved from three-dimensional X-ray data and refined by the full-matrix least-squares method. The final R value is 0.042 for 857 independent observed reflexions. The vanadium atom is surrounded by a tetragonal pyramid; the vertices are occupied by one oxygen, one nitrogen and three chlorine atoms. The vanadium atom is 0.39 Å above the basal plane defined by chlorine and nitrogen atoms.

Introduction

Le caractère acide de Lewis du trichlorure oxyde de vanadium est connu, puisque quelques composés d'addition ont déjà été préparés. C'est ainsi que Cozzi & Ceconi (1953) ont obtenu le composé $\text{VOCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ avec le dioxane. Funk, Weiss & Zeising (1958) ont isolé, avec le benzonitrile et l'acétonitrile, les composés 1/2: $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. A partir du tétrahydrofurane, Savitskii & Kuznetsov (1970) ont obtenu les deux composés $\text{VOCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ et $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Toutefois, les propriétés de ces différents composés ont fait l'objet de peu d'études, sans doute en raison de leur instabilité qui rend difficile leur manipulation. Notamment, ils sont très sensibles à l'humidité.

Le défaut d'examen approfondi des propriétés de ces composés, associé à l'intérêt que nous portons aux réactions de solvatation des halogénures des métaux de transition par les nitriles, nous ont conduits à reprendre la préparation des composés d'addition du trichlorure oxyde de vanadium avec l'acétonitrile, afin d'en réaliser l'étude structurale par spectrographie d'absorption infrarouge et par diffraction des rayons X en parallèle avec l'étude similaire entreprise sur le trichlorure oxyde de niobium (Chavant, Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975).

Partie expérimentale

Préparation

Funk, Weiss & Zeising préparent le composé en laissant couler goutte à goutte une solution d'acétonitrile ou de benzonitrile dans le tétrachlorure de carbone sur une solution de trichlorure oxyde de vanadium dissous dans le même solvant.

La méthode que nous avons utilisée est différente. Le trichlorure oxyde de vanadium, de même que le complexe formé, sont très sensibles à l'humidité; la synthèse s'effectue dans un appareil en verre Pyrex entièrement scellé. L'acétonitrile, laissé pendant 24 h sur de l'anhydride phosphorique fraîchement sublimé, est distillé et mis en contact avec une quantité de trichlorure oxyde de vanadium telle que le rapport molaire soit voisin de 1,5:1. L'addition est instantanée: elle conduit à la formation d'un solide noir microcristallin. Le tube contenant ce produit noir est alors placé dans un gradient de température 40°C -ambiante. Des monocristaux noirs apparaissent rapidement dans la partie froide du tube scellé. La phase gazeuse par laquelle la matière se transporte est incolore; on en conclut donc que le chauffage de la poudre la décompose en acétonitrile et trichlorure oxyde de vanadium qui se recombinaient dans la partie froide. Cette décomposition sera confirmée par spectroscopie d'absorption infrarouge.

L'analyse chimique est réalisée en deux temps. Tout d'abord, les ions chlore sont dosés potentiométriquement par une solution de nitrate d'argent, et le vanadium par spectrophotométrie du complexe orangé formé avec l'eau oxygénée. Ensuite, un microdosage élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène est effectué. Le dosage de l'oxygène n'a pas été réalisé mais sa présence est établie par l'observation de la bande correspondant à la vibration V-O dans le spectre infrarouge. Les valeurs obtenues conduisent à la formule brute $\text{VOCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})$. Nous n'avons pas pu isoler à l'état solide le complexe 1/2 signalé par Funk *et al.* (1958).

Infrarouge

Les cristaux sont finement pulvérisés dans de la vaseline et comprimés entre deux pastilles de bromure de césium. Le spectre est enregistré entre 4000 et 200 cm^{-1} , avec un appareil Perkin-Elmer 225, à la température ambiante.

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

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 sont monocliniques (Tableau 1). La mesure précise de la densité s'est avérée très délicate car le composé, déjà très sensible à l'hydrolyse, est partiellement soluble dans tous les solvants utilisés. Elle est réalisée par flottation dans des mélanges formés à partir de tétrachlorure de carbone et de 1,1,2,2 tétrabromoéthane: la densité des cristaux est comprise entre 1,947 et 1,952 g cm^{-3} . Ces valeurs montrent que la maille contient quatre molécules $\text{VOCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})$, puisque la densité théorique calculée sur cette base est 1,950 g cm^{-3} .

