



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Chimie 8 (2005) 999–1004



<http://france.elsevier.com/direct/CRAS2C/>

Communication / Preliminary communication

Synthèse et étude cristallographique d'un nouveau composé de coordination asymétrique de l'uranium(IV) lié à deux ligands du type polytungstate $[(H_3Sb^{III}W_{17}O_{59})U^{IV}(HW_5O_{18})]^{11-}$

Yves Jeannin

Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

Reçu le 12 mai 2004 ; accepté après révision le 5 novembre 2004

Disponible sur internet le 23 février 2005

Résumé

L'hétéropolytungstate $[(H_3Sb^{III}W_{17}O_{59})U^{IV}(HW_5O_{18})]^{11-}$ a été préparé à partir de tungstate de sodium et, soit de fluorure, soit de chlorure d'uranium(IV). L'étude cristallographique montre que l'atome central d'uranium(IV) est au centre d'un antiprisme d'Archimède. Il est coordonné par quatre atomes d'oxygène à un ligand $H_3Sb^{III}W_{17}O_{59}$ et par quatre autres atomes d'oxygène à un ligand HW_5O_{18} . La maille élémentaire est triclinique centrée : $a = 13,4229(10)$, $b = 19,1285(12)$, $c = 19,3562(11)$, $\alpha = 92,227(5)$, $\beta = 98,722(6)$, $\gamma = 96,378(6)$, $V = 4874(1) \text{ \AA}^3$. **Pour citer cet article : Y. Jeannin, C. R. Chimie 8 (2005).**
© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

The heteropolytungstate $[(H_3Sb^{III}W_{17}O_{59})U^{IV}(HW_5O_{18})]^{11-}$ was prepared using sodium tungstate and uranium(IV) fluoride or chloride. The crystallographic study shows a uranium(IV) atom at the centre of a square antiprism. It is bound by four oxygen atoms to a $H_3Sb^{III}W_{17}O_{59}$ ligand and by four other oxygen atoms to a HW_5O_{18} ligand. The unit cell is centered triclinic: $a = 13.4229(10)$, $b = 19.1285(12)$, $c = 19.3562(11)$, $\alpha = 92.227(5)$, $\beta = 98.722(6)$, $\gamma = 96.378(6)$, $V = 4874(1) \text{ \AA}^3$. **To cite this article: Y. Jeannin, C. R. Chimie 8 (2005).**
© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Composé de l'uranium ; Polytungstate mixte ; Stibioheptadecatungstate ; Étude cristallographique

Keywords: Uranium compound; Mixed polytungstate; Stibioheptadecatungstate; Crystal structure

Adresse e-mail : syjeannin@wanadoo.fr (Y. Jeannin).

1631-0748/\$ - see front matter © 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.
doi:10.1016/j.crci.2004.11.017

