

Structure Cristalline et Moléculaire du Bis-thio(diacétato) Nickelate(II) de Potassium Trihydraté

PAR J. DELAUNAY, C. KAPPENSTEIN ET R. HUGEL

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences, Université de Reims, BP 347, 51062 Reims, France

(Reçu le 26 janvier 1976, accepté le 3 février 1976)

The structure of $K_2[Ni(TDA)_2] \cdot 3H_2O$, where TDA is the thio(diacetato) anion $[S(CH_2CO_2^-)_2]$, has been determined from three-dimensional photographic X-ray data. The unit cell is monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=14.710$, $b=7.965$, $c=24.037$ Å, $\beta=142.75^\circ$ and $Z=4$. The refinement led to a final R value of 0.08 for 1366 independent reflexions. Absorption corrections have been made. The structure of the $[Ni(TDA)_2]^{2-}$ anion is a distorted octahedron around the nickel atom with the sulphur atoms in *cis* positions. Relevant distances and angles are Ni-S 2.40 Å, Ni-O 2.01 Å and S-Ni-S 103° . The potassium ions are each in a different environment. The water molecules are bonded to the potassium ions and through hydrogen bonding to different oxygen atoms.

Introduction

Les constantes de stabilité des complexes, que forment les acides carboxyliques renfermant du soufre, sous forme de thioéther, avec les métaux de transition et en particulier avec le nickel(II), sont élevées (Aplincourt, Noizet & Hugel, 1972; Aplincourt & Hugel, 1974, 1975). Les études structurales qui mettent en évidence la coordination du soufre dans de tels coordinats sont peu nombreuses (Podlahova, Loub & Novak, 1972; Drew, Rice & Timewell, 1975).

L'acide thio(diacétique), dont l'anion sera symbolisé par TDA, donne deux complexes cristallisés avec le nickel: $[Ni(TDA)(OH_2)_3] \cdot H_2O$ et $K_2[Ni(TDA)_2] \cdot 3H_2O$. La structure cristalline et moléculaire du dernier complexe sera décrite dans la suite.

Partie expérimentale

Préparation et analyse

10 ml d'une solution 0,5M en acide thio(diacétique) neutralisés au préalable par de la potasse 1M jusqu'à pH 6 (environ 12 ml sont nécessaires) sont ajoutés à 4 ml d'une solution de $NiCl_2$ 0,5M. Par évaporation lente, à température ordinaire, des prismes bleus se forment au bout de huit jours environ. Ils sont lavés à l'alcool, séchés et analysés. C et H sont déterminés par analyse élémentaire, Ni par électrogravimétrie et K par absorption atomique. Le départ des trois molécules d'eau qui se fait entre 75 et 100°C a été suivi sur une microthermalance Setaram. Analyse pour $Ni(C_4H_4O_4S)_2K_2 \cdot 3H_2O$: calculé: C 19,72, H 2,89, Ni 12,05, K 16,05, H_2O 11,09; trouvé: C 19,85, H 2,89, Ni 12,15, K 16,20, H_2O 11,08.

Maille cristalline

L'étude de la maille est basée sur la méthode photographique de Weissenberg en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre (filtrée par le nickel). Les cristaux sont mono-

cliniques (Tableau 1). Des extinctions systématiques sur la strate $h0l$ pour $h+l \neq 2n$ et sur la strate $0k0$ pour $k \neq 2n$ conduisent au groupe spatial $P2_1/n$. Pour les calculs ultérieurs, nous avons préféré prendre la maille correspondante dans le groupe spatial $P2_1/c$. Les paramètres ont été affinés par extrapolation à $\cos^2 \theta = 0$. La densité est obtenue par flottaison dans le mélange tétrachlorure de carbone et iodure d'éthyle.

Tableau 1. Données cristallographiques

$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a=14,710$ (3) Å	$a=15,207$ (3) Å
$b=7,965$ (3)	$b=7,965$ (3)
$c=24,037$ (5)	$c=14,710$ (3)
$\beta=142,75 \pm 0,10^\circ$	$\beta=106,90 \pm 0,10^\circ$

$$V=1704,7 \text{ \AA}^3, d_{\text{exp}}=1,89, d_{\text{calc}}=1,897 \text{ g cm}^{-3}, Z=4.$$

Un cristal de dimension $0,8 \times 0,3 \times 0,3$ mm est monté sur une fibre de verre à l'aide de collodion suivant l'axe cristallographique b . Les clichés de Weissenberg ont été enregistrés suivant la technique des films superposés dans le domaine hnl , n variant de 0 à 6 et h et l allant de 0 à 18 (θ max = 78°). Les intensités intégrées ont été mesurées à l'aide d'un densitomètre Macbeth à affichage numérique.

