

Structure Cristalline et Moléculaire du Complexe Tétranucléaire $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_6$

PAR ANDRÉ PERRIN

*Laboratoire Associé au CNRS n° 254, Laboratoire de Chimie Minérale B, Université de Rennes,
avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France*

ET J. Y. LE MAROUILLE

*Laboratoire Associé au CNRS n° 254, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes,
avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France*

(Reçu le 3 janvier 1977, accepté le 3 février 1977)

$M_2U_4O_{11}X_4 \cdot 7H_2O$ (with $M = K, Rb$; $X = Cl, Br$ and $M = NH_4$; $X = Cl$) crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with, for the potassium chloro complex: $a = 12.15$ (2), $b = 12.33$ (1), $c = 8.026$ (9) Å; $\alpha = 110.50$ (11), $\beta = 96.30$ (13), $\gamma = 138.71$ (6)°; $V = 592.5$ Å³; $D_m = 4.10$, $D_c = 4.13$ g cm⁻³ for $Z = 1$. The structure was solved by a heavy-atom method from Nonius CAD-4 diffractometer data with Patterson and Fourier syntheses and full-matrix least-squares refinement; the final R value is 0.046. The structure is built up from discrete tetranuclear $[(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4]^{2-}$ ions held together by K^+ ions and hydrogen bonds: the structure formulation is then: $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4 \cdot 2H_2O$; the four almost parallel uranyl groups are linked through double oxo bridges or mixed oxo-chloro or oxo-hydroxo bridges. The small deviation from linearity of the uranyl groups is significant here and is discussed.

L'étude des systèmes $M_2UO_2X_4-UO_3-H_2O$ ($M =$ alcalin) a permis l'obtention (Perrin, 1976a) de deux nouvelles séries de complexes polynucléaires de l'uranyle: les complexes $M_2U_2O_5Cl_4 \cdot 2H_2O$ ($M = Rb, Cs$) obtenus pour le rapport $UO_3/M_2UO_2Cl_4 = 1$ se sont avérés tétranucléaires (Perrin, 1977); pour le rapport $UO_3/M_2UO_2X_4 = 3$, on obtient les complexes isotopes $M_2U_4O_{11}X_4 \cdot 7H_2O$ ($M = K, Rb$; $X = Cl, Br$; $M = NH_4$; $X = Cl$): nous décrivons ici la structure cristalline et moléculaire de l'un des termes de cette série, le chloro complexe de potassium.

Partie expérimentale

Les complexes $M_2U_4O_{11}X_4 \cdot 7H_2O$ sont préparés par réaction à l'état solide (Perrin, 1976a). Des cristaux du chloro complexe de potassium ont cependant été isolés à partir d'une solution aqueuse (20 cc) contenant environ 10 g de chlorure d'uranyle et 5 g d'un mélange ($KCl + UO_3$) dans la proportion 1/1: elle laisse d'abord déposer, par évaporation lente, vers 25°C, des cristaux bien formés du complexe $K_2U_4O_{11}Cl_4 \cdot 7H_2O$; ces derniers sont séparés par filtration avant cristallisation complète; un lavage à l'alcool isopropylique ou à l'éther permet d'éliminer le chlorure d'uranyle qui aurait éventuellement cristallisé. Nous obtenons ainsi 6 à 8 g du complexe pur, comme le montrent le diagramme de rayons X et l'analyse: $Cl/U = 1,01$; $K/U = 0,47$; $H(\%) = 0,97^*$ (calculé 0,95); $H_2O/mole = 6,8$. Ce dosage

* Soit $H_2O/mole = 7,15$ (valeur moyenne de huit dosages par microanalyse).

pondéral de l'eau dégagée par traitement thermique jusqu'à 400°C donne un résultat légèrement inférieur à la valeur théorique (= 7) par suite d'une hydrolyse partielle lors du chauffage.

En fin de cristallisation de la solution, se dépose du monomère $K_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O$, difficile à éliminer.

Des essais de préparation à partir de solutions de chlorure d'uranyle dans lesquelles on ajoute KCl et UO_3 , en proportions stoechiométriques (1/2), conduisent à la cristallisation simultanée d'hydroxochlorure d'uranyle que l'on ne peut pas séparer.