1. Introduction

L'affinité de l'uranium pour l'oxygène est à l'origine de son incorporation dans les polytungstates. En 1971, Ripan et al. préparent un composé $[U(HW_5O_{18})_2]^{6-}$, dans lequel le fragment W_5O_{18} dérivant du polytungstate de Lindqvist $[W_6O_{19}]^{2-}$ sert de ligand à un atome d'uranium(IV) [1]. La détermination structurale de $[U(W_5O_{18})_2]^{8-}$ a démontré pour l'uranium un environnement du type antiprisme d'Archimède [2]. Cette famille structurale de composés a été élargie au thorium [3], au neptunium [4] et aux terres rares [5–17]. Il est à noter que ces composés peuvent être non protonés [2,5,6,10,12–14], monoprotone [4] ou diprotone pour quelques terres rares [7,8,11,15–17], et même triprotone dans le cas de samarium(III) [9]. Cet environnement antiprisme d'Archimède est également attribué à l'uranium(IV) dans les polyanions $[U^{IV}(XW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ ($X = B, Si, Ge, P^V, As^V$) [18–22], $[U^{IV}(X_2W_{17}O_{61})_2]^{16-}$ ($X = P^V, As^V$) [18,22–24]. Par la suite, des composés mixtes dissymétriques renfermant le ligand W_5O_{18} et le ligand SbW_9O_{33} ou le ligand $BW_{11}O_{39}$ ont été décrits. Les proportions métal-ligand, d'une part, et entre ligands, d'autre part, sont variables. Citons $[(BW_{11}O_{39})Ce(W_5O_{18})]^{12-}$ [25,26], $[(SbW_9O_{33})Ln_2(W_5O_{18})_2]^{15-}$ avec $Ln = Er, Sm$, [27,28], $[(SbW_9O_{33})_2Lu_3(W_5O_{18})_2]^{21-}$ [29], $[(SbW_9O_{33})Ln_3(W_5O_{18})_3]^{18-}$ avec $Ln = Ce, Eu$ [30,31]. Le fragment W_5O_{18} est également associé à des fragments $As^{III}W_9O_{33}$ dans une espèce de très grande taille $[As^{III}_{12}Ce^{III}_{16}(H_2O)_{36}W_{148}O_{524}]^{76-}$ [32]. Tous ces composés mettent en jeu des polytungstates « lacunaires » W_5O_{18} , XW_9O_{33} ($X = As, Sb$), $X_2W_{17}O_{61}$ ($X = P^V, As^V$), $BW_{11}O_{39}$. Nous avons établi par ailleurs l'existence de la famille $[H_3SbMW_{17}O_{59}(H_2O)]^{8-}$ avec $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$, ainsi que $[H_3BiCuW_{17}O_{59}(H_2O)]^{8-}$ [33]. Si l'on considère le fragment $SbW_{17}O_{59}$ jamais isolé à l'état libre, il possède quatre atomes d'oxygène autour du site métallique vacant qui pourraient se lier à un atome d'uranium(IV), amorçant ainsi l'environnement antiprisme d'Archimède. C'est ce que nous avons voulu explorer sur la base des résultats exposés ci-dessus ; le composé obtenu, à savoir l'hétéropolytungstate asymétrique $[(H_3Sb^{III}W_{17}O_{59})U^{IV}(HW_5O_{18})]^{11-}$, constitue l'objet de cette note.

2. Partie expérimentale

La réaction a été faite en solution aqueuse en partant de tungstate de sodium. On y ajoute une solution d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 dans de l'acide chlorhydrique concentré en fixant la proportion en atomes à $W/Sb = 17$. Une acidification jusqu'à un pH égal à 5,5 a été réalisée. L'uranium(IV) est alors ajouté, soit sous forme de fluorure UF_4 insoluble, soit sous forme de chlorure UCl_4 qui réagit beaucoup plus rapidement. Un chauffage de plusieurs heures à 60 °C est effectué dans le cas du fluorure pour assurer son entrée en réaction. La couleur de la solution est foncée, intermédiaire entre rouge-orangé et marron. Le pH est ajusté à 4–4,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Après filtration, l'évaporation de la solution conduit à un mélange pulvérulent comportant des grains orange foncé et des grains blancs. Différents essais réalisés soit avec des cations sodium seuls, soit après ajout de cations potassium ou césium n'ont pas donné de cristaux. Afin de récupérer l'uranium, toutes ces poudres ont été remises en solution dans l'eau, ce qui se fait très facilement, puis mélangées pour être ensuite évaporées à sec. Quelques rares minuscules cristaux orange foncé ont été observés dans une poudre comportant des grains marrons et blancs. L'analyse chimique n'a pas été possible du fait de la très petite quantité de cristaux et de leur très petite taille.

Sur une douzaine de cristaux examinés, deux d'entre eux se sont avérés uniques et ont permis une étude cristallographique. Un cristal de dimensions $0,12 \times 0,04 \times 0,007$ mm a été monté sur un diffractomètre STOE à température ambiante. La maille est triclinique et centrée, groupe d'espace $P\bar{1}$: $a = 13,4229(10)$, $b = 19,1285(12)$, $c = 19,3562(11)$, $\alpha = 92,227(5)$, $\beta = 98,722(6)$, $\gamma = 96,378(6)$, $V = 4874(1) \text{ \AA}^3$. Trente-neuf mille sept cent quatre-vingts taches de diffraction ont été enregistrées à température ambiante parmi lesquelles 14597 sont indépendantes, 4673 d'entre elles avaient $\sigma(I)/I > 3$. L'angle de Bragg était compris entre 3° et 26°. Les atomes lourds ont été localisés par méthode directe. Les calculs ont été effectués avec la chaîne Crystals [34]. Les atomes d'uranium, de tungstène, d'antimoine, sept atomes de césium et un atome de potassium ont été affinés avec des facteurs de température anisotropes, les autres avec des facteurs isotropes. À la fin de l'affinement, le facteur R est égal à 4,69 et le facteur R_w à 5,88. Six cent

Table 1

Environnement des atomes lourds. Les atomes de tungstène numérotés de 1 à 17 appartiennent au groupe $\text{SbW}_{17}\text{O}_{59}$.