Tableau 1. Paramètres réticulaires

$a = 6,670 \pm 0,005 \text{ \AA}$	Extinctions systématiques
$b = 9,234 \pm 0,007$	$h0l: l = 2n + 1$
$c = 11,72 \pm 0,01$	$0k0: k = 2n + 1$
$\beta = 93,6 \pm 0,2^\circ$	$P 2_1/c$
$V = 720 \text{ \AA}^3$	
$d_{\text{exp}} = 1,95 \text{ g cm}^{-3}$	$Z = 4$
$d_{\text{calc}} = 1,95 \text{ g cm}^{-3}$	

Le monocristal utilisé pour l'enregistrement des intensités est un parallélépipède ($0,28 \times 0,20 \times 1,33 \text{ mm}$). Il est placé en boîte à gants dans un capillaire en verre Pyrex. L'axe de rotation du cristal est l'axe [100]. Les conditions d'enregistrement exposées pour le composé $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$ (Chavant, Constant, Jeannin & Morancho, 1975) restent valables, à l'exception de la valeur de l'angle sous lequel est vu le foyer qui est ici égal à 5° . 893 réflexions, cristallographiquement indépendantes, sont enregistrées à la température ambiante. Une correction de perte de comptage est faite pour les tâches dont le taux de comptage est supérieur à 1000 coups s^{-1} . Trois réflexions 060, 006, 600, choisies comme étalons, sont mesurées toutes les huit heures. Une décroissance linéaire de ces étalons est observée; elle est de l'ordre de 10% à la fin de l'enregistrement. Une correction empirique est apportée à l'ensemble des mesures.

Les corrections d'absorption sont calculées en prenant un coefficient d'absorption μ égal à $24,3 \text{ cm}^{-1}$; le facteur de transmission varie de 0,51 à 0,62. Pour

chaque facteur de structure observé $F(hkl)$, un écart standard σ_{hkl} est calculé de la même manière que pour $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$. L'inverse de cet écart standard est pris comme facteur de pondération. 33 réflexions ont une intensité mesurée nulle et sont éliminées.

Détermination de la structure

Une série tridimensionnelle de Patterson permet de localiser les atomes de vanadium et de chlore. Les coordonnées ainsi repérées 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 donnés par Cromer & Waber (1965), jusqu'à un R de 0,28. Une série tridimensionnelle de Fourier, réalisée avec les facteurs de structure observés affectés des phases déduites de l'affinement précédent, fait apparaître les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone. Un nouvel affinement fait alors tomber le facteur R à 0,12. Un affinement, effectué en inversant la totalité de la matrice des équations normales et en introduisant les facteurs de température anisotropes et le terme réel de la diffusion anormale, amène à un facteur R de 0,058.

La comparaison entre les facteurs de structure observés et calculés pour des tâches fortes ayant un angle de Bragg faible (Tableau 2) suggère que l'extinction secondaire n'est pas négligeable. Le facteur de structure calculé $F(hkl)$ est donc corrigé suivant la formule proposée par Larson & Cromer (1971). Le facteur R descend à 0,05% et le paramètre d'extinction secondaire est égal à $2,6 \times 10^{-6}$. L'application du test statistique de Hamilton (1965), au niveau 0,005, montre que la décroissance du rapport R est significative. D'ailleurs, l'examen du Tableau 2 montre que les écarts $F_{\text{calc}} - F_{\text{obs}}$ sont réduits par l'introduction du paramètre d'extinction.

Tableau 2. Comparaison de quelques facteurs de structure avant et après correction de l'extinction secondaire

Indice	F_{calc} (avant correction)	F_{calc} (après correction)	F_{obs}
100	651	477	529
020	623	523	493
011	301	288	262
002	686	507	460
022	778	622	590
222	791	689	682

Tableau 3. Paramètres atomiques et composantes des facteurs d'agitation thermique