Les cristaux obtenus sont jaune-vert fluorescents, ils se présentent sous forme de parallélépipèdes allongés transparents, atteignant 1 mm. A la longueur d'onde $\lambda(Mo K\alpha) = 0,7107$ Å, le coefficient d'absorption linéaire de $K_2U_4O_{11}Cl_4 \cdot 7H_2O$ est $\mu_l = 350,48$ cm⁻¹, la valeur du coefficient massique $\mu(U)$ est donnée par Roof (1959), les autres valeurs proviennent de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

3200 réflexions de la demi-sphère réciproque ont été enregistrées, jusqu'à une valeur $\theta \leq 40^\circ$, à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, à partir d'un monocristal de dimensions $105 \times 84 \times 77$ μm .

Après corrections de Lorentz-polarisation, 2940 réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 2$ (Le Marouille, 1972) ont été conservées; les corrections d'absorption ont été négligées.

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd; la fonction de Patterson fait apparaître quatre

pics attribués aux vecteurs interatomiques U–U mettant en évidence un arrangement centrosymétrique de ces derniers.

Dans l'hypothèse du groupe spatial $P\bar{1}$, une série de Fourier différence tridimensionnelle a permis de déterminer la position de tous les autres atomes et l'affinement par moindres carrés et matrice totale (Prewitt, 1966) des positions de ces 14 atomes et de leur facteur d'agitation thermique isotrope converge rapidement vers un facteur R égal à 0,07.

L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope et de l'extinction secondaire conduit à un facteur R final de 0,046, avec un facteur R pondéré de 0,052, le facteur de pondération étant calculé à partir de la statistique de comptage (Grant & Killeen, 1969). Les variations des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique sont alors inférieures à 0,1 σ , tandis qu'une dernière série de Fourier différence tridimensionnelle ne présente plus de pics supérieurs à 1 e \AA^{-3} , sauf au voisinage immédiat des atomes d'uranium où l'on atteint des valeurs de ± 2 e \AA^{-3} . L'affinement de la structure dans le groupe spatial $P\bar{1}$ ne conduit pas à un résultat significativement différent.

Tableau 1. Position des atomes en fraction de maille ($\times 10^4$) et facteurs B équivalents pour le complexe $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_6$

	x	y	z	B_{eq}
U(1)	-6 18,6 (6)	2007,4 (7)	-1231,2 (7)	1,153
U(2)	1781,8 (6)	1156,7 (7)	-789,3 (7)	1,032
O(101)	-2800 (14)	-586 (15)	-3952 (15)	1,868
O(102)	1486 (15)	4598 (14)	1506 (14)	2,039
O(201)	-296 (14)	-1234 (14)	-3703 (13)	1,734
O(202)	3985 (14)	3617 (14)	2086 (14)	1,792
O(h)	1813 (13)	2856 (14)	-1626 (14)	1,441
O(p)	-98 (13)	943 (14)	-118 (15)	1,465
Cl(p)	-2976 (6)	102 (6)	396 (6)	2,046
Cl(t)	699 (6)	4252 (6)	-2719 (6)	2,192
O(W1)	-2655 (15)	1994 (17)	-1693 (18)	2,351
O(W2)	4295 (14)	2851 (15)	-1567 (15)	1,958
O(W3)	6695 (17)	2039 (20)	3994 (18)	3,450
K	6756 (5)	4567 (5)	4773 (5)	2,699

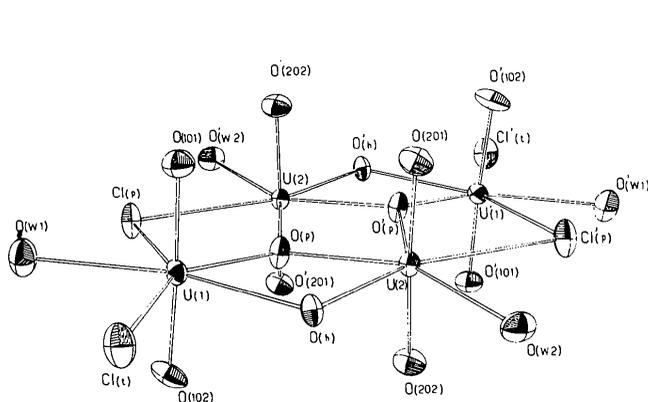


Fig. 1. Motif anionique tétranucléaire $[(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4]^{2-}$ dans la structure de $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_6$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs B équivalents donnés par la formule: $B_{\text{eq}} = \frac{4}{3}[\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2(\beta_{12}ab \cos \gamma + \beta_{13}ac \cos \beta + \beta_{23}bc \cos \alpha)]$ sont rassemblés dans le Tableau 1.*

Description de la structure

La structure du chlorure de tétrauranyle et de potassium consiste en motifs discrets $[(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4]^{2-}$ reliés par des liaisons hydrogène et entre lesquels s'intercalent les ions K^+ et les molécules d'eau de cristallisation.