Sur 2000 réflexions mesurées, 1366 réflexions indépendantes non nulles ont été retenues, car les moins intenses ont dû être rejetées compte tenu du faible écart par rapport au fond continu, et donc d'une imprécision de leur intensité mesurée. Les réflexions ont été mises à l'échelle strate par strate grâce à l'enregistrement de la strate (hkh).

Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les intensités utilisées pour la synthèse tridimensionnelle, corrigées de Lorentz-polarisation, ont été

mises à l'échelle absolue selon la statistique de Wilson. Les facteurs de diffusion atomique intervenant dans le calcul des facteurs de structure sont ceux donnés par Forsyth & Wells (1959) avec les constantes de Moore (1963). De plus, nous avons fait intervenir pour les atomes Ni, K et S des corrections de dispersion anormale. Les valeurs de $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont celles des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

La synthèse tridimensionnelle de Patterson a donné les positions approximatives de l'atome de nickel, des deux atomes de potassium et des deux atomes de soufre de l'unité asymétrique, tous en position générale.

Un calcul de la fonction densité électronique effectué avec les signes donnés par la contribution majeure de l'atome de nickel, a fait apparaître 23 atomes de l'unité asymétrique (exception faite des atomes d'hydrogène). Une synthèse différence de Fourier nous a permis de localiser sans ambiguïté le dernier atome d'oxygène d'une molécule d'eau. A ce stade, la valeur du facteur R était de 0,23.

Etant donné la forte valeur du coefficient d'absorption linéaire $\mu = 84,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du cuivre, les valeurs des F_o ont été corrigées de l'effet d'absorption. Les valeurs du facteur A^* (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1967) pour un cylindre de rayon 0,015 cm variaient de 7,96 à 4,34. Le facteur R , avant tout affinement, descend alors à la valeur 0,13.

Affinement de la structure

Le programme utilisé est une adaptation du *SFLS-5* de Prewitt (1966) pour Univac 1108. Un affinement

portant sur les positions des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotropes de tous les atomes ainsi que sur les facteurs d'échelle de chaque strate conduit, au bout de quatre cycles, à une valeur de $R = 0,097$ et de $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ de 0,084. La pondération est faite selon le schéma de Hughes (1941).

L'affinement final a porté sur les positions de tous les atomes (à l'exception des hydrogènes) et leurs facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les valeurs de R et R_w sont de 0,080 et 0,064 respectivement après deux cycles. En excluant cinq réflexions pour lesquelles $|F_o - F_c| > 20\sigma(F_o)$, les valeurs de R et R_w sont alors respectivement de 0,079 et 0,058. Les variations des paramètres atomiques au cours du dernier cycle d'affinement sont bien inférieures à σ . Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes et les facteurs de température isotrope équivalents sont donnés dans le Tableau 2.*

