

Étude Structurale des Carbonates Complexes de Cérium et de Thorium.
I. Structure Cristalline et Moléculaire du Pentacarbonatocérate
de Guanidine Tétrahydraté, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR S. VOLIOTIS

Laboratoire de Chimie Minérale, associé au CNRS, Université Paris VII, 75221 Paris-Cedex 05, France

A. RIMSKY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris-Cedex 05, France.

ET J. FAUCHERRE

Laboratoire de Chimie Minérale, associé au CNRS, Université Paris VII, 75221 Paris-Cedex 05, France

(Reçu le 14 mars 1975, accepté le 11 avril 1975)

The crystals of guanidinium pentacarbonatocerate are monoclinic, *Bb* with four formula units per cell. The dimensions are $a=16.05$ (3), $b=16.63$ (3), $c=13.14$ (3) Å, $\gamma=108.10$ (22)°. The structure was solved by heavy-atom techniques and refined, with anisotropic temperature factors and including full corrections for anomalous dispersion ($\Delta f'$ and $\Delta f''$) for the cerium atoms only, by full-matrix least-squares calculations to an *R* value of 0.072 for about 4000 reflexions. Absorption and extinction corrections were not made. All the five carbonate groups are bidentate and each of the cerium atoms is surrounded by ten oxygens at the vertices of an irregular decahedron, with an average distance of 2.448 (16) Å.

La présente étude structurale porte sur la série de complexes: $[\text{M}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$, $[\text{M}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$, et $[\text{M}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ (où $\text{M} = \text{Th}^{\text{IV}}$, Ce^{IV} , le cation associé peut être Na^+ , K^+ ou $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ et le nombre de molécules d'eau de cristallisation variant avec la nature du cation (Dervin, Faucherre, Herpin & Voliotis, 1973).

Étude expérimentale

Données cristallographiques

Les cristaux jaunes ont la morphologie d'une bipyramide hexagonale, de la classe monoclinique $2/m$.

Le faciès est centrosymétrique (Voliotis & Rimsky, 1975).

Les rayons X montrent une symétrie monoclinique, avec un réseau face centrée en *B*. Les lois d'extinction systématiques observées pour les réflexions *hkl* sont $h+l=2n+1$, pour *hk0*, $k=2n+1$ et pour *00l*, $l=2n+1$, les groupes spatiaux possibles sont *B2/b* ou *Bb*. L'effet de piézoélectricité très fort démontre l'absence d'un centre de symétrie, imposant le groupe *Bb* dans la classe *m*. Les paramètres de la maille choisie sont: $a=16,05$ (3); $b=16,63$ (3); $c=13,14$ (3) Å; $\gamma=108,10$ (22)°. Groupe spatial *Bb*. $M=872,2$; $Z=4$, $V=3397$ Å³, $D_c=1,69$; $D_m=1,63$ g cm⁻³.

Le plan miroir est normal à la direction *c* du cristal (première description).

La mesure des 7092 réflexions indépendantes a été effectuée sur un diffractomètre à quatre cercles, jusqu'à θ maximum de 30° avec le rayonnement du molybdène ($\lambda\text{Mo } K\alpha=0,7107$). La correction d'absorption n'a pas été effectuée. L'information collectée dans une demi-sphère réciproque, pour tenir compte de la dispersion anormale du cérium ($\Delta f''=3,2$), a été suffisante pour déterminer sans ambiguïté la structure. Cependant le rapport signal sur bruit, pour ce cristal, n'a pas été suffisamment important. Ceci est essentiellement la conséquence de la petite dimension de l'échantillon étudié. Cette particularité se traduit par une élimination des réflexions mesurées inférieures à l'estimation du double du bruit de fond. Cela nous a conduit à ne conserver que 4058 plans sur les 7092 mesurés, d'où la subsistance d'une certaine imprécision sur les résultats.