Les atomes de tungstène numérotés de 21 à 25 appartiennent au groupe W_5O_{18} . L'atome d'uranium est au centre d'un antiprisme d'Archimède, les atomes de tungstène au centre d'octaèdres, l'atome d'antimoine au sommet d'une pyramide à base triangulaire.

U1–O1	2.36(5)	U1–O33	2.40(5)	U1–O38	2.37(4)	U1–O42	2.34(5)
U1–O75	2.41(5)	U1–O76	2.34(4)	U1–O77	2.25(5)	U1–O78	2.37(5)
W1–O13	1.94(5)	W1–O15	2.07(5)	W1–O46	1.81(5)	W1–O47	2.39(5)
W1–O52	2.02(4)	W1–O54	1.69(4)	W2–O4	1.61(5)	W2–O5	1.96(4)
W2–O7	2.39(6)	W2–O11	1.91(4)	W2–O20	1.95(5)	W2–O52	1.88(4)
W3–O2	1.85(6)	W3–O15	1.91(5)	W3–O20	1.93(5)	W3–O50	1.69(7)
W3–O51	2.03(5)	W3–O59	2.43(5)	W4–O2	2.00(6)	W4–O28	1.70(5)
W4–O37	1.96(5)	W4–O40	1.94(6)	W4–O41	1.68(5)	W4–O59	2.21(5)
W5–O10	1.90(4)	W5–O12	1.65(4)	W5–O37	2.03(5)	W5–O51	1.83(5)
W5–O55	1.88(5)	W5–O59	2.24(4)	W6–O7	2.27(6)	W6–O11	1.92(4)
W6–O21	1.76(5)	W6–O27	1.82(5)	W6–O43	1.81(5)	W6–O55	1.93(5)
W7–O5	1.92(4)	W7–O7	2.34(6)	W7–O14	1.95(5)	W7–O23	1.74(5)
W7–O27	2.03(5)	W7–O56	1.63(6)	W8–O6	1.95(4)	W8–O13	1.92(5)
W8–O14	1.87(5)	W8–O17	1.75(5)	W8–O39	1.93(4)	W8–O47	2.25(5)
W9–O6	1.96(4)	W9–O30	1.76(5)	W9–O32	1.68(5)	W9–O40	1.85(6)
W9–O46	2.03(5)	W9–O47	2.19(6)	W10–O18	2.17(4)	W10–O24	1.94(4)
W10–O28	2.15(5)	W10–O31	1.68(5)	W10–O42	1.81(5)	W10–O57	1.92(4)
W11–O8	1.89(5)	W11–O10	1.94(4)	W11–O24	1.86(4)	W11–O29	2.28(5)
W11–O49	1.64(5)	W11–O58	1.91(5)	W12–O8	1.92(5)	W12–O16	1.67(5)
W12–O29	2.30(5)	W12–O34	1.91(6)	W12–O43	2.00(5)	W12–O44	1.77(5)
W13–O19	1.69(5)	W13–O22	2.33(4)	W13–O23	2.14(5)	W13–O34	1.92(5)
W13–O35	1.92(4)	W13–O4	1.93(5)	W14–O22	2.34(4)	W14–O25	1.91(5)
W14–O35	1.95(5)	W14–O36	1.94(5)	W14–O39	1.93(4)	W14–O53	1.66(5)
W15–O18	2.13(4)	W15–O25	1.89(6)	W15–O26	1.73(4)	W15–O30	2.07(5)
W15–O38	1.77(4)	W15–O57	1.94(5)	W16–O1	1.78(5)	W16–O9	1.67(6)
W16–O29	2.15(5)	W16–O44	2.05(6)	W16–O48	1.84(5)	W16–O58	1.97(5)
W17–O3	1.74(5)	W17–O22	2.35(4)	W17–O33	1.74(5)	W17–O36	1.89(4)
W17–O45	2.02(5)	W17–O48	1.98(5)	W21–O61	2.27(4)	W21–O62	1.68(5)
W21–O67	1.89(6)	W21–O68	1.89(4)	W21–O69	1.97(7)	W21–O70	1.89(5)
W22–O61	2.29(5)	W22–O66	1.79(7)	W22–O67	2.13(5)	W22–O71	1.99(5)
W22–O74	1.95(5)	W22–O75	1.74(5)	W23–O61	2.29(4)	W23–O65	1.80(4)
W23–O70	1.99(5)	W23–O73	1.98(4)	W23–O74	1.98(6)	W23–O78	1.86(5)
W24–O61	2.33(5)	W24–O64	1.73(6)	W24–O69	1.92(7)	W24–O72	1.87(6)
W24–O73	1.87(4)	W24–O77	1.89(5)	W25–O61	2.33(4)	W25–O63	1.72(5)
W25–O68	2.04(4)	W25–O71	1.82(5)	W25–O72	1.93(6)	W25–O76	1.74(4)
Sb1–O7	1.92(6)	Sb1–O47	2.02(5)	Sb1–O59	1.98(5)		