Les déviations standard indiquées entre parenthèses 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}
V	0,4099 (1)	0,21240 (8)	0,04553 (7)	0,0319 (4)	0,0428 (6)	0,0458 (6)	0,0023 (3)	-0,0005 (3)	0,0055 (3)
Cl(1)	0,1053 (2)	0,2547 (1)	-0,0345 (1)	0,0415 (7)	0,0656 (9)	0,0658 (8)	0,0142 (5)	-0,0056 (6)	0,0026 (6)
Cl(2)	0,6647 (2)	0,0639 (1)	0,1038 (1)	0,0371 (7)	0,0584 (8)	0,0604 (8)	0,0053 (5)	-0,0067 (5)	0,0045 (6)
Cl(3)	0,5692 (2)	0,2020 (1)	0,4029 (1)	0,0545 (8)	0,0686 (9)	0,0685 (9)	0,0013 (6)	0,0094 (6)	-0,0210 (7)
O	0,4365 (6)	0,3375 (4)	0,1336 (4)	0,062 (2)	0,061 (2)	0,075 (3)	0,001 (2)	-0,004 (2)	-0,003 (2)
N	0,2513 (6)	0,0767 (5)	0,1515 (4)	0,042 (2)	0,062 (2)	0,057 (3)	0,002 (2)	0,001 (2)	0,005 (2)
C(1)	0,1713 (8)	0,0079 (6)	0,2151 (5)	0,042 (3)	0,058 (3)	0,050 (3)	0,005 (2)	-0,003 (2)	0,002 (3)
C(2)	0,0724 (9)	-0,0799 (7)	0,2966 (5)	0,069 (3)	0,073 (4)	0,060 (3)	-0,012 (3)	0,008 (2)	0,017 (3)

Après élimination de trois réflexions dont les valeurs enregistrées sont à l'évidence erronées d'une manière importante par suite d'erreurs de positionnement, l'affinement final basé sur F tient compte de 857 réflexions. On trouve: R non pondéré, en incluant 66 intensités observées nulles: 0,046; R non pondéré, en excluant 66 intensités observées nulles: 0,042; R pondéré, en incluant 66 intensités observées nulles: 0,047; R pondéré, en excluant 66 intensités observées nulles: 0,046.

La définition des rapports R est la même que celle donnée lors de l'étude de $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$. Les intensités observées nulles sont celles pour lesquelles la valeur absolue du facteur de structure observé est inférieure à une fois l'écart standard σ .

Une série de Fourier différence révèle des pics qui pourraient correspondre aux atomes d'hydrogène. Cependant l'affinement de ces positions par moindres carrés n'apporte aucune amélioration du rapport R .

Le Tableau 3 contient les paramètres atomiques et les composantes des facteurs de température. Les différentes distances et angles de liaison sont données dans le Tableau 4. Le Tableau 5 regroupe les valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration. La valeur de $F(000)$ est égale à 2490.*

Tableau 4. Distances intramoléculaires (Å) et angles de liaison (°)

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

V—Cl(1)	2,256 (3)	Cl(1)—V—Cl(2)	152,56 (3)
V—Cl(2)	2,218 (2)	Cl(1)—V—Cl(3)	95,14 (8)
V—Cl(3)	2,184 (2)	Cl(2)—V—Cl(3)	93,33 (7)
V—O	1,552 (2)	Cl(1)—V—O	102,33 (8)
V—N	2,098 (2)	Cl(2)—V—O	101,47 (9)
N—C(1)	1,137 (2)	Cl(3)—V—O	101,48 (7)
C(1)—C(2)	1,445 (3)	Cl(1)—V—N	82,68 (7)
Cl(1)—Cl(3)	3,249 (3)	Cl(2)—V—N	81,73 (7)
Cl(2)—Cl(3)	3,230 (2)	Cl(3)—V—N	163,20 (4)
Cl(1)—O	2,966 (4)	O—V—N	95,24 (9)
Cl(2)—O	2,981 (2)	V—N—C(1)	175,4 (1)
Cl(3)—O	2,921 (3)	N—C(1)—C(2)	179,2 (2)
Cl(1)—N	2,852 (3)		
Cl(2)—N	2,851 (3)		
O—N	2,721 (3)		

Discussion des résultats

La Fig. 1 représente l'empilement des molécules $\text{VOCl}_3(\text{NCCH}_3)$ dans la maille monoclinique. Les résultats obtenus permettent de préciser la géométrie de cette molécule et de donner une intéressante comparaison avec le composé $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$.

Dans la molécule $\text{VOCl}_3(\text{NCCH}_3)$ qui constitue le motif asymétrique, l'atome de vanadium est penta-coordonné dans un environnement pyramidal à base

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30924: 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 5. Valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique

Les déviations standard sont entre parenthèses.