Motif discret tétranucléaire

Le motif tétranucléaire (Figs. 1 et 2) présente un centre d'inversion; il est constitué de quatre groupements uranyles reliés, dans leur plan équatorial, par des doubles ponts oxygène et par des doubles ponts mixtes oxygène-chlore et oxygène-hydroxyle: les atomes U(1) et U(2) forment, avec les oxygènes O(101) et O(102) d'une part, O(201) et O(202) d'autre part, deux groupements uranyles presque linéaires. Pour chacun de ces groupements, les deux distances U–O sont égales à leur moyenne 1,770 et 1,790 \AA respectivement (Tableau 2), au seuil de probabilité de 5%.

Les distances entre atomes non liés et les distances et angles des ponts sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4 respectivement.

Chaque uranyle est pentacoordiné, le premier par trois oxygènes et deux chlores, le second par quatre oxygènes et un chlore: les ligandes sont situés approximativement dans le plan équatorial des uranyles. La

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32498; 11 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.

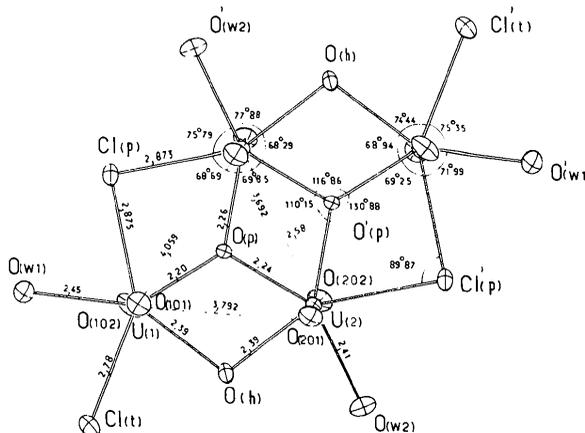


Fig. 2. Projection dans le plan moyen moléculaire.

Tableau 2. *Environnement des atomes d'uranium dans*
 $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4 \cdot 2H_2O$

Distances (Å)		Angles (°)	
U(1)—O(101)	1,767 (6)	O(101)—U(1)—O(102)	176,97 (72)
U(1)—O(102)	1,774 (7)	O(p)—U(1)—O(h)	68,94 (54)
U(1)—O(p)	2,205 (2)	O(h)—U(1)—Cl(t)	74,44 (35)
U(1)—O(h)	2,390 (17)	Cl(t)—U(1)—O(W1)	75,53 (40)
U(1)—Cl(t)	2,777 (6)	O(W1)—U(1)—Cl(p)	71,99 (38)
U(1)—O(W1)	2,450 (24)	Cl(p)—U(1)—O(p)	69,25 (35)
U(1)—Cl(p)	2,875 (5)	O(201)—U(2)—O(202)	175,64 (68)
U(2)—O(201)	1,795 (6)	O(p)—U(2)—O(h)	68,29 (53)
U(2)—O(202)	1,786 (6)	O(h)—U(2)—O(W2)	77,83 (52)
U(2)—O(p)	2,246 (19)	O(W2)—U(2)—Cl'(p)	75,79 (35)
U(2)—O(h)	2,391 (20)	Cl'(p)—U(2)—O'(p)	68,69 (34)
U(2)—O(W2)	2,411 (14)	O'(p)—U(2)—O(p)	69,85 (55)
U(2)—Cl'(p)	2,873 (9)		
U(2)—O'(p)	2,258 (14)		

Tableau 3. *Distances entre atomes non liés*

U(1)—U(2)	3,792 (1)	O(W1)—Cl(p)	3,148 (22)
U(1)—U'(2)	4,059 (1)	Cl(p)—O(p)	2,939 (19)
U(2)—U'(2)	3,692	O(h)—O(W2)	3,017 (30)
O(p)—O(h)	2,605 (18)	O(W2)—Cl'(p)	3,266 (20)
O(h)—Cl(t)	3,141 (23)	O'(p)—O(p)	2,578
Cl(t)—O(W1)	3,212 (16)		