soixante treize paramètres ont été affinés. Les longueurs de liaison au sein de l'anion sont rassemblées dans la Table 1.

3. Description de la structure du polyanion

La structure contient deux motifs asymétriques reliés par un centre de symétrie. Chaque motif renferme un hétéropolyanion $\text{Sb}^{\text{III}}\text{U}^{\text{IV}}\text{W}_{22}\text{O}_{77}$, dont le cœur est un atome d'uranium(IV), lié d'un côté par quatre atomes

d'oxygène à un ligand hétéropolytungstate $\text{SbW}_{17}\text{O}_{59}$ et de l'autre côté par quatre atomes d'oxygène à un ligand isopolytungstate W_5O_{18} . L'environnement de l'uranium correspond à un antiprisme d'Archimède ; associé à la couleur orange foncé observée de ce composé, ceci permet de retenir le caractère uranium(IV). Les distances uranium–oxygène sont égales à 2,36(4) 2,33(5) 2,40(5) 2,37(4) Å avec $\text{SbW}_{17}\text{O}_{59}$ et 2,41(5) 2,34(4) 2,37(5) 2,25(5) Å avec W_5O_{18} . L'atome de tungstène manquant du squelette SbW_{18} appartient au chapeau de trois octaèdres de la moitié W_9 qui ne

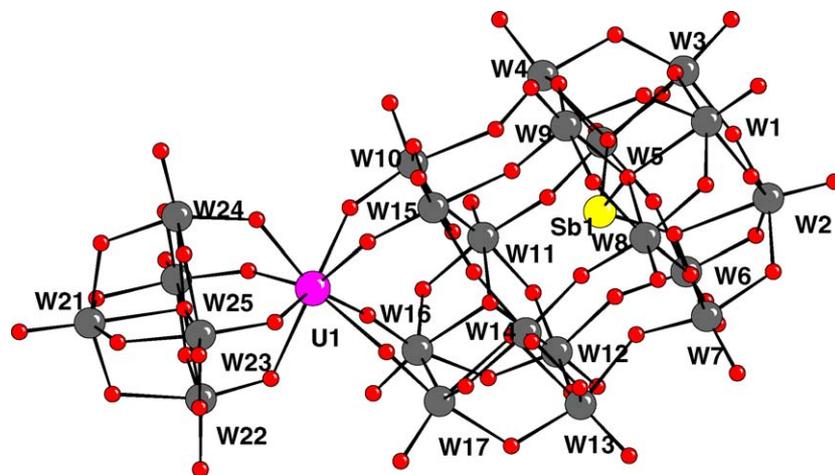


Fig. 1. Dessin du polyanion $[(\text{H}_3\text{SbW}_{17}\text{O}_{59})\text{U}(\text{HW}_5\text{O}_{18})]^{11-}$.

contient pas d'antimoine. Cette lacune ne se situe donc pas au même endroit que dans les composés $[(\text{H}_3\text{SbMW}_{17}\text{O}_{59}(\text{H}_2\text{O}))]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) puisqu'elle se trouve dans la couronne de six octaèdres située dans la moitié W_9 sans atome d'antimoine [33] (Fig. 1). Rappelons que le groupe W_8 du ligand $\text{SbW}_{17}\text{O}_{59}$ lié à l'uranium est de type B, à la différence du groupe PW_8 de $[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$, qui est de type A [23].