	Axes	Amplitude (Å)	Volume (Å ³)
V	1	0,1746 (7)	0,0328
	2	0,2005 (6)	
	3	0,2240 (7)	
Cl(1)	1	0,1817 (7)	0,0536
	2	0,261 (1)	
	3	0,270 (1)	
Cl(2)	1	0,1804 (5)	0,0470
	2	0,2431 (7)	
	3	0,2561 (6)	
Cl(3)	1	0,2107 (5)	0,063
	2	0,2385 (7)	
	3	0,2994 (5)	
O	1	0,2409 (13)	0,0699
	2	0,2455 (12)	
	3	0,2822 (15)	
N	1	0,2037 (16)	0,0506
	2	0,2328 (20)	
	3	0,2546 (16)	
C(1)	1	0,1950 (18)	0,0461
	2	0,2321 (23)	
	3	0,2432 (23)	
C(2)	1	0,2074 (22)	0,0683
	2	0,2641 (19)	
	3	0,2975 (19)	

Tableau 6. Equation du plan moyen défini par les atomes de chlore et d'azote

$$-0,09987X - 0,077375Y - 0,62556Z + 1,73117 = 0$$

Distances (Å) de l'ensemble des atomes à ce plan

V	-0,389	O	-1,939
Cl(1)	0,091	N	-0,082
Cl(2)	0,080	C(1)	0,002
Cl(3)	-0,074	C(2)	0,106

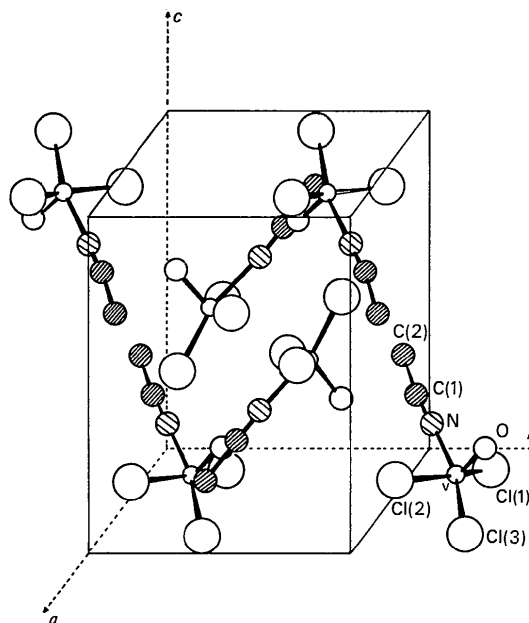


Fig. 1. Assemblage des molécules $\text{VOCl}_3(\text{NCCH}_3)$ dans la maille monoclinique.

carrée. Les atomes de chlore et l'atome d'azote du ligand se répartissent aux quatre coins du plan de base (Fig. 1). L'équation de ce plan ainsi que les distances des différents atomes à ce plan sont portées dans le Tableau 6. L'atome de vanadium est à 0,39 Å au dessus de ce plan. Ce type d'environnement est commun à l'ensemble des oxocomplexes du vanadium(V) (Einstein, Enwall, Morris & Sutton, 1971) et du vanadium(IV) (Bruins & Weaver, 1970; Caughlan, Smith & Watenpaugh, 1966). La courte distance vanadium-oxygène, 1,552 (2) Å, est caractéristique d'une double liaison V=O. Ceci se retrouve d'ailleurs sur le spectre infrarouge puisque la fréquence de vibration élongation $\nu_{V=O}$ du composé apparaît à 994 cm^{-1} alors que pour une simple liaison V-O, cette fréquence est égale à 827 cm^{-1} (Griffith & Wickins, 1966). L'existence de cette double liaison permet d'expliquer la forte déformation de l'environnement du vanadium en considérant, comme pour $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$, la répulsion entre les paires électroniques de valence (Gillespie, 1973): la double liaison, en rapprochant fortement l'atome d'oxygène de l'atome de vanadium ($V=O=1,552$ Å au lieu de $Nb-O=1,68$), accentue les effets répulsifs entre les électrons de valence de l'atome d'oxygène et des atomes de chlore et d'azote. Il en résulte que les angles O-V-Cl et O-V-N ont des valeurs supérieures à celles observées pour O-Nb-Cl et O-Nb-N(1) (Fig. 2). En outre, l'examen des distances V-Cl et V-N révèle un raccourcissement dans le cas du vanadium. Dans ces conditions, la base de la pyramide est nettement plus petite que celle de l'octaèdre de $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$, et l'atome de vanadium se trouve encastré dans la pyramide tétragonale. Ces différentes constatations permettent d'expliquer pourquoi une seule molécule d'acétonitrile se lie au vanadium. En effet, une deuxième molécule d'acétonitrile ne pourrait s'approcher aisément du vanadium, par suite de la forte répulsion qu'exerceraient les électrons de valence des atomes situés aux sommets de la base de la pyramide tétragonale, sur les électrons de valence de l'atome d'azote d'une éventuelle deuxième molécule d'acétonitrile. On pourrait évaluer, à partir des contacts Cl-Cl et Cl-N, la distance minimum d'approche d'une molécule, des atomes de chlore et d'azote situés sur la base de la pyramide: on trouve une distance V-N longue de 2,45 Å environ. Il semble donc normal qu'une telle liaison V-N ne puisse pas s'établir. Toutefois, il faut signaler que le composé que nous avons préparé à partir du benzonitrile possède la formule $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. On pourrait penser que la deuxième molécule se trouve au sein du réseau à l'état séparé, c'est-à-dire liée aux autres molécules par de simples forces de type van der Waals. Cependant, lors de l'étude du mélange VOCl_3 et CH_3CN , en solution dans le tétrachlorure de carbone, Brunette, Heimburger & Leroy (1971) décèlent l'existence des composés 1/1 et 1/2. Des études ultérieures plus approfondies seront donc nécessaires.