Tableau 4. *Distances et angles des ponts*

Distances (Å)		Angles (°)	
Cl(p)—U(1)	2,875 (5)	U(1)—Cl(p)—U(2)	89,87 (21)
Cl(p)—U(2)	2,873 (9)	U(1)—O(h)—U(2)	104,94 (58)
O(h)—U(1)	2,390 (17)	U(1)—O(p)—U(2)	116,86 (75)
O(h)—U(2)	2,391 (20)	U(1)—O(p)—U'(2)	130,88 (40)
O(p)—U(1)	2,205 (21)	O(2)—O(p)—U'(2)	110,15 (78)
O(p)—U(2)	2,246 (19)		
O(p)—U'(2)	2,258 (14)		

Tableau 5. *Equations des plans moyens et distances par rapport à ces plans*

Equation	Plan moyen du pentagone (1)		Plan moyen du pentagone (2)		Plan moyen moléculaire	
	définissant le plan: déviations (Å)	hors du plan: distance (Å)	définissant le plan: déviations (Å)	hors du plan: distance (Å)	définissant le plan: déviations (Å)	hors du plan: distance (Å)
	$0,002x - 0,350y - 0,937z = -0,116$		$-0,041x - 0,264y - 0,964z = 0,050$		$-0,013x - 0,320y - 0,947z = 0$	
U(1)	0,0021 (5)			0,1619 (4)	0,0008 (5)	
U(2)		0,0865 (5)	0,0004 (4)		-0,0016 (5)	
O(101)		1,768 (9)		1,913 (9)		1,764 (9)
O(102)		-1,769 (9)		-1,592 (9)		-1,766 (9)
O(201)		1,867 (9)		1,794 (8)		1,786 (9)
O(202)		-1,689 (9)		-1,784 (9)		-1,782 (9)
O(h)	-0,086 (9)		0,063 (9)		-0,091 (9)	
O(p)	-0,111 (10)		-0,161 (9)		-0,186 (10)	
O'(p)		0,342 (10)	0,060 (9)		0,186 (10)	
Cl(p)	-0,072 (4)			-0,092 (4)	-0,136 (4)	
Cl'(p)		0,303 (4)	-0,008 (4)		0,136 (4)	
Cl(t)	-0,077 (4)			0,348 (4)	0,014 (4)	
O(W1)	0,174 (11)			0,466 (11)	0,220 (11)	
O(W2)		-0,099 (10)	-0,085 (9)		-0,153 (10)	

planéité du tétramère n'est pas rigoureuse, comme le montre le Tableau 5, qui donne également les équations des plans moyens des deux pentagones centrés sur U(1) et U(2): leur angle est de $5,77^\circ$, et ils forment avec le plan moyen de l'ensemble de l'anion des angles de $2,02$ et $3,75^\circ$ respectivement.

Liaisons intermoléculaires et empilement dans la structure

Les motifs discrets $[(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4]^{2-}$ sont reliés par des ions potassium d'une part, par des liaisons hydrogène d'autre part. Les plus courtes distances U—U intermoléculaires sont: $U(1)—U'(2) = 5,51$, $U(1)—U'(1) = 5,75$ et $U(2)—U'(2) = 5,53$ Å.

1. *Environnement du potassium.* La Fig. 3 représente l'environnement sept-prismatique du potassium. Les atomes Cl'(p), O'(101) et O(202) appartiennent au même groupement tétramère, tandis que les atomes O'(102) et O(201) appartiennent à un second motif translaté selon [111] par rapport au premier. L'atome Cl(t) appartient, pour sa part, à un troisième groupement obtenu par translation [110]; les deux proches voisins suivants sont les atomes O'(p) et O'(202) situés respectivement à 3,36 et 3,44 Å.

Chaque potassium relie donc trois groupements moléculaires et chaque groupement moléculaire est entouré de six ions K^+ .

2. *Les liaisons hydrogène.* L'hydroxyle — dont l'oxygène est O(h) — dirige son hydrogène vers l'oxygène O(201) d'un uranyle obtenu par translation [001] du motif tétramère; la distance $O \cdots O = 3,02$ Å indique une liaison hydrogène moyennement forte (Nakamoto, Margoshes & Rundle, 1955). Cet hydroxyle reçoit un hydrogène lié à O'(W2): la distance $O \cdots O$ de 2,68 Å indique une liaison forte.