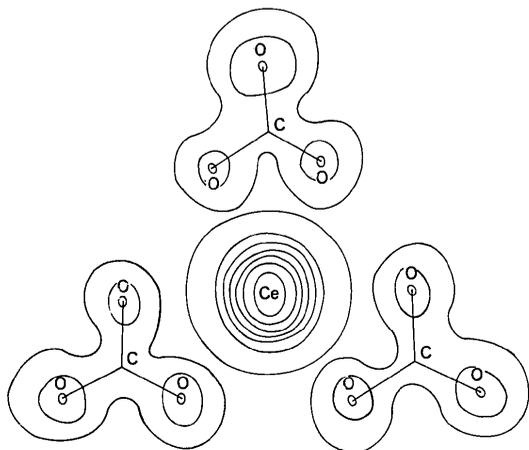


Fig. 1. Reconstitution de la densité électronique au voisinage du cérium, mettant en évidence les groupes CO_3 .

Etude structurale

Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson, où les pics dûs aux vecteurs Ce-Ce se distinguent nettement, nous a permis de placer les atomes de cérium. En attribuant les phases déterminées par la position du cérium aux amplitudes des facteurs de structures mesurés, nous avons calculé une densité électronique.

Afin d'éliminer les effets de diffraction, il a été nécessaire d'utiliser un filtre passe-bas, ou apodiseur, le processus étant accéléré en négligeant la forme réelle des atomes que nous avons considérés comme

ponctuels, avec un poids proportionnel à leur numéro atomique. Nous avons mené le calcul de la densité électronique à l'aide d'une chaîne de programmes utilisant l'algorithme de Cooley & Tukey (1965), et Lifchitz (1974).

La méthode de visualisation de la densité électronique et l'apport dans le calcul des phases des nouveaux atomes découverts à chaque étape, nous a permis, en cinq essais, de déterminer la totalité du contenu atomique de la maille en position et en nature. Sur la Fig. 1 donnant l'aspect d'une section de la densité au niveau $y = \frac{1}{2}$ passant au voisinage de l'atome lourd de cérium, nous distinguons clairement le groupement CO_3 . Grâce à l'application du filtre apodiseur, il n'y

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

$T = \exp(-[\beta_{11}h^2a^{2*} + \beta_{22}k^2b^{2*} + \beta_{33}l^2c^{2*} + 2\beta_{12}h^*k^* \cos \gamma^* + 2\beta_{13}h^*l^* \cos \beta^* + 2\beta_{23}k^*l^* \cos \alpha^*])$.
Lorsque l'erreur est nulle, considérer celle-ci comme étant égale à $0,5 \times 10^{-4}$ au lieu de 0. L'erreur est nulle pour les positions spéciales 5000×10^{-4} ($\frac{1}{2}$).