Description de la structure et discussion

Nous avons affaire à une structure ionique constituée par l'anion bis-thio(diacétato) nickelate(II), par les cations potassium et par des molécules d'eau.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31662: 7 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 2. *Coordonnées atomiques fractionnaires ($\times 10^4$), facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) et facteur de température isotrope équivalent (\AA^2)*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Ni	5926 (3)	565 (4)	1919 (2)	44 (3)	49 (6)	16 (1)	-2 (4)	17 (2)	3 (3)	1,6
S(1)	7951 (4)	1334 (6)	3517 (3)	77 (5)	49 (10)	25 (2)	-2 (7)	35 (3)	-5 (4)	1,9
S(2)	4081 (4)	-529 (7)	1648 (2)	68 (5)	88 (10)	22 (2)	-7 (7)	30 (3)	-2 (4)	2,2
O(11)	7041 (11)	-1654 (14)	2411 (6)	53 (14)	45 (26)	17 (5)	-34 (16)	17 (7)	-11 (10)	1,9
O(12)	7228 (11)	1600 (15)	1963 (7)	79 (15)	105 (27)	31 (6)	-31 (18)	45 (9)	-24 (11)	2,2
O(13)	9100 (13)	-3048 (17)	3496 (8)	102 (19)	73 (31)	42 (7)	43 (20)	44 (10)	16 (12)	3,5
O(14)	9218 (14)	3050 (17)	2675 (9)	148 (21)	127 (35)	78 (9)	-44 (21)	96 (13)	-19 (14)	4,1
O(21)	4744 (10)	2709 (15)	1374 (6)	25 (12)	103 (28)	24 (5)	-17 (17)	11 (7)	-1 (11)	2,6
O(22)	4506 (10)	-165 (15)	636 (6)	36 (12)	165 (34)	18 (5)	-35 (17)	17 (7)	-19 (10)	2,5
O(23)	2514 (13)	3902 (16)	471 (8)	130 (20)	117 (32)	56 (8)	101 (21)	61 (11)	58 (13)	4,5
O(24)	2447 (12)	-1575 (17)	-628 (7)	124 (18)	149 (31)	23 (5)	-18 (21)	45 (9)	-13 (11)	3,3
O(1)	5741 (13)	5551 (17)	1216 (7)	152 (19)	94 (25)	38 (6)	28 (22)	60 (10)	9 (13)	3,6
O(2)	7609 (12)	-1112 (16)	1422 (7)	103 (17)	154 (34)	34 (6)	7 (20)	48 (9)	-1 (12)	3,3
O(3)	7782 (16)	-4906 (17)	811 (9)	323 (33)	121 (41)	80 (10)	-101 (27)	138 (17)	-60 (15)	6,1
C(11)	9034 (17)	-591 (25)	3956 (11)	66 (22)	45 (36)	31 (9)	-23 (26)	24 (12)	-31 (18)	2,8
C(12)	8324 (17)	-1859 (23)	3214 (10)	52 (20)	-30 (42)	22 (8)	39 (23)	26 (12)	17 (14)	0,9
C(13)	8814 (18)	2771 (22)	3438 (10)	145 (28)	44 (42)	21 (8)	-110 (28)	49 (13)	-38 (15)	2,5
C(14)	8413 (19)	2449 (25)	2661 (11)	47 (21)	114 (45)	29 (9)	14 (28)	21 (13)	23 (18)	2,9
C(21)	3062 (19)	1463 (23)	1239 (12)	135 (30)	-7 (38)	65 (11)	12 (30)	79 (17)	-4 (19)	2,9
C(22)	3504 (21)	2812 (26)	1001 (11)	126 (29)	117 (47)	24 (8)	42 (33)	50 (14)	39 (18)	2,7
C(23)	2996 (18)	-1667 (25)	586 (10)	83 (24)	131 (47)	21 (7)	-62 (29)	35 (12)	-42 (16)	2,5
C(24)	3358 (18)	-1021 (21)	171 (9)	130 (25)	53 (44)	22 (7)	63 (27)	54 (12)	30 (14)	1,9
K(1)	9481 (4)	-3741 (5)	2540 (2)	92 (5)	83 (9)	29 (2)	-12 (6)	38 (3)	-5 (3)	2,7
K(2)	5081 (5)	2686 (6)	191 (2)	125 (6)	112 (11)	33 (2)	-2 (7)	48 (3)	5 (4)	3,4

Coordination de l'atome de nickel

Dans l'anion $[\text{Ni}(\text{TDA})_2]^{2-}$ (Fig. 1), la coordination autour du nickel est octaédrique. La symétrie de l'anion est voisine de C_2 , l'axe passant par l'atome métallique et par le centre de la ligne qui joint les deux atomes de soufre. Le caractère tridenté du coordinat thio(diacétate), suggéré par Aplincourt *et al.* (1972) et récemment démontré dans le cas d'un complexe du zinc $[\text{Zn}(\text{TDA})(\text{OH}_2)_3]$ par Drew *et al.* (1975) est donc confirmé. La disposition *cis* trouvée ici est originale et inattendue. Elle se traduit (Tableau 3) par une forte distorsion de l'octaèdre, en effet la valeur de l'angle $\text{S}(1)-\text{Ni}-\text{S}(2)$ est élevée: $102,8^\circ$. Les doublets libres des deux atomes de soufre pourraient jouer ce rôle répulsif. Le même angle n'est que de 87° dans le complexe du nickel avec l'acide éthylène dithio(diacétique) décrit par Podlahova *et al.* (1972), mais dans ce cas les deux atomes de soufre ne sont plus indépendants mais liés entre eux par la chaîne hydrocarbonée.

