

Structure Cristalline du Nitrate de Dihydroxo Diuranyle Tétrahydraté

PAR ANDRÉ PERRIN

Laboratoire de Chimie Minérale B, E.R.A. 139 du CNRS, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 30 septembre 1975, accepté le 27 octobre 1975)

[UO₂(OH)₂UO₂](NO₃)₂·(H₂O)₃·H₂O crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with $a=8.622$ (8), $b=8.628$ (15), $c=10.393$ (16) Å, $\alpha=109.57$ (12)°, $\beta=105.56$ (14)°, $\gamma=99.65$ (14)°, $D_m=3.75$, $D_{10}^4=3.80$ g cm⁻³, $Z=2$. The structure was solved by the heavy-atom method, from Nonius CAD-4 diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and full-matrix least-squares refinement. The final R value is 0.083. The structure is built up from discrete dinitratotriaquodihydroxodiuranyle molecules in which the first uranyl is coordinated by two nitrate groups and the second by three water molecules; the two uranium atoms are also linked through a double hydroxyl bridge and the dimers are held together by hydrogen bonds. The fourth water molecule is zeolitic.

Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique des sels de diuranyle et de dihydroxo diuranyle, nous avons décrit, dans une publication précédente (Perrin & Prigent, 1975), le nitrate de dihydroxo diuranyle tétrahydraté [UO₂(OH)₂UO₂](NO₃)₂·(H₂O)₃·H₂O; l'étude des spectres de vibration de ce composé avait conduit aux conclusions suivantes:

- deux uranyles reliés par un double pont hydroxyle constituent un groupement dihydroxo diuranyle;
- les groupements nitrate sont à l'état de coordinats bidentates;
- le motif moléculaire, ou son site, est dépourvu de centre d'inversion; l'étude thermogravimétrique montrait d'ailleurs l'existence, dans le groupement formulaire, d'une molécule d'eau 'zéolithique', ce qui imposait un environnement différent pour les deux uranyles.

L'obtention de monocristaux devait nous permettre de confirmer ces conclusions par la détermination de la structure: il était, en particulier, intéressant de déterminer la position relative des deux groupements nitrate: en effet, l'étude précédente ne permettait pas de conclure avec certitude, bien que la configuration 'cis' ait paru *a priori* la plus probable. Enfin, le 'chlorure basique' [UO₂(OH)₂UO₂]Cl₂·4H₂O, dont la structure a été résolue par Aberg (1969), comporte également le motif dihydroxo diuranyle: nous souhaitions comparer les caractéristiques géométriques de ce groupement dans deux environnements différents.

Partie expérimentale

Les méthodes habituelles de cristallogénèse n'ont pas permis d'obtenir de cristaux du nitrate de dihydroxo diuranyle: ce composé, thermiquement peu stable, est hydrolysé en milieu aqueux; les solvants organiques ne le solubilisent pas ou bien le décomposent; les essais de synthèse hydrothermale n'ont pas conduit à ce composé.

Des monocristaux ont finalement été obtenus par

une méthode de diffusion en phase hétérogène: le nitrate de dihydroxo diuranyle est recouvert d'hexachlorobutadiène auquel on ajoute quelques gouttes d'acétonitrile; il se forme un complexe qui est ultérieurement détruit par diffusion lente de la vapeur d'eau atmosphérique à travers la phase liquide, pour redonner le composé de départ, comme le montrent le diagramme de rayons X et le spectre infrarouge. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de très petits rhomboédres jaunes.

La maille n'a pu être que partiellement obtenue par étude photographique: les monocristaux sont en effet détruits en quelques jours sous l'influence du rayonnement X, sans modification de leur composition; la perte de cristallinité serait due à la rupture des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion du cristal; les cristaux sont d'ailleurs mécaniquement très fragiles. La série complète des paramètres cristallographiques a donc été déterminée sur diffractomètre automatique.