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ce	5000 (0)	5000 (0)	2742 (1)	12 (0)	13 (0)	18 (0)	2 (0)	9 (1)	1 (1)
C(1)	3382 (11)	4633 (9)	3704 (17)	1 (7)	1 (5)	40 (13)	-4 (4)	16 (7)	2 (5)
C(2)	4975 (14)	4897 (9)	574 (9)	13 (4)	10 (6)	2 (8)	4 (4)	-2 (8)	-17 (6)
C(3)	6723 (16)	5515 (12)	3762 (20)	29 (10)	13 (8)	37 (17)	-8 (7)	-2 (10)	-14 (8)
C(4)	4940 (11)	3264 (10)	2924 (10)	22 (8)	5 (12)	2 (15)	6 (7)	16 (9)	-6 (9)
C(5)	4932 (11)	6716 (10)	2672 (14)	22 (6)	15 (6)	2 (9)	5 (4)	-17 (6)	-8 (5)
C(6)	3221 (14)	1270 (10)	3861 (21)	22 (9)	3 (8)	77 (17)	-13 (6)	3 (10)	-4 (8)
C(7)	1214 (12)	2464 (16)	5368 (22)	14 (8)	27 (10)	38 (18)	12 (7)	-18 (9)	-11 (10)
C(8)	1815 (12)	3932 (9)	1084 (13)	17 (10)	10 (8)	3 (16)	6 (7)	-17 (10)	-4 (8)
C(9)	3621 (12)	3484 (13)	6197 (19)	23 (10)	12 (10)	34 (19)	2 (7)	-4 (10)	10 (10)
C(10)	1197 (11)	1449 (18)	8722 (20)	1 (8)	56 (11)	38 (16)	18 (7)	-2 (8)	2 (10)
C(11)	3952 (11)	2541 (16)	9677 (22)	4 (7)	30 (10)	38 (16)	6 (6)	-7 (8)	1 (9)
O(1,1)	2648 (9)	4458 (8)	4151 (11)	13 (6)	18 (6)	25 (12)	-7 (5)	16 (7)	-2 (6)
O(1,2)	3435 (8)	4560 (7)	2783 (14)	17 (6)	20 (5)	18 (10)	-4 (4)	4 (6)	-4 (5)
O(1,3)	4007 (10)	5020 (11)	4186 (13)	8 (6)	32 (7)	24 (10)	12 (5)	4 (6)	9 (6)
O(2,1)	4398 (8)	4476 (8)	1036 (11)	5 (5)	23 (6)	27 (10)	3 (4)	-6 (6)	-30 (6)
O(2,2)	4948 (12)	5070 (12)	-410 (7)	20 (4)	24 (6)	23 (6)	14 (4)	4 (8)	-2 (6)
O(2,3)	5708 (9)	5408 (8)	1119 (10)	20 (5)	16 (6)	16 (10)	23 (4)	-9 (6)	-12 (6)
O(3,1)	5894 (10)	5072 (9)	4257 (12)	20 (6)	10 (6)	26 (10)	12 (5)	2 (6)	14 (6)
O(3,2)	6614 (8)	5670 (7)	2813 (15)	14 (6)	20 (5)	36 (10)	-5 (4)	-10 (6)	4 (5)
O(3,3)	7454 (9)	5766 (7)	4214 (12)	17 (6)	11 (7)	47 (12)	3 (5)	-7 (7)	-24 (6)
O(4,1)	5645 (8)	3887 (9)	2254 (16)	20 (6)	11 (7)	37 (12)	2 (4)	11 (7)	-11 (7)
O(4,2)	4447 (11)	3512 (10)	3301 (15)	36 (7)	7 (6)	61 (14)	8 (5)	30 (8)	4 (7)
O(4,3)	4970 (14)	2538 (11)	2875 (11)	57 (12)	21 (7)	27 (12)	5 (7)	7 (8)	8 (6)
O(5,1)	5396 (11)	6408 (12)	3464 (15)	29 (8)	26 (6)	49 (13)	-2 (6)	-18 (8)	-3 (7)