La distance Ni-S a une valeur moyenne de 2,40 Å environ. Cette valeur confirme la forte coordination du soufre au nickel dans ce complexe. La valeur de la constante de stabilité trouvée par Aplincourt *et al.* (1972) était $\log \beta_2 = 7,0$ alors que Podlahova *et al.* (1972), dans leur complexe, avaient trouvé une valeur de la distance Ni-S légèrement supérieure (2,44 Å) à laquelle correspond une constante de stabilité β_1 effectivement plus faible soit $\log \beta_1 = 4,5$ (Podlaha & Podlahova, 1970).

La forte distorsion de l'octaèdre et la forte liaison Ni-S permettent encore de comprendre l'apparition dans le spectre d'une transition pourtant 'doublement interdite' ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ à 12500 cm^{-1} , que nous avons observée dans le spectre de réflexion du solide.

Les deux cycles que forme chaque coordinat font entre eux un angle proche de 90° (Tableau 3): 104° en moyenne pour l'angle C-S-C et 89° environ pour

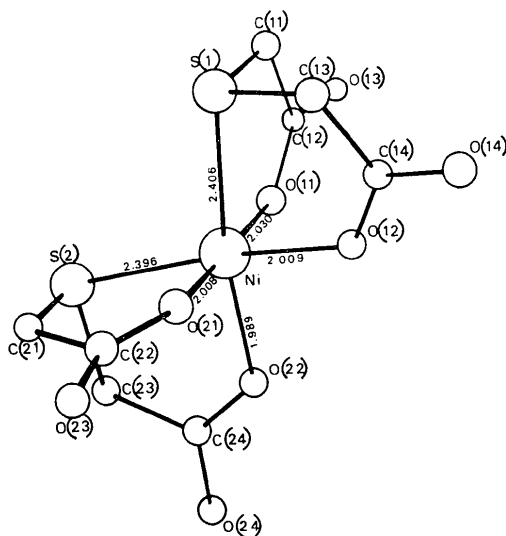


Fig. 1. Structure de l'anion $[\text{Ni}(\text{TDA})_2]^{2-}$ projetée suivant l'axe b .

Tableau 3. Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) dans l'anion $[\text{Ni}(\text{TDA})_2]^{2-}$

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Ni—S(1)	2,406 (5)	Ni—S(2)	2,396 (5)
Ni—O(11)	2,031 (5)	Ni—O(21)	2,008 (11)
Ni—O(12)	2,009 (15)	Ni—O(22)	1,989 (16)
S(1)—C(11)	1,824 (17)	S(2)—C(21)	1,840 (20)
C(11)—C(12)	1,526 (32)	C(21)—C(22)	1,581 (45)
C(12)—O(11)	1,231 (11)	C(22)—O(21)	1,238 (25)
C(12)—O(13)	1,195 (24)	C(22)—O(23)	1,243 (22)
S(1)—C(13)	1,828 (26)	S(2)—C(23)	1,845 (25)
C(13)—C(14)	1,467 (44)	C(23)—C(24)	1,544 (47)
C(14)—O(12)	1,286 (16)	C(24)—O(22)	1,250 (20)
C(14)—O(14)	1,252 (31)	C(24)—O(24)	1,259 (32)
S(1)—Ni—S(2)	102,77 (0,24)		
O(12)—Ni—O(22)	88,98 (0,67)		
O(11)—Ni—O(12)	91,84 (0,43)		
O(21)—Ni—O(22)	86,69 (0,69)		
O(11)—Ni—O(21)	177,33 (0,47)		
S(1)—Ni—O(22)	170,92 (0,52)		
S(2)—Ni—O(12)	171,96 (0,46)		
C(11)—S(1)—C(13)	103,2 (1,1)		
C(21)—S(2)—C(23)	104,2 (1,4)		
O(11)—C(12)—O(13)	125,1 (1,5)		
O(12)—C(14)—O(14)	120,5 (1,5)		
O(21)—C(22)—O(23)	129,7 (1,8)		
O(22)—C(24)—O(24)	126,4 (1,8)		

l'angle O-Ni-O. Dans le complexe décrit par Drew *et al.* (1975) ces angles font respectivement 102 et 94° .