A la longueur d'onde $\lambda K\alpha$ Mo = 0,7107 Å, le coefficient d'absorption linéaire de [UO₂(OH)₂UO₂](NO₃)₂·(H₂O)₃·H₂O est $\mu_l = 298,47$ cm⁻¹; la valeur du coefficient massique $\mu(U)$ est de 128 (Roof, 1959), les autres valeurs proviennent de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Mesure des intensités

Les limites de l'enregistrement sont les suivantes: $2 \leq \theta \leq 35^\circ$, $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 9$, $-10 \leq l \leq 10$. 2297 réflexions non nulles ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à partir d'un monocristal de dimensions: $(0,68 \times 0,61 \times 0,48) \times 10^{-1}$ mm. Nous avons conservé les 1795 réflexions répondant au critère $\sigma(I)/I < 2$, avec:

$$\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)]$$

où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M sur le temps de comptage du fond continu $(F_1 + F_2)$ mesuré de part et d'autre de la tache.

Les intensités expérimentales ont subi les corrections de Lorentz et de polarisation; il n'a pas été effectué de corrections d'absorption en raison de la forme du cristal et de sa faible absorption (μ_r moyen=0,91).

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue selon la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion sont calculés d'après la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957), modifiée par Forsyth & Wells (1959):

$$f = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C.$$

Les valeurs de A , a , B , b et C sont celles de Moore (1963). Les coefficients de correction de dispersion anormale sont donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966) adapté pour l'ordinateur CII 10070 de l'Université de Rennes par Le Marouille (1972); la fonction minimisée est: $\sum [w_{hkl}(|F_o| - Z_k|F_c|)^2]$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_k la constante d'échelle définie par: $\sum |F_o| / \sum |F_c|$ et w_{hkl} le facteur de pondération, le schéma de pondération utilisé étant celui d'Ibers.

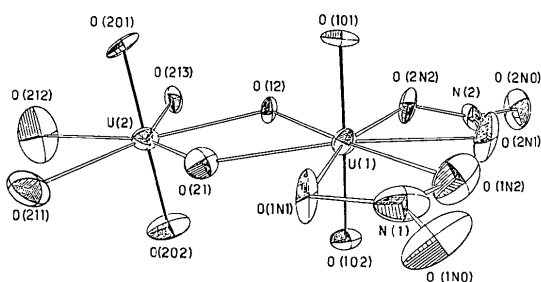


Fig. 1. Vue perspective du groupement moléculaire $[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{UO}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$; numérotation des atomes.

Les quatre atomes d'uranium ont été localisés à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle; cette dernière montre que les quatre atomes d'uranium présents dans la maille élémentaire se correspondent deux à deux par un centre d'inversion. Quatre cycles d'affinement sur les positions conduisent à un facteur $R = \sum (|F_c| - Z'_k|F_o|) / \sum Z'_k|F_o| = 0,165$ ($Z'_k = 1/Z_k$) en prenant un facteur d'agitation thermique isotrope $B = 1,4$.

Les atomes légers sont alors localisés à l'aide d'une série de Fourier différence tridimensionnelle; les positions obtenues confirment le groupe $P\bar{1}$.

L'affinement des positions des vingt atomes et de leur coefficient d'agitation thermique isotrope conduit, en quatre cycles, à un facteur $R = 0,103$. Quatre cycles supplémentaires, en supposant l'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes, conduisent à un facteur $R = 0,083$ ($R_w = 0,066$). Les variations des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique sont alors inférieures à $0,1\sigma$.

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1. Tous les atomes sont en position générale.*

Discussion

La structure du nitrate de dihydroxo diuranyle consiste en motifs moléculaires discrets (Fig. 1) $[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{UO}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, reliés par des liaisons hydrogène.