O(5,2)	4514 (8)	6180 (11)	2210 (18)	16 (5)	31 (7)	46 (15)	6 (4)	-11 (7)	-24 (7)
O(5,3)	5070 (10)	7498 (10)	2581 (8)	26 (9)	20 (8)	13 (11)	16 (6)	-5 (7)	3 (6)
W(1)	2941 (19)	1310 (19)	6681 (25)	70 (18)	56 (15)	94 (23)	36 (13)	-4 (17)	-11 (15)
W(2)	1414 (13)	124 (12)	6703 (20)	33 (8)	41 (8)	55 (15)	16 (6)	-8 (9)	-20 (8)
W(3)	3700 (15)	44 (13)	1725 (20)	43 (12)	56 (12)	41 (18)	11 (9)	20 (12)	-2 (12)
W(4)	1934 (12)	3648 (12)	8447 (16)	33 (10)	17 (9)	41 (18)	2 (7)	-14 (11)	-6 (10)
N(6,1)	3159 (13)	1669 (16)	3048 (15)	30 (10)	54 (13)	21 (17)	-2 (8)	-23 (10)	-8 (11)
N(6,2)	3967 (14)	1384 (14)	4407 (21)	6 (10)	14 (10)	50 (14)	-10 (8)	-1 (10)	10 (9)
N(6,3)	2488 (20)	481 (19)	4303 (23)	38 (12)	38 (15)	44 (17)	4 (10)	20 (12)	-7 (12)
N(7,1)	1457 (16)	3221 (14)	5611 (19)	30 (13)	27 (8)	34 (16)	10 (8)	15 (11)	-11 (9)
N(7,2)	1517 (14)	2272 (13)	4427 (14)	36 (13)	30 (12)	25 (14)	-2 (10)	-28 (11)	-15 (10)
N(7,3)	480 (18)	1860 (17)	5941 (20)	39 (13)	54 (11)	55 (14)	26 (10)	15 (11)	25 (10)
N(8,1)	2426 (12)	4463 (14)	813 (18)	1 (9)	19 (10)	37 (16)	-6 (7)	-10 (10)	28 (10)
N(8,2)	2019 (12)	3386 (12)	1828 (17)	26 (9)	20 (10)	55 (17)	4 (7)	6 (11)	38 (10)
N(8,3)	973 (22)	3658 (22)	720 (24)	46 (12)	56 (15)	38 (20)	26 (10)	-5 (13)	-12 (14)
N(9,1)	3889 (14)	4336 (14)	6251 (15)	45 (11)	36 (10)	16 (17)	22 (8)	-7 (11)	35 (10)
N(9,2)	3707 (12)	2977 (12)	5430 (14)	34 (10)	29 (8)	3 (17)	7 (7)	5 (10)	5 (8)
N(9,3)	3309 (15)	3052 (17)	7063 (22)	40 (11)	50 (11)	36 (17)	15 (9)	-3 (12)	-3 (11)
N(10,1)	1522 (13)	1831 (13)	7866 (26)	41 (12)	26 (10)	70 (15)	17 (9)	28 (12)	23 (10)
N(10,2)	1110 (12)	1854 (12)	9620 (19)	24 (10)	18 (9)	56 (17)	-4 (8)	1 (11)	-11 (9)
N(10,3)	962 (15)	622 (13)	8882 (19)	39 (10)	16 (11)	73 (16)	-3 (8)	5 (10)	-23 (10)
N(11,1)	4504 (14)	3042 (10)	9189 (14)	32 (10)	6 (8)	17 (13)	-10 (7)	-3 (9)	2 (7)
N(11,2)	3544 (12)	2850 (15)	10398 (14)	11 (12)	61 (11)	26 (13)	19 (9)	33 (10)	11 (9)
N(11,3)	3614 (16)	1672 (13)	9304 (19)	30 (12)	16 (7)	43 (18)	-1 (7)	-4 (12)	-12 (9)