La molécule d'eau, O(W1), coordonnée à l'uranium U(1), dirige ses hydrogènes vers l'oxygène O(W3) de la molécule d'eau de cristallisation ($O \cdots O = 2,67 \text{ \AA}$) d'une part, vers un Cl(t) d'autre part: la distance observée de $3,12 \text{ \AA}$ indique, à notre avis, une liaison hydrogène relativement forte. Les valeurs observées dans la structure de $[UO_2(OH)_2UO_2]Cl_2 \cdot (H_2O)_4$ étaient comprises (Aberg, 1969) entre $3,14$ et $3,39 \text{ \AA}$; la limite supérieure d'une liaison $O-H \cdots Cl$ est, selon Pimentel & MacClellan (1960), de $3,25 \text{ \AA}$.

La molécule d'eau O(W2), coordonnée à l'uranium U(2), dirige ses hydrogènes, d'une part vers O(h), comme nous l'avons déjà vu, d'autre part, selon la direction c, vers un oxygène O(101).

L'oxygène O(W3) de la molécule d'eau de cristallisation est lié à un hydrogène de O(W1) et appartient, en outre, à l'environnement de l'ion potassium, avec une distance $O-K = 2,90 \text{ \AA}$. Cette molécule d'eau

O(W3) dirige l'un de ses hydrogènes vers un chlore terminal Cl(t), tandis que l'autre donne une liaison hydrogène de $3,01 \text{ \AA}$ en direction de l'oxygène O'(102), qui est relié au même potassium.

3. *Empilement des motifs*. Les motifs moléculaires ont leur plan moyen approximativement perpendiculaire à la direction [111]. Chaque anion tétra-nucléaire échange des liaisons hydrogènes avec huit voisins, et est, en outre, relié à deux autres anions par l'intermédiaire de la molécule d'eau de cristallisation et de l'ion K^+ .

Discussion

L'heptacoordination de l'uranium(VI) décrite dans ce travail avec cinq atomes dans le plan équatorial et un groupement linéaire uranyl perpendiculaire à ce plan a déjà fait l'objet de plusieurs publications antérieures (Aberg, 1969; Evans, 1963). Les légers écarts à la linéarité des groupements UO_2^{2+} que nous observons sont significatifs, de même que la différence des distance moyennes U-O pour les deux uranyles indépendants du motifs. Ces écarts sont dûs, pour l'essentiel, à des interactions électrostatiques.

En effet, les quatre coordinats polarisés négativement, qui entourent l'uranium U(2), doivent repousser les oxygènes uranyles O(201) et O(202) du côté du cinquième coordina, la molécule d'eau neutre O(W2): la bissectrice de l'angle $O(201)-U(2)-O(202) = 175,64 (68)^\circ$ est effectivement dirigée vers cette molécule d'eau. L'uranyle O(101)-U(1)-O(102) subit une influence dissymétrique des chlores Cl(p) et Cl(t):

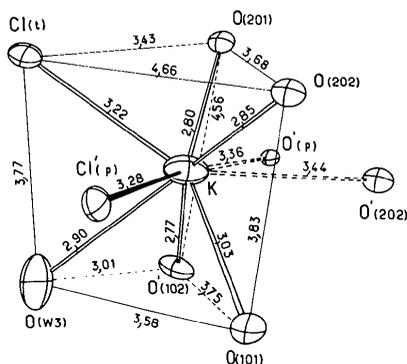


Fig. 3. Environnement de l'ion K^+ .

Tableau 6. *Caractéristiques structurales et vibrationnelles de complexes polynucléaires de l'uranyle*

Les fréquences d'absorption infrarouge sont données en cm^{-1} .