Il est intéressant de remarquer que la longueur de liaison V-Cl(3), en *trans* par rapport à l'azote, est plus

courte, 2,184 (2) Å, que les distances V-Cl(1) 2,256 (3) et V-Cl(2) 2,218 (2) Å, en *cis* par rapport à ce même azote. Nous retrouvons là le phénomène observé aussi bien pour $\text{NbCl}_5(\text{NCH}_3)$ que pour $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$. Puisque le phénomène subsiste avec la même ampleur, l'explication avancée resterait encore valable malgré la différence de géométrie de l'environnement du vanadium. Les atomes de chlore sont de faibles donneurs π ; lorsque deux atomes de chlore sont en *trans* l'un par rapport à l'autre, leurs caractères donneurs se compensent au travers d'une orbitale *d* du métal. Par contre, lorsque l'atome de chlore est en *trans* d'un atome d'azote,

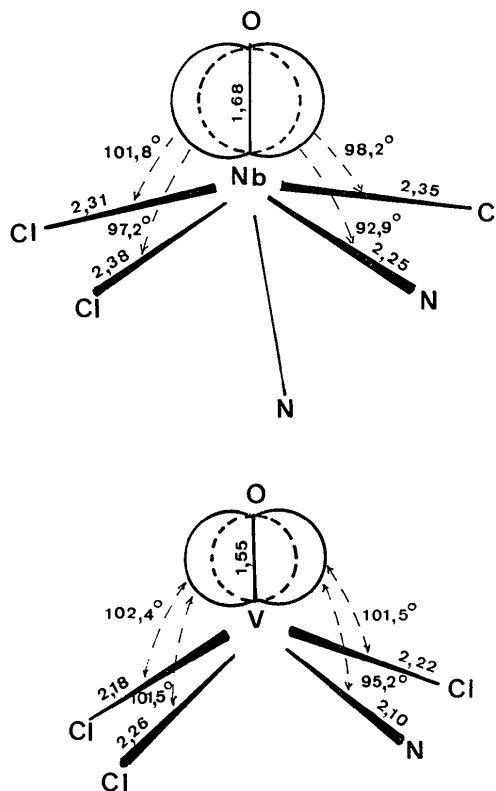


Fig. 2. Comparaison des molécules $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$ et $\text{VOCl}_3(\text{NCCH}_3)$.

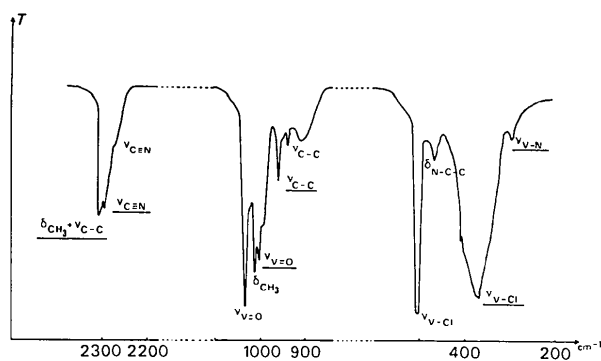


Fig. 3. Spectre infrarouge de $\text{VOCl}_3(\text{NCCH}_3)$. Les attributions soulignées correspondent au composé d'addition.

dépourvu d'effet π , le pouvoir de cet atome de chlore peut s'exercer plus nettement, d'où le raccourcissement de la liaison métal-chlore.