Les cycles situés approximativement dans le plan S(1)-Ni-S(2) (Fig. 1) sont beaucoup moins déformés que les deux autres. Les plans moyens formés par les atomes des groupements acétate ont été calculés (Tableau 4), ainsi que les distances des autres atomes par rapport à ces plans. L'atome de nickel est très proche des plans C(14)C(13)O(12)O(14) et C(24)C(23)O(22)O(24) alors qu'il est plus loin des plans C(12)C(11)O(11)O(13) et C(22)C(21)O(21)O(23). Les atomes de potassium et les molécules d'eau favorisent cette distorsion des cycles (voir ci-dessous).

Tableau 4. Déviations moyennes (Å) des atomes de nickel et de soufre par rapport aux plans moyens des groupements acétate (et déviation moyenne des atomes de ces groupements)

Ni 0,058, S(1) 0,540	[O(12) -0,003, C(14) 0,009, C(13) -0,002, O(14) -0,003]
Ni 0,024, S(2) -0,390	[O(22) 0,010, C(24) -0,028, C(23) 0,007, O(24) 0,009]
Ni -0,382, S(1) -0,210	[O(11) 0,005, C(12) -0,013, C(11) 0,003, O(13) 0,004]
Ni -0,544, S(2) -0,637	[O(21) 0,007, C(22) -0,018, C(21) 0,004, O(23) 0,006]

Les distances Ni-O de 2,01 Å en moyenne sont en accord avec celles rencontrées dans d'autres composés.

Rôle des molécules d'eau: cohésion cristalline

Les trois molécules d'eau O(1), O(2) et O(3) occupent des positions générales dans la maille (Tableau 2 et

Tableau 5. Environnement des molécules d'eau et des ions potassium

(a) Environnement des molécules d'eau O(1), O(2) et O(3). Distances en Å et angles principaux en degrés.

O(2)—K(1)	2,72	O(3)—K(1)	2,80	O(1)····O(21)	2,88
O(2)—K(2 ^{II})	2,80	O(3)—K(2 ^{II})	3,24	O(1)····O(11 ^I)	2,85
O(2)····O(12)	2,80	O(3)····O(23 ^{II})	2,86	O(11 ^I)····O(1)····O(21)	119
O(2)····O(24 ^{II})	2,82	O(3)····O(24 ^{IV})	2,81	O(1)—K(2)	2,90
K(1)—O(2)—K(2 ^{II})	103	K(1)—O(3)—K(2 ^{II})	91	O(1)—K(2 ^{II})	2,89
O(12)····O(2)····O(24 ^{II})	80	O(23 ^{II})····O(3)····O(24 ^{IV})	102	K(2)—O(1)—K(2 ^{II})	81

Tableau 5 (suite)

(b) Environnement des ions potassium

K(1)—O(14 ^V)	2,64	K(2)—O(12)	2,73
K(1)—O(2)	2,72	K(2)—O(2 ^{II})	2,80
K(1)—O(14 ^{VI})	2,75	K(2)—O(1 ^{III})	2,89
K(1)—O(3)	2,80	K(2)—O(1)	2,90
K(1)—O(24 ^V)	2,81	K(2)—O(22)	2,91
K(1)—O(13)	2,82	K(2)—O(24 ^{II})	3,00
K(1)—O(2 ^{III})	3,33	K(2)—O(22 ^{II})	3,20
		K(2)—O(3 ^{II})	3,24
		K(2)—O(21)	3,25

Les chiffres romains indiquent les transformations de coordonnées faites à partir de x , y et z des atomes de référence (Tableau 2):

i	x ,	$1+y$,	z	v	x ,	$-1+y$,	z
ii	$1-x$,	\bar{y} ,	\bar{z}	vi	$1+x$,	$-\frac{1}{2}-y$,	$\frac{1}{2}+z$
iii	$1-x$,	$1-y$,	\bar{z}	vii	$2-x$,	$-\frac{1}{2}+y$,	$\frac{1}{2}-z$
iv	$1-x$,	$-1-y$,	\bar{z}				

Fig. 2). Elles se situent principalement au voisinage des ions potassium et se trouvent dans une sorte de canal formé entre deux unités asymétriques énantiomorphes $[\text{Ni}(\text{TDA})_2]^{2-}$.