Motif moléculaire

Les atomes U(1) et O(101), O(102) d'une part, U(2) et O(201), O(202) d'autre part, forment deux groupe-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31490: 6 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 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^2$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
U(1)	9830,8 (15)	7863,0 (16)	2335,1 (13)	0,736 (25)	0,842 (28)	0,466 (20)	0,292 (20)	0,218 (17)	0,435 (19)	1,653
U(2)	3070,1 (15)	7196,6 (16)	5447,5 (13)	0,728 (25)	0,906 (28)	0,540 (21)	0,318 (21)	0,304 (17)	0,463 (20)	1,730
O(101)	8619 (28)	8544 (32)	3394 (24)	0,76 (38)	0,75 (41)	0,80 (34)	0,39 (32)	0,66 (30)	0,38 (31)	1,81
O(102)	1100 (29)	7182 (28)	1300 (23)	0,85 (41)	1,64 (53)	0,57 (33)	0,23 (38)	0,45 (30)	0,33 (34)	2,66
O(201)	2042 (33)	7925 (31)	6695 (27)	1,50 (47)	0,93 (44)	0,26 (29)	0,60 (37)	0,49 (29)	0,35 (29)	1,98
O(202)	4080 (24)	6373 (26)	4164 (22)	1,89 (54)	1,41 (53)	1,15 (42)	0,33 (46)	1,13 (39)	0,75 (38)	3,17
O(12)	428 (27)	5934 (28)	3534 (24)	0,56 (35)	0,75 (40)	0,32 (28)	-0,15 (29)	-0,03 (24)	0,38 (27)	1,55
O(21)	2356 (28)	9128 (28)	4413 (24)	0,91 (42)	1,02 (46)	0,70 (34)	0,63 (36)	0,36 (30)	0,46 (33)	2,12
N(1)	195 (38)	1172 (41)	1909 (35)	1,38 (61)	1,02 (61)	1,21 (52)	0,54 (50)	0,90 (47)	0,69 (47)	2,82
O(1N1)	1266 (28)	1039 (29)	3014 (24)	1,02 (42)	0,83 (44)	0,59 (33)	0,13 (34)	-0,26 (29)	0,61 (32)	2,33
O(1N2)	9041 (38)	9825 (35)	1056 (31)	2,28 (68)	1,19 (59)	1,05 (44)	0,95 (54)	0,72 (45)	0,76 (43)	3,57
O(1N0)	329 (34)	2479 (28)	1716 (24)	2,97 (68)	0,52 (42)	0,58 (34)	0,64 (43)	0,98 (39)	0,04 (31)	3,43
N(2)	6920 (29)	5165 (34)	9932 (27)	0,29 (40)	0,90 (51)	0,36 (35)	-0,01 (36)	-0,11 (29)	-0,12 (34)	1,87
O(2N1)	7370 (32)	6621 (33)	9977 (27)	1,59 (52)	1,41 (56)	0,96 (39)	-0,12 (43)	-0,15 (35)	1,07 (40)	3,66
O(2N2)	7768 (30)	4924 (28)	1046 (23)	1,28 (46)	0,60 (41)	0,21 (29)	0,34 (35)	-0,15 (28)	-0,09 (27)	2,22
O(2N0)	5745 (31)	4119 (33)	8956 (26)	1,15 (49)	1,48 (55)	0,55 (35)	0,02 (42)	-0,33 (32)	-0,08 (36)	3,68
O(211)	5343 (29)	9800 (37)	6781 (29)	0,68 (42)	2,29 (67)	1,12 (42)	0,46 (44)	0,30 (34)	0,89 (45)	3,51
O(212)	5067 (35)	6865 (36)	7426 (31)	2,32 (65)	1,89 (65)	1,65 (49)	0,45 (53)	-0,30 (46)	1,47 (49)	5,43
O(213)	2028 (26)	4338 (29)	5328 (24)	0,60 (38)	0,95 (45)	0,53 (31)	0,31 (33)	-0,07 (27)	0,23 (30)	2,07
O(H ₂ O)	3734 (35)	9071 (48)	296 (29)	1,59 (58)	4,78 (1,05)	0,79 (41)	-0,27 (63)	0,07 (39)	1,27 (56)	6,50

ments uranyles quasiment linéaires avec une distance U–O moyenne de 1,77 Å (Tableau 2). Ces groupements uranyles sont reliés par un double pont hydroxyle [O(12) et O(21)] avec des distances U–O d'environ 2,4 Å; la distance U–U est de 3,939 (1) Å.

L'uranium U(1) est entouré, approximativement dans le plan équatorial de l'uranyle, par six atomes d'oxygène formant un hexagone légèrement déformé (Tableau 3): deux d'entre eux proviennent du double pont hydroxyle, les quatre autres appartiennent aux deux groupements nitrato bidentates.