Composés	Références		Distances U-U (Å)	O-U-O uranyle		ν (IR)	U-OH, ou U-F pont			U-O pont		
	(1)	(2)		d_{U-O} (Å)	α (°)		d (Å)	α (°)	ν (IR)	d (Å)	α (°)	ν (IR)
$[UO_2(OH)_2UO_2]Cl_2 \cdot (H_2O)_4$	a	g	3,944 (1)	$\overline{1,79}$	178	à 949 à 930	à 2,33 à 2,40	$\overline{113}$	à 418 à 362			
$[UO_2(OH)_2UO_2](NO_3)_2 \cdot (H_2O)_4$	b	h	3,939 (1)	$\overline{1,77}$ (3)	$\overline{178}$ (1)	à 951 à 934	à 2,39 à 2,43	$\overline{111,5}$	à 485 à 367			
$CsUO_2F_3 \cdot H_2O$	c	i	4,15 (2)	1,73 (3) 1,77 (3)	179 (3)	{ 927 900	2,37 2,48	118	à 436 à 388			
$(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_2 \cdot xH_2O$	d	-	-	$\overline{1,81}$	$\overline{172,7}$	-	2,39 2,41	104	-	{ 2,17 110 2,24 118 2,26 131		
$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4 \cdot 6H_2O$	e	j	{ 3,692 3,792 (1) 4,059 (1)	1,770 (6) 1,790 (6)	177,0 (7) 175,6 (7)	{ 898 873	2,20 2,39	104,9	360	{ 2,20 110 2,25 117 2,26 131	{ 538 500	
$Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8 \cdot 4H_2O$	f	f	{ 3,682 2,986 (1) 2,997 (1)	1,77 (1) 1,79 (2)	177,7 (7) 175,4 (8)	{ 908 894				{ 2,20 109 2,27 126 2,29 126	{ 495 475	

Références: (1) études structurales: (a) Aberg (1969), (b) Perrin (1976b), (c) Jamet, Dao & Morlaes (1975), (d) Aberg (1971), (e) ce travail, (f) Perrin (1977); (2) études vibrationnelles: (g) Perrin & Caillet (1976), (h) Perrin & Prigent (1975), (i) Knidiri (1975), (j) Perrin & Prigent (1977).

dans ce cas, la bissectrice de l'angle $[176,97(72)^\circ]$ n'est plus exactement confondue avec la direction $U(1)-O(W1)$.

L'environnement différent des deux uranyles entraîne, en outre, une légère différence des longueurs de liaisons uranyles $U-O$: en effet, quatre des coordinats sont de même nature pour les deux groupements uranyles; le cinquième coordiat, par contre, est un atome de chlore terminal $Cl(t)$ pour le premier uranyle, un atome d'oxygène en pont pour le second. Le drainage d'électrons par le chlore $Cl(t)$ doit tendre à polariser plus fortement l'atome d'uranium $U(1)$, auquel il est lié, et, par conséquent, à renforcer la liaison uranyle correspondante: elle sera donc plus courte que dans l'autre cas, et on observe effectivement une distance moyenne $U-O$ de 1,770 (6) au lieu de 1,790 (6) Å. Ces deux distances sont significativement différentes, au seuil de 5%, de la population ($d = 1,780$ Å, $\sigma = 0,006$ Å).

Comme dans les structures antérieures de dimères ou de tétramères (Tableau 6), les molécules d'eau ne se trouvent jamais ponter deux groupements uranyles, mais sont des groupements terminaux qui établissant entre les motifs des liaisons hydrogènes relativement fortes contribuent largement à la stabilité du cristal. Ceci est confirmé par l'étude infrarouge (Perrin & Prigent, 1977) qui met en évidence la présence de ponts hydroxo et oxo.

Aberg (1971) a rapporté une étude structurale préliminaire du complexe tétranucléaire $(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_2(H_2O)_6 \cdot xH_2O$, qu'elle a obtenu en très faibles quantités. L'anion tétranucléaire $[(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4]^{2-}$, étudié ici, en dérive par substitution de deux

groupements aqua par des chlores terminaux. Une substitution supplémentaire des ponts hydroxo par des ponts chlore conduit à l'ion $[(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2]^{4-}$ dont nous avons isolé les sels de rubidium et césium (Perrin, 1977).

Références

- ABERG, M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 791–810.
 ABERG, M. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 368–369.
 EVANS, H. T. JR (1963). *Science*, **141**, 154–158.
 GRANT, D. F. & KILLEAN, R. C. G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 374–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JAMET, S., DAO, N. Q. & MORLAES, J. C. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **281**, 593–596.
 KNIDIRI, M. (1975). Thèse, Paris.
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse, Rennes.
 NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480–6486.
 PERRIN, A. (1976a). Thèse de Doctorat, Rennes.
 PERRIN, A. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 1658–1661.
 PERRIN, A. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* Sous presse.
 PERRIN, A. & CAILLET, P. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **282**, 721–724.
 PERRIN, A. & PRIGENT, J. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2450–2454.
 PERRIN, A. & PRIGENT, J. (1977). *Spectrochim. Acta.* Sous presse.
 PIMENTEL, G. C. & MACCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*. San Francisco: Freeman.
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV, Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5*.
 ROOF, R. B. (1959). *Phys. Rev.* **113**, 820–825.