a aucune déformation des atomes d'oxygène distants de 2,5 Å environ de l'atome lourd.

Le relevé des coordonnées atomiques effectué sur ces cartes a servi de point de départ pour réaliser un calcul d'affinement classique par moindre carré tenant compte de la dispersion anormale du cérium.

Remarquons que les coordonnées relevées sur les cartes de densité électronique obtenues après élimination des effets de fin de série, n'ont été modifiées par le

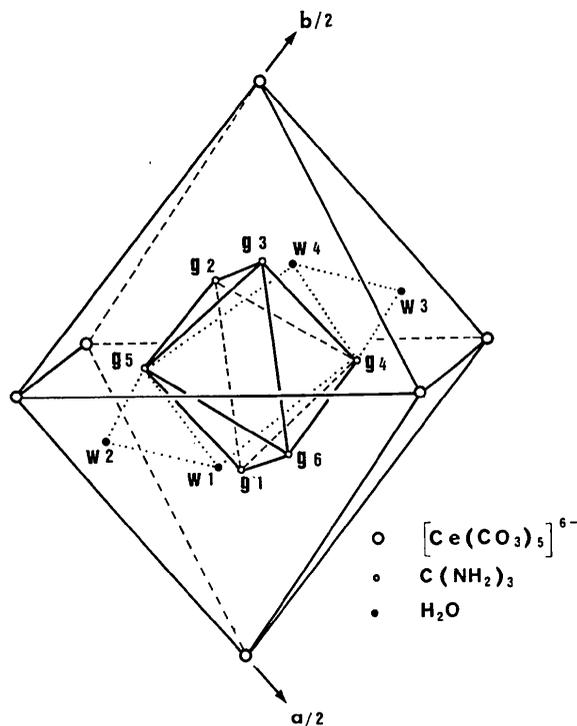


Fig. 2. Représentation de la structure, schématisée par l'assemblage compact des anions $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$, situés aux sommets d'un octaèdre, et centré par l'assemblage octaédrique des guanidines et des molécules d'eau.

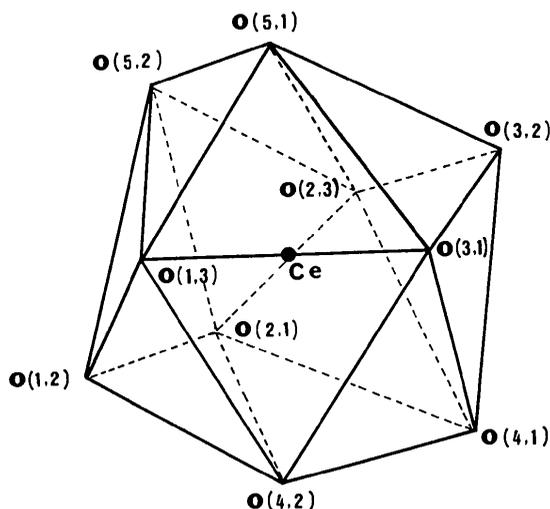


Fig. 3. Polyèdre formé par les atomes d'oxygène des groupes carbonates, autour de l'atome central $\text{M} = \text{Ce}^{\text{IV}}, \text{Th}^{\text{IV}}$.

programme d'affinement que de manière minimale. Ceci a été pour nous une expérience intéressante, car elle confirme bien qu'il faut effectuer le calcul de densité électronique de manière rigoureuse et la traiter comme une image, les filtres apodiseurs jouant un rôle essentiel. De plus, et c'est un fait important, la morphologie de ces cristaux est centrée (classe $2/m$), et nous ne pouvons pas disposer d'un repère physique de l'orientation du trièdre de référence. L'affinement fournissant au-delà de $R=0,10$ des valeurs négatives pour certains coefficients d'agitation thermique, nous avons changé l'orientation du trièdre de référence. Il a alors été possible, avec des coefficients de température tous positifs, d'obtenir un coefficient de validité des cristallographes et une corrélation réduite valant respectivement: $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,072$ et $R_{ky} = \frac{\sum |F_o \cdot F_c| / \sqrt{\sum |F_o|^2 \cdot \sum |F_c|^2}}{\sum |F_c|^2} = 0,9962$.

Les coordonnées atomiques, ainsi que les facteurs de température anisotrope avec leurs écarts types sont donnés dans le Tableau 1.* Tous les calculs ont été réalisés au centre interdisciplinaire de calcul électronique du CNRS (CIRCE) à Orsay (France).

Description et discussion de la structure

Les anions $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$, constituant un assemblage compact, sont situés aux sommets d'un réseau face centrée dont les paramètres sont ceux du cristal. En considérant la translation du réseau suivant z les anions occupent les sommets d'un octaèdre de cotes respectives $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ (Fig. 2). Les cations guanidines, considérés comme groupes ponctuels centrés sur le carbone, sont assemblés trois par trois et forment deux triangles antiparallèles $[g(1)g(2)g(4)]$ et $[g(3)g(5)g(6)]$ aux niveaux respectifs $\frac{1}{2}$ et 1 pour constituer un octaèdre.

La guanidine $g(4)$ d'un triangle est liée à la guanidine $g(5)$ d'un autre triangle par les molécules d'eau situées au niveau $\frac{1}{2}$. Le tout se place à l'intérieur de l'octaèdre formé par les anions $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$.