Pour terminer cette étude de $\text{VOCl}_3(\text{NCCH}_3)$ nous en avons enregistré le spectre infrarouge. L'attribution des bandes est proposée dans la Fig. 3. Une exploitation rationnelle du spectre ne peut être réalisée du fait de l'instabilité des cristaux. En effet, ils sont rapidement et partiellement décomposés par l'élévation de température apportée par le faisceau infrarouge, de telle sorte que le spectre enregistré est la superposition de celui du composé d'addition et de ceux de ses composantes à savoir VOCl_3 et CH_3CN .

La bande qui apparaît au voisinage de 2300 cm^{-1} est double: nous retrouvons, comme dans $\text{NbCl}_5(\text{NCCH}_3)$ (Kepert & Nyholm, 1965) une bande à 2295 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ et une bande à 2309 cm^{-1} qui correspond à la combinaison $\delta_{\text{CH}_3} + \nu_{\text{C}-\text{C}}$. La fréquence d'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$ est plus élevée que celle de l'acétonitrile libre. Un tel déplacement, 46 cm^{-1} , est général pour tous les nitriles additionnés à un métal, nous l'avons constaté (Constant, Daran, Lavigne, Jeannin & Jeannin, 1974). Cette élévation de fréquence doit être reliée à la diminution de la longueur $\text{N}\equiv\text{C}$, égale à $1,137(2)\text{ \AA}$, par rapport au ligand libre qui vaut $1,155(3)\text{ \AA}$. Les fréquences d'élongation $\nu_{\text{V}=\text{O}}$ et $\nu_{\text{V}-\text{Cl}}$ sont abaissées par rapport à VOCl_3 (Miller & Cousins, 1957) comme il faut s'y attendre, du fait de l'augmentation du nombre de ligands autour du vanadium. Enfin soulignons que l'atome de vanadium est en position générale; la symétrie de son site est C_1 . Le spectre infrarouge devrait donc présenter trois bandes correspondant aux vibrations d'élongation $\text{V}-\text{Cl}$. En fait, la mauvaise résolution de la bande d'absorption $\nu_{\text{V}-\text{Cl}}$ ne permet pas de préciser si elle est effectivement triple.

En conclusion, le composé d'addition du trichlorure oxyde de vanadium et de l'acétonitrile est un mono-

mère de formule $\text{VOCl}_3(\text{NCCH}_3)$. L'existence d'une seule molécule de ligand liée au vanadium peut s'interpréter en considérant les répulsions des paires électroniques de valence des atomes liés au vanadium.

Références

- BRUINS, D. & WEAVER, D. L. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 130-135.
- BRUNETTE, J. P., HEIMBURGER, R. & LEROY, M. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272**, 2147-2150.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CAUGHLAN, C. N., SMITH, H. M. & WATENPAUGH, K. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 2131-2134.
- CHAVANT, C., CONSTANT, G., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1823-1827.
- CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1828-1832.
- CONSTANT, G., DARAN, J. C., LAVIGNE, G., JEANNIN, S. & JEANNIN, Y. (1974). *Ann. Chim.* **9**, 67-75.
- COZZI, D. & CECCONI, S. (1953). *Ric. Sci.* **23**, 609-621.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- EINSTEIN, F. W. B., ENWALL, E., MORRIS, D. M. & SUTTON, D. (1971). *Inorg. Chem.*, **10**, 678-686.
- FUNK, H., WEISS, W. & ZEISING, M. (1958). *Z. anorg. allgem. Chem.* **296**, 36-45.
- GILLESPIE, R. J. (1973). *Actualité Chim.* **4**, 27-33.
- GRIFFITH, W. P. & WICKINS, T. D. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1087-1090.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
- KEPERT, D. L. & NYHOLM, R. S. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 2871-2877.
- LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 1875-1879.
- MILLER, F. A. & COUSINS, L. R. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 329-331.
- SAVITSKII, A. V. & KUZNETSOV, L. M. (1970). *Zh. Neorg. Khim.* **15**, 3011-3014.