Il y a trop peu de cristaux pour que l'on tente une étude par résonance magnétique nucléaire afin de rechercher d'éventuels protons liés à ce polyanion. Les polyanions de la famille $[(\text{H}_3\text{SbMW}_{17}\text{O}_{59}(\text{H}_2\text{O}))]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) contiennent trois protons, dans la moitié MW_8 sans antimoine. Qu'en est-il dans le cas présent ? Du côté vide d'antimoine, il y a pointant vers l'intérieur du polyanion trois atomes d'oxygène pour lesquels le calcul de l'indice de liaison conduit aux valeurs 0,96, 1,06 et 1,27 [35]. On admettra dans ces conditions que chacun de ces atomes d'oxygène a fixé un proton et que la formule de ce ligand est $\text{H}_3\text{SbW}_{17}\text{O}_{59}$. Les composés $[(\text{M}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2)]^{7-}$ manifestent différents états de protonation. La première synthèse de $[\text{H}_2\text{U}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{6-}$ décrit ce composé avec deux protons [1] mais son étude cristallographique ultérieure accredit la formule $[\text{U}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ [2]. La détermination structurale de $[\text{HNp}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{7-}$ établit un état monoprotoné [4]. Les études structurales des composés de même squelette MW_{10} renfermant des terres rares les décrivent avec zéro [2,5,6,10,12–14], deux [7,8,11,15–17], même trois protons dans le cas du sama-

rium [9]. Dans le cas présent et dans le fragment W_5O_{18} , les distances $\text{W}-\text{O}$ avec les oxygènes terminaux sont égales à 1,676 Å pour la position apicale (indice de liaison 1,92), et à 1,719 1,726 1,791 1,797 Å pour les positions équatoriales, soit les indices de liaison 1,71 1,68 1,41 1,38 [35]. Ces indices deviennent 1,88 1,87 1,53 1,59 lorsque l'on y ajoute la contribution des cations alcalins en interaction avec ces atomes d'oxygène, à savoir le cation sodium (occupation 1) pour le premier, un cation potassium (occupation 0,7) ou un cation césium (occupation 0,3) pour le troisième, un cation potassium (occupation 1) pour le quatrième. Les valeurs de ces indices de liaison permettent de penser que le ligand est monoprotoné et de formule HW_5O_{18} . La formule complète de l'hétéropolytungstate est donc $[(\text{H}_3\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_{17}\text{O}_{59})\text{U}^{\text{IV}}(\text{HW}_5\text{O}_{18})]^{11-}$.

La recherche des cations nécessaires pour équilibrer ces 11 charges négatives effectuées en l'absence d'analyse chimique sur la seule base cristallographique conduit à un cation sodium, 1,7 cations potassium et 8,3 cations césium. Ce choix est fondé sur les valeurs des facteurs de température isotropes, des distances aux atomes d'oxygène environnant et du facteur R . Compte tenu de cette méthode, l'accord entre les 11 cations trouvés et les 11 charges négatives prévues ci-dessus est satisfaisant. Le cation sodium dont l'environnement est octaédrique, assure la cohésion du cristal en construisant une chaîne au sein du cristal qui se développe parallèlement à la direction de l'axe a (Fig. 2). Les sommets de l'octaèdre sont occupés par quatre molécules d'eau et par deux atomes d'oxygène ; l'un est un atome d'oxy-