Environnement du cérium

Le complexe cérique contient cinq groupes carbonates, chaque groupe est 'bidenté' c'est-à-dire lié avec le cérium par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène. Le cérium a donc ici la coordinance dix, les distances $\text{Ce}-\text{O}$ variant de 2,388 Å à 2,488 Å (en moyenne 2,448 Å).

Les dix atomes d'oxygène se trouvent aux sommets d'un polyèdre (centré sur l'atome de cérium) de seize faces triangulaires et vingt quatre arêtes (Fig. 3). Un tel polyèdre 'décahexaèdre irrégulier' se rencontre rarement. Les deux triangles $\text{O}(5,1)-\text{O}(5,2)-\text{O}(2,3)$ et $\text{O}(5,1)-\text{O}(2,3)-\text{O}(3,2)$ sont presque coplanaires et la longueur de l'arête commune $\text{O}(5,1)-\text{O}(2,3)$ est la

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31066: 26 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

plus grande (3,609 Å). Les sommets forment soit des tétrons, soit des pentons.

Tableau 2 (*suite*)

Tableau 2. Angles et distances interatomiques

Polyèdre		
O(1,3)–O(1,2)–O(4,2)	75,03	(74)°
O(1,3)–O(5,2)	79,42	(75)
O(4,2)–O(2,1)	74,48	(59)
O(2,1)–O(5,2)	69,09	(60)
O(1,2)–O(1,3)–O(5,2)	60,31	(70)
O(1,2)–O(4,2)	63,27	(71)
O(5,2)–O(5,1)	40,91	(63)
O(5,1)–O(3,1)	56,98	(63)
O(3,1)–O(4,2)	62,92	(60)
O(1,2)–O(2,1)–O(4,2)	52,99	(51)
O(1,2)–O(5,2)	55,75	(54)
O(4,2)–O(4,1)	41,52	(51)
O(4,1)–O(2,3)	66,96	(62)
O(2,3)–O(5,2)	64,43	(62)
O(2,1)–O(2,3)–O(4,1)	69,14	(63)
O(2,1)–O(5,2)	74,04	(65)
O(4,1)–O(3,2)	65,00	(58)
O(3,2)–O(5,1)	49,27	(54)
O(5,1)–O(5,2)	36,11	(54)
O(3,2)–O(3,1)–O(4,1)	62,60	(64)
O(3,2)–O(5,1)	64,72	(71)
O(4,1)–O(4,2)	41,90	(53)
O(4,2)–O(1,3)	59,08	(58)
O(1,3)–O(5,1)	58,33	(63)
O(3,1)–O(3,2)–O(5,1)	66,56	(71)
O(3,1)–O(4,1)	74,57	(67)
O(5,1)–O(2,3)	84,48	(66)
O(2,3)–O(4,1)	62,24	(57)
O(4,2)–O(4,1)–O(3,1)	67,15	(69)
O(4,2)–O(2,1)	79,50	(71)
O(3,1)–O(3,2)	42,83	(52)
O(3,2)–O(2,3)	52,76	(54)
O(2,3)–O(2,1)	43,90	(52)
O(4,1)–O(4,2)–O(2,1)	58,97	(66)
O(4,1)–O(3,1)	70,95	(70)
O(2,1)–O(1,2)	52,53	(54)
O(1,2)–O(1,3)	41,70	(58)
O(1,3)–O(3,1)	58,00	(58)
O(5,2)–O(5,1)–O(2,3)	55,74	(75)
O(5,2)–O(1,3)	78,53	(86)
O(2,3)–O(3,2)	46,25	(56)
O(3,2)–O(3,1)	48,71	(64)
O(3,1)–O(1,3)	64,70	(68)
O(5,1)–O(5,2)–O(1,3)	60,56	(80)
O(5,1)–O(2,3)	88,15	(84)
O(1,3)–O(1,2)	40,27	(57)
O(1,2)–O(2,1)	55,15	(57)
O(2,1)–O(2,3)	41,53	(52)
Groupes guanidines		
N(6,1)–C(6)–N(6,2)	125,23	(2,14)°
N(6,1)–N(6,3)	125,61	(2,11)
N(6,2)–N(6,3)	108,61	(2,04)
N(7,1)–C(7)–N(7,2)	115,91	(2,22)
N(7,1)–N(7,3)	119,18	(2,28)
N(7,2)–N(7,3)	123,27	(2,09)
N(8,1)–C(8)–N(8,2)	112,78	(1,79)
N(8,1)–N(8,3)	131,52	(2,20)
N(8,2)–N(8,3)	114,85	(1,96)
N(9,1)–C(9)–N(9,2)	129,42	(1,94)
N(9,1)–N(9,3)	117,24	(2,06)
N(9,2)–N(9,3)	112,85	(2,00)
N(10,1)–C(10)–N(10,2)	125,24	(2,20)
N(10,1)–N(10,3)	125,30	(2,29)
N(10,2)–N(10,3)	109,30	(2,08)
N(11,1)–C(11)–N(11,2)	117,03	(2,14)
N(11,1)–N(11,3)	118,44	(2,12)
N(11,2)–N(11,3)	122,73	(2,05)