Les molécules d'eau O(2) et O(3) présentent la particularité suivante: chacune est reliée à deux ions potassium et à deux atomes d'oxygène suivant un environnement tétraédrique distordu. Cette disposition a, entre autre, déjà été rencontrée par Hendricks (1935) et Herpin (1958). De plus, chaque tétraèdre possède en commun les deux potassium K(1) et K(2) (Fig. 3) et

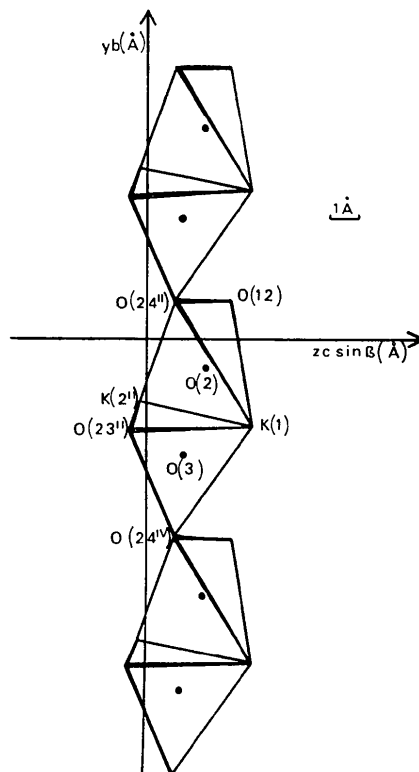
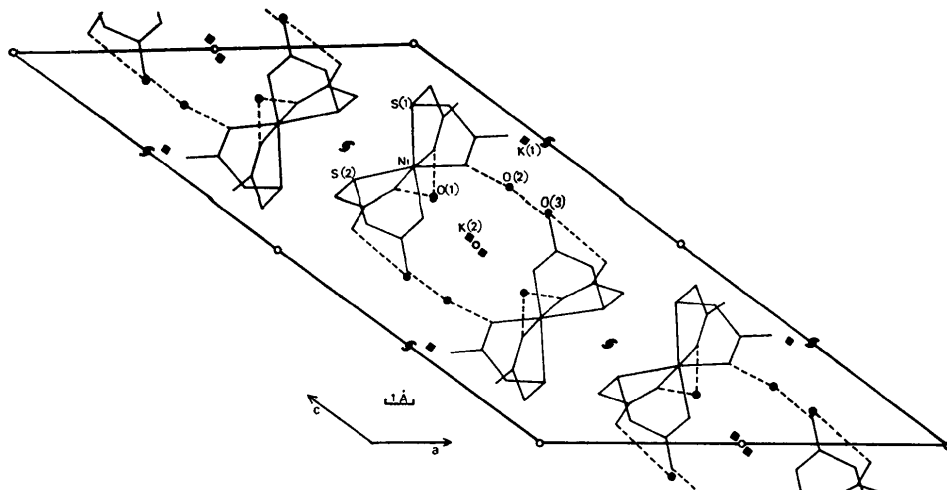


Fig. 3. Entourage des molécules d'eau O(2) et O(3). Représentation de trois unités de la chaîne infinie, projetée sur le plan (100).

Fig. 2. Contenu de la maille cristalline projetée suivant l'axe b ; (··· liaison hydrogène).

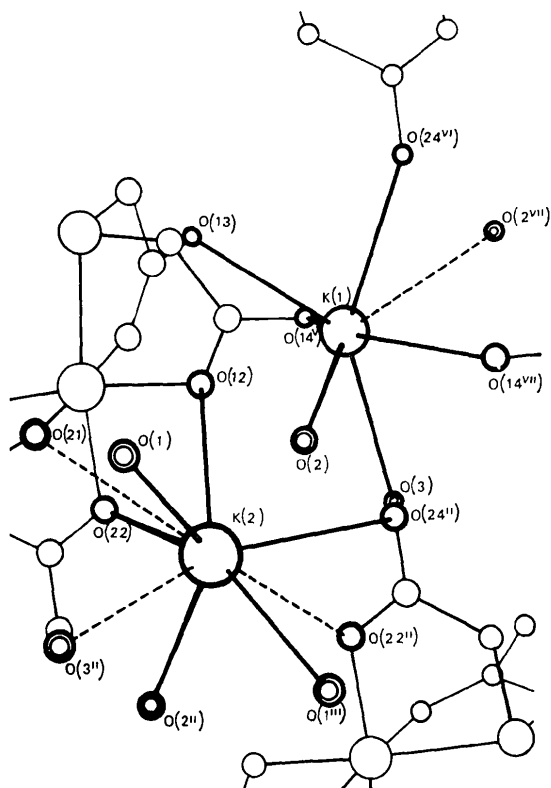


Fig. 4. Entourage des ions potassium (en pointillé: les distances supérieures à 3,2 Å).