Le deuxième groupement uranyle est pentacoordiné,

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) intramoléculaires principaux (les écarts types sont indiqués entre parenthèses)

U(1)–U(2)	3,939 (1)	O(101)–U(1)–O(102)	178,6 (1,1)
U(1)–O(101)	1,747 (25)	O(201)–U(2)–O(202)	177,9 (1,2)
U(1)–O(102)	1,772 (27)	O(12)–U(1)–O(21)	67,4 (8)
U(2)–O(201)	1,771 (26)	O(21)–U(1)–O(1N1)	64,8 (8)
U(2)–O(202)	1,804 (30)	O(1N1)–U(1)–O(1N2)	50,2 (9)
U(1)–O(12)	2,432 (25)	O(1N2)–U(1)–O(2N1)	61,5 (1,0)
U(1)–O(21)	2,388 (19)	O(2N1)–U(1)–O(2N2)	50,1 (9)
U(2)–O(12)	2,370 (16)	O(2N2)–U(1)–O(12)	66,4 (8)
U(2)–O(21)	2,343 (28)	O(12)–U(2)–O(21)	69,2 (8)
U(1)–O(1N1)	2,577 (22)	O(21)–U(2)–O(211)	73,9 (9)
U(1)–O(1N2)	2,549 (35)	O(211)–U(2)–O(212)	71,1 (1,0)
U(1)–O(2N1)	2,520 (22)	O(212)–U(2)–O(213)	72,2 (9)
U(1)–O(2N2)	2,516 (20)	O(213)–U(2)–O(12)	73,4 (8)
U(2)–O(211)	2,407 (23)	O(1N0)–N(1)–O(1N1)	122,5 (3,6)
U(2)–O(212)	2,435 (31)	O(1N1)–N(1)–O(1N2)	115,2 (3,2)
U(2)–O(213)	2,429 (29)	O(1N2)–N(1)–O(1N0)	122,3 (3,8)
N(1)–O(1N1)	1,319 (42)	O(2N0)–N(2)–O(2N1)	120,7 (2,5)
N(1)–O(1N2)	1,256 (34)	O(2N1)–N(2)–O(2N2)	115,0 (2,7)
N(1)–O(1N0)	1,202 (47)	O(2N2)–N(2)–O(2N0)	124,2 (2,4)
N(2)–O(2N1)	1,232 (42)	U(1)–O(12)–U(2)	110,2 (1,0)
N(2)–O(2N2)	1,294 (38)	U(2)–O(21)–U(1)	112,7 (2)
N(2)–O(2N0)	1,183 (27)		

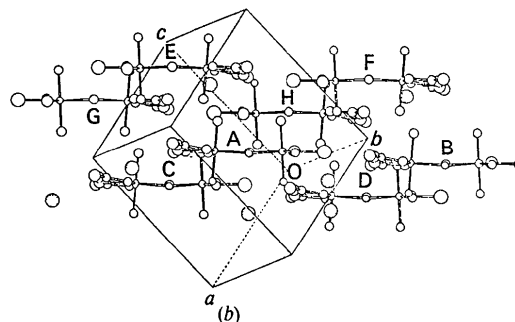
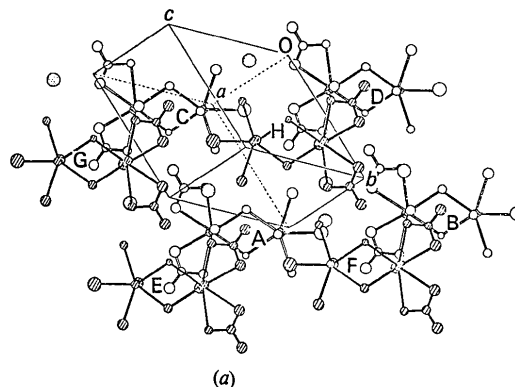


Fig. 2. Empilement des motifs moléculaires dans la structure du nitrate de dihydroxo diuranyle tétrahydraté. (a) Projection dans le plan moyen moléculaire; les motifs ont les cotes suivantes (Å): $A=0$; $B=-0,61$; $C=-1,58$; $D=-2,19$; $E=4,66$; $F=4,05$; $G=3,07$; $H=2,47$. (b) Vue perpendiculaire à la précédente, selon la direction [O(12)–O(21)]. La molécule d'eau zéolithique est indiquée en pointillés.