Groupes carbonates

O(1,1)–C(1)–O(1,2)	121,69	(1,62)°
O(1,1)–O(1,3)	116,37	(1,68)
O(1,2)–O(1,3)	120,44	(1,72)
O(2,1)–C(2)–O(2,2)	124,95	(1,57)
O(2,1)–O(2,3)	117,56	(1,45)
O(2,2)–O(2,3)	116,13	(1,40)
O(3,1)–C(3)–O(3,2)	111,75	(1,81)
O(3,1)–O(3,3)	124,39	(1,87)
O(3,2)–O(3,3)	123,71	(1,97)
O(4,1)–C(4)–O(4,2)	117,44	(1,55)
O(4,1)–O(4,3)	112,63	(1,47)
O(4,2)–O(4,3)	129,54	(1,77)
O(5,1)–C(5)–O(5,2)	110,70	(1,74)
O(5,1)–O(5,3)	119,01	(1,56)
O(5,2)–O(5,3)	130,24	(1,83)

Polyèdre

Ce–O(1,2)	2,388 (14) Å	Ce–O(3,2)	2,483 (15) Å
–O(1,3)	2,485 (17)	–O(4,1)	2,470 (16)
–O(2,1)	2,488 (14)	–O(4,2)	2,468 (17)
–O(2,3)	2,412 (14)	–O(5,1)	2,422 (19)
–O(3,1)	2,435 (16)	–O(5,2)	2,429 (18)
O(1,2)–O(1,3)	2,094 (22)	O(2,3)–O(3,2)	2,619 (20)
–O(2,1)	2,797 (20)	–O(4,1)	2,911 (21)
–O(4,2)	2,811 (22)	–O(5,1)	3,609 (23)
–O(5,2)	2,814 (23)	–O(5,2)	2,984 (23)
O(1,3)–O(3,1)	3,006 (23)	O(3,1)–O(3,2)	2,283 (22)
–O(4,2)	3,041 (24)	–O(4,1)	3,237 (23)
–O(5,1)	2,830 (26)	–O(4,2)	3,156 (23)
–O(5,2)	3,184 (25)	–O(5,1)	2,788 (25)
O(2,1)–O(2,3)	2,193 (19)	O(3,2)–O(4,1)	2,981 (22)
–O(4,1)	2,956 (21)	–O(5,1)	2,747 (24)
–O(4,2)	3,392 (22)	O(4,1)–O(4,2)	2,287 (24)
–O(5,2)	3,180 (23)	O(5,1)–O(5,2)	2,128 (27)