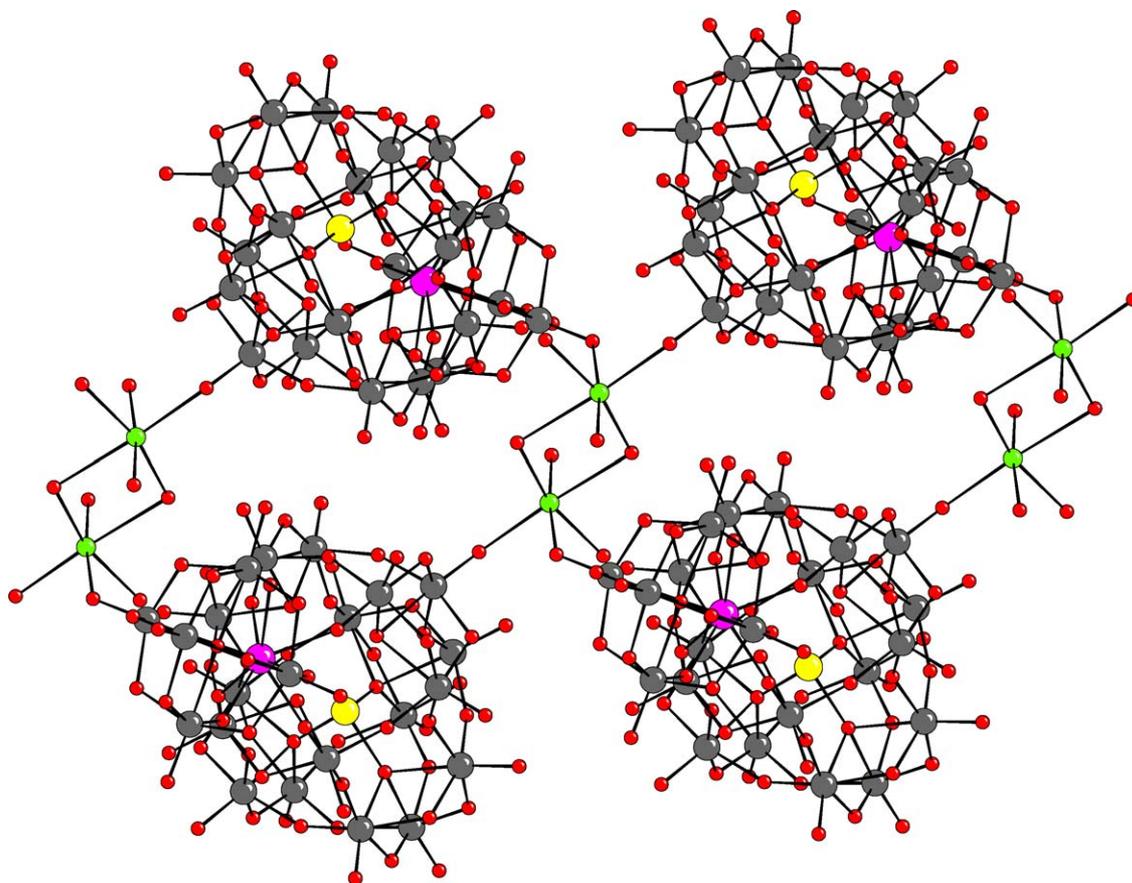


Fig. 2. Représentation de l'enchaînement des polyanions dans le cristal par des groupes de deux octaèdres environnant le sodium $\text{Na}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6$.

gène terminal lié à l'un des atomes de tungstène de la couronne W_6 appartenant au groupe $\text{H}_3\text{W}_8\text{O}_{32}$ d'un premier polyanion $[(\text{H}_3\text{SbW}_{17}\text{O}_{59})\text{U}(\text{HW}_5\text{O}_{18})]^{11-}$, et l'autre est un atome d'oxygène terminal équatorial du groupe HW_5O_{18} d'un second polyanion $[(\text{H}_3\text{SbW}_{17}\text{O}_{59})\text{U}(\text{HW}_5\text{O}_{18})]^{11-}$. Ces octaèdres sont assemblés deux par deux en partageant deux molécules d'eau de telle sorte que chaque groupe $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ est ainsi lié à quatre polyanions. La moyenne des longueurs de liaisons Na–O est égale à 2,46(8) Å.

Parmi les cations césium, sept occupent totalement un site. La moyenne des facteurs de température isotropes est égale à 0,050 et la distance moyenne aux atomes d'oxygène les environnant est égale à 3,25(5) Å. Les 1,3 autres cations césium se répartissent sur cinq sites. Les taux d'occupation ont été obtenus en les faisant varier l'un après l'autre et en prenant les valeurs qui rendent le facteur R minimum. La distance moyenne aux atomes d'oxygène les environnant est égale à

3,33(6) Å et le facteur de température moyen est égal à 0,061. Les cations potassium, l'un en occupation totale, l'autre en occupation partielle (0,7), sont à la distance moyenne de 2,94(7) Å des atomes d'oxygène qui les entourent.

Outre les trois molécules d'eau liées à l'atome de sodium, il y a onze autres molécules d'eau dans le réseau qui sont en interaction avec les cations césium et potassium, étant chacune liée, soit à deux, soit à trois cations.

Une seconde étude cristallographique faite sur un second cristal a conduit au même résultat, y compris pour les cations en distribution statistique dans le réseau.