Tableau 3. Equations des plans moyens et distances des atomes par rapport à ce plan (les équations sont données par rapport au repère international: $\mathbf{a}, \mathbf{c}^* \times \mathbf{a}, \mathbf{c}^*$)

	Plan moyen de la molécule $0,804x - 0,047y - 0,593z = -3,099$		Plan moyen de l'hexagone $0,835x - 0,082y - 0,544z = -3,26$		Plan moyen du pentagone $0,764x - 0,103y - 0,636z = -3,538$	
	Définissant le plan: déviation (Å)	Hors du plan: distance (Å)	Définissant le plan: déviation (Å)	Hors du plan: distance (Å)	Définissant le plan: déviation (Å)	Hors du plan: distance (Å)
U(1)	-0,003 (1)		-0,000 (1)			0,097 (1)
U(2)	0,002 (1)			0,27 (1)	0,001 (1)	
O(101)		-1,75 (2)	-1,75 (2)			-1,64 (2)
O(102)		1,76 (2)	1,77 (2)			1,85 (2)
O(201)		-1,76 (2)	-1,48 (2)			-1,77 (2)
O(202)		1,80 (2)	2,06 (2)			1,80 (2)
O(12)	-0,19 (2)		-0,04 (2)		-0,04 (2)	
O(21)	-0,15 (2)		0,11 (2)		-0,07 (2)	
N(1)	0,05 (3)			-0,07 (3)		0,01 (3)
O(1N1)	-0,01 (2)		-0,05 (2)			-0,10 (2)
O(1N2)	0,11 (3)		-0,04 (3)			0,16 (3)
O(1N0)	0,09 (3)			-0,08 (3)		0,02 (3)
N(2)	0,21 (3)			0,11 (3)		0,54 (3)
O(2N1)	0,26 (3)		0,12 (3)			0,51 (3)
O(2N2)	-0,00 (2)		-0,02 (2)			0,30 (2)
O(2N0)	0,29 (3)			-0,15 (3)		0,71 (3)
O(211)	0,17 (3)			0,47 (3)	-0,03 (3)	
O(212)	-0,05 (3)			0,38 (3)	-0,12 (3)	
O(213)	-0,18 (2)			0,15 (2)	-0,04 (2)	
O(H ₂ O)		4,03 (3)		3,99 (3)		3,95 (3)

dans son plan équatorial (Tableau 3) par les deux hydroxyles et trois oxygènes de molécules d'eau.

Les plans moyens de l'hexagone et du pentagone forment un angle de 6,96°, l'angle entre les deux groupements uranyles étant de 8,80°.

Liaisons intermoléculaires

Les deux molécules les plus voisines parmi celles qui se déduisent l'une de l'autre par inversion (*A* et *H* sur la Fig. 2) ont leurs plans moyens espacés de 2,47 Å. Le motif *B* se déduit de *A* par une translation **a + c**; l'écartement de leurs plans moyens n'est que de 0,61 Å; les motifs *A* et *C*, qui se déduit de *A* par une translation de **b**, ont leurs plans moyens écartés de 1,58 Å. Les motifs s'ordonnent donc en pseudo-couches; deux pseudo-couches successives contiennent des motifs d'orientation antiparallèle.

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogène caractérisées par les distances oxygène-oxygène rassemblées dans le Tableau 4. La molécule d'eau coordonnée O(211) dirige l'un de ses hydrogènes vers O(21ⁱ),* l'autre vers O(H₂Oⁱ); O(212) dirige ses deux hydrogènes vers O(2N1) et O(202ⁱ), et O(213) vers O(12ⁱ) et O(1N1); les hydroxyles O(12) et O(21) dirigent respectivement leur hydrogène vers O(1N0) et O(101ⁱ).