les molécules d'eau forment une chaîne ininterrompue qui assure la cohésion cristalline entre les anions $[\text{Ni}(\text{TDA})_2]^{2-}$. Les distances K-O sont de 2,7 à 3,2 Å [Tableau 5(a)] et sont comparables à celles rencontrées par Hendricks (1935) et Herpin (1958). Les distances $\text{O}(\text{H}) \cdots \text{O}$ de 2,80 à 2,86 Å indiquent l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène de l'anion complexe. Les liaisons hydrogène sont partiellement responsables de la déformation des cycles de chelation.

La molécule d'eau O(1) a un comportement différent de celui des deux autres. Elle est liée, par liaisons hydrogène faibles, à deux atomes d'oxygène liés au nickel; de plus, les deux atomes de potassium K(2) et K(2^{III}) sont assez proches (2,9 Å environ).

Entourage des ions potassium

Les deux ions ne jouent pas le même rôle (Fig. 4). Les ions K(1) sont entourés de six atomes d'oxygène à des distances inférieures à 2,82 Å [Tableau 5(b)]. Ces atomes forment un antiprisme trigonal déformé. Un septième atome d'oxygène [O(2)] se trouve à 3,33 Å.

Les atomes concernés sont ceux de molécules d'eau et d'oxygène non liés au nickel. Les ions K(2) sont entourés de neuf atomes d'oxygène dont six sont à des distances inférieures à 3,0 Å. Dans les deux cas, les polyèdres de coordination sont très irréguliers, ce qui est fréquent si on examine la littérature (Herpin, 1958; Freeman, Smith & Taylor, 1961; Cotton, Morehouse & Wood, 1964; Akhtar & Smith, 1975; Haas, 1964).

Un des points remarquables de cette structure est l'influence des ions potassium sur l'orientation des atomes d'oxygène des coordinats fixés sur le nickel; ceux-ci sont tous attirés du même côté (Fig. 2) et on peut se demander si la configuration *cis* de l'anion complexe n'est pas simplement due à cet effet des ions potassium.

Nous tenons à remercier très vivement Monsieur Jean Fischer (laboratoire de cristallographie, Université Louis Pasteur, Strasbourg) pour l'aide précieuse qu'il nous a fournie en nous conseillant et en nous permettant d'utiliser ses programmes de calculs.

Références

- AKHTAR, M. N. & SMITH, A. J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1361-1366.
- APLINCOURT, M. & HUGEL, R. (1974). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, 345-352.
- APLINCOURT, M. & HUGEL, R. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 138-140.
- APLINCOURT, M., NOIZET, D. & HUGEL, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 26-33.
- COTTON, F. A., MOREHOUSE, S. M. & WOOD, J. S. (1964). *Inorg. Chem.* 3, 1603-1608.
- DREW, M. G. B., RICE, D. A. & TIMEWELL, C. W. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 144-148.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* 12, 412-415.
- FREEMAN, H. C., SMITH, J. E. & TAYLOR, J. C. (1961). *Acta Cryst.* 14, 407-418.
- HAAS, D. J. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1511-1516.
- HENDRICKS, S. B. (1935). *Z. Kristallogr.* A91, 48-52.
- HERPIN, P. (1958). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 81, 245-256.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1737-1752.
- International Tables for X-ray Crystallography*. (1962). Vol. III, p. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II, p. 295. Birmingham: Kynoch Press.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1169-1175.
- PODLAHA, J. & PODLAHOVA, J. (1970). *Inorg. Chim. Acta*, 4, 521-525, 549-553.
- PODLAHOVA, J., LOUB, J. & NOVAK, C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1923-1926.
- PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Crystallographic Least-squares Program*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.