4. Conclusion

L'hétéropolytungstate $[(\text{H}_3\text{SbW}_{17}\text{O}_{59})\text{U}(\text{HW}_5\text{O}_{18})]^{11-}$ est le premier exemple d'un composé de l'uranium(IV)

dans lequel les deux groupes coordonnés à l'uranium ne sont pas identiques. L'un dérive de l'isopolytungstate $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ par perte d'un groupe WO, l'autre dérive de l'hétéropolytungstate $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$, également par perte d'un groupe WO.

Remerciements

J.-C. Daran, du laboratoire de chimie de coordination du CNRS, est remercié pour son assistance dans l'enregistrement des données et dans la détermination de structures.

Références

- [1] R. Ripan, A. Botar, *Rev. Roum. Chim.* 15 (1970) 1529.
- [2] A.M. Golubev, L.P. Kazanskii, E.A. Torchenkova, V.I. Simonov, V.I. Spitsyn, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 221 (1975) 351.
- [3] W.P. Griffith, N. Morley-Smith, H.I.S. Nogueira, A.G.F. Shoair, M. Suriatmaja, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Organomet. Chem.* 607 (2000) 146.
- [4] I. Charushnikova, A.Y. Garnov, N.N. Krot, S.B. Katser, *Radiochemistry* 39 (1997) 424.
- [5] J. Iball, J.N. Low, T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4 (1974) 2021.
- [6] R.D. Peacock, T.J.R. Weakley, *J. Chem. A. Soc.* (1971) 1836.
- [7] T. Ozeki, T. Yamase, *Acta Crystallogr.* B50 (1994) 128.
- [8] T. Yamase, T. Ozeki, *Acta Crystallogr.* C49 (1993) 1577.
- [9] T. Ozeki, T. Yamase, *Acta Crystallogr.* C50 (1994) 327.
- [10] M. Sugeta, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 66 (1993) 44.
- [11] T. Ozeki, T. Yamase, *J. Alloys Compds* 192 (1993) 28.
- [12] K. Sawada, T. Yamase, *Acta Crystallogr.* C58 (2002) 149.
- [13] T. Ozeki, T. Yamase, K. Ueda, *Acta Crystallogr.* C49 (1993) 1572.
- [14] M. Sugeta, T. Yamase, *Bull. Soc. Chim. Jpn* 66 (1993) 444.
- [15] T. Ozeki, M. Takabashi, T. Yamase, *Acta Crystallogr.* C48 (1992) 1370.
- [16] T. Ozeki, T. Yamase, *Acta Crystallogr.* C49 (1993) 1574.
- [17] T. Ozeki, T. Yamase, K. Ueda, *Acta. Cryst.* C49 (1993) 1777.
- [18] A.S. Saprykin, V.I. Spitsyn, M.M. Orlova, O.P. Zhuravleva, N.N. Krot, *Radiokhimiya* 20 (1978) 247.
- [19] G. Marcu, M. Rusu, L. Ochesel, *Rev. Roum. Chim.* 22 (1977) 849.
- [20] C. Tourné, G. Tourné, *Rev. Chim. Minér.* 14 (1977) 83.
- [21] C. Tourné, G. Tourné, M.C. Brioso, *Acta. Crystallogr.* B36 (1980) 2012.
- [22] R. Marcu, M. Rusu, *Rev. Roum. Chim.* 22 (1977) 227.
- [23] A. Ostuni, R.E. Bachman, M.T. Pope, *J. Cluster Sci.* 14 (2003) 431.
- [24] G. Marcu, M. Rusu, A.V. Botar, *Rev. Roum. Chimie* 19 (1974) 827.
- [25] H. Naruke, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 375.
- [26] H. Naruke, T. Yamase, *Kidorui* 34 (1999) 36.
- [27] H. Naruke, T. Yamase, *Kidorui* 34 (2000) 44.
- [28] H. Naruke, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 74 (2001) 1289.
- [29] H. Naruke, T. Yamase, *Bull. Soc. Chim. Jpn* 75 (2002) 1275.
- [30] H. Naruke, T. Yamase, *J. Alloys Compds* 268 (1998) 100.
- [31] T. Yamase, H. Naruke, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 5 (1990) 1687.
- [32] K. Wassermann, M.H. Dickman, M.T. Pope, *Angew. Chem., Int. Ed.* 36 (1997) 36.
- [33] Y. Jeannin, *C. R. Acad., Sci. Paris* 4 (2001) 683.
- [34] D.J. Watkin, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge, *Crystals, Chemical Crystallography Laboratory, université d'Oxford, Royaume-Uni.*
- [35] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* B41 (1985) 244.