Tableau 4. *Liaisons hydrogène*

Dans la pseudo-couche	Entre les pseudo-couches
O(212)—O(2N1) 2,95 Å	O(211)—O(21 ⁱ) 2,80 Å
O(213)—O(1N1) 2,88	O(212)—O(202 ⁱ) 3,06
O(12)—O(1N0) 2,92	O(213)—O(12 ⁱ) 2,70
	O(21)—O(101 ⁱ) 2,92
Angles	
O(202 ⁱ)—O(212)—O(2N1)	81,6°
O(12 ⁱ)—O(213)—O(1N1)	130,1
O(213 ⁱ)—O(12)—O(1N0)	108,1
O(211 ⁱ)—O(21)—O(101 ⁱ)	124,0

La molécule d'eau d'insertion

La quatrième molécule d'eau du groupement formulaire est extrêmement labile, comme le montre du reste le coefficient d'agitation thermique de l'oxygène correspondant; cette molécule d'eau est d'ailleurs perdue dès la température ambiante par traitement prolongé sous vide phosphorique, sans modification de la maille (Perrin & Prigent, 1975).

* Le symbole (ⁱ) indique une position déduite par le centre d'inversion puis une translation éventuelle.

Tableau 5. *Environnement de la molécule d'eau zéolithique*

O(H ₂ O)—O(211 ⁱ) 2,70 Å	O(211 ⁱ)—O(H ₂ O)—O(H ₂ O ⁱ) 107,1°
O(H ₂ O)—O(H ₂ O ⁱ) 2,82	O(211 ⁱ)—O(H ₂ O)—O(1N2 ⁱ) 114,3
O(H ₂ O)—O(1N2 ⁱ) 2,91	O(211 ⁱ)—O(H ₂ O)—O(2N2 ⁱ) 108,3
O(H ₂ O)—O(2N2 ⁱ) 3,14	O(H ₂ O ⁱ)—O(H ₂ O)—O(1N2 ⁱ) 98,1
	O(H ₂ O ⁱ)—O(H ₂ O)—O(2N2 ⁱ) 126,3
	O(1N2 ⁱ)—O(H ₂ O)—O(2N2 ⁱ) 102,4
Autres proches voisins	
O(H ₂ O)—O(102) 3,17 Å	
O(H ₂ O)—O(2N0 ⁱ) 3,17	

L'oxygène de la molécule d'eau est relié à un hydrogène de O(211); ses deux hydrogènes dirigent des liaisons vers O(1N2), O(2N2) et O(H₂Oⁱ) (Tableau 5); les angles sont voisins de l'angle tétraédrique: il en résulterait plusieurs possibilités d'orientation pour le molécule d'eau. Signalons l'étude structurale, par diffraction de neutrons, de UO₂Cl₂·H₂O (Taylor & Wilson, 1974) qui a prouvé que la molécule d'eau y prenait 'deux orientations alternatives avec un taux d'occupation approximativement égal'.

Conclusion

L'étude structurale du nitrate de dihydroxo diuranyle hydraté confirme les résultats que nous avons précédemment obtenus à partir des études thermogravimétriques et vibrationnelles. Il comporte des motifs dihydroxo diuranyle discrets qui possèdent des caractéristiques géométriques très voisines de celles qui ont été précédemment trouvées pour le chlorure [UO₂(OH)₂UO₂]Cl₂·(H₂O)₄ (Aberg, 1969). La molécule est très dissymétrique puisque les deux coordinats nitrate sont liés au même uranyle qui possède ainsi la coordinence 6 habituellement observée dans les complexes nitrate de l'uranyle; le deuxième uranyle, auquel sont liées les trois molécules d'eau coordonnées, a donc la coordinence 5, la plus fréquemment observée dans le cas de ligands monodentates (Evans, 1963), car elle permet à tous les atomes coordonnés de se placer dans la plan équatorial de l'uranyle, sans distorsion du pentagone.

La position relative inattendue des deux groupements nitrate peut s'expliquer par le mode de préparation de ce composé qui est en effet obtenu, à 60°C, par addition de nitrate d'uranyle et d'hydroxyde UO₂(OH)₂ (Perrin & Prigent, 1975).

Nous remercions J. Y. Le Marouille pour l'utilisation des programmes de calcul dont il nous a fait bénéficier et pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

Références

- ABERG, M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 791–810.
 EVANS, H. T. JR (1963). *Science*, **141**, 154–158.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 162. Birmingham: Kynoch Press.
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse, Rennes.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 PERRIN, A. & PRIGENT, J. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11–12**, 2450–2554.
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV, Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5*.
 ROOF, R. B. (1959). *Phys. Rev.* **113**, 820–825.
 TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 169–175.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.