Groupes guanidines

C(6)–N(6,1)	1,277 (32) Å	N(6,1)–N(6,2)	2,339 (33) Å
–N(6,2)	1,357 (33)	N(6,1)–N(6,3)	2,542 (38)
–N(6,3)	1,577 (38)	N(6,2)–N(6,3)	2,588 (31)
C(7)–N(7,1)	1,238 (35)	N(7,1)–N(7,2)	2,239 (32)
–N(7,2)	1,402 (33)	N(7,1)–N(7,3)	2,360 (37)
–N(7,3)	1,494 (37)	N(7,2)–N(7,3)	2,548 (35)
C(8)–N(8,1)	1,153 (28)	N(8,1)–N(8,2)	2,165 (30)
–N(8,2)	1,439 (26)	N(8,1)–N(8,3)	2,304 (41)
–N(8,3)	1,372 (38)	N(8,2)–N(8,3)	2,369 (40)
C(9)–N(9,1)	1,349 (31)	N(9,1)–N(9,2)	2,438 (29)
–N(9,2)	1,348 (29)	N(9,1)–N(9,3)	2,309 (34)
–N(9,3)	1,356 (35)	N(9,2)–N(9,3)	2,252 (33)
C(10)–N(10,1)	1,317 (36)	N(10,1)–N(10,2)	2,401 (33)
–N(10,2)	1,387 (32)	N(10,1)–N(10,3)	2,347 (35)
–N(10,3)	1,325 (34)	N(10,2)–N(10,3)	2,212 (32)
C(11)–N(11,1)	1,197 (31)	N(11,1)–N(11,2)	2,167 (28)
–N(11,2)	1,342 (32)	N(11,1)–N(11,3)	2,288 (30)
–N(11,3)	1,461 (34)	N(11,2)–N(11,3)	2,461 (32)

Groupes carbonates

C(1)–O(1,1)	1,267 (23) Å	O(1,1)–O(1,2)	2,173 (20) Å
–O(1,2)	1,221 (23)	O(1,1)–O(1,3)	2,089 (22)
–O(1,3)	1,192 (25)	O(1,2)–O(1,3)	2,094 (22)
C(2)–O(2,1)	1,147 (21)	O(2,1)–O(2,2)	2,197 (21)
–O(2,2)	1,328 (23)	O(2,1)–O(2,3)	2,193 (19)
–O(2,3)	1,413 (21)	O(2,2)–O(2,3)	2,327 (21)
C(3)–O(3,1)	1,459 (29)	O(3,1)–O(3,2)	2,283 (22)
–O(3,2)	1,297 (28)	O(3,1)–O(3,3)	2,410 (21)
–O(3,3)	1,264 (28)	O(3,2)–O(3,3)	2,258 (20)
C(4)–O(4,1)	1,549 (23)	O(4,1)–O(4,2)	2,287 (24)
–O(4,2)	1,114 (24)	O(4,1)–O(4,3)	2,316 (24)
–O(4,3)	1,226 (24)	O(4,2)–O(4,3)	2,117 (25)
C(5)–O(5,1)	1,461 (26)	O(5,1)–O(5,2)	2,128 (27)
–O(5,2)	1,114 (26)	O(5,1)–O(5,3)	2,343 (24)
–O(5,3)	1,255 (23)	O(5,2)–O(5,3)	2,150 (23)

Tableau 2 (suite)

Distances des liaisons			
$W(1)-W(2)$	2,626 (38) Å	$W(3)-W(4)$	3,065 (31) Å
-N(9,3)	2,816 (41)	-N(9,1)	2,962 (32)
-N(10,1)	3,096 (41)	-O(3,3)	2,907 (28)
-O(5,2)	2,980 (36)	-O(2,2)	2,635 (29)
$W(2)-N(10,3)$	2,127 (32)	$W(4)-N(10,1)$	2,985 (33)
-O(1,1)	2,787 (26)	-N(9,3)	3,243 (34)
-O(2,2)	2,881 (28)	-O(4,1)	2,722 (26)
$N(6,1)-O(3,2)$	2,763 (27)	$N(8,2)-O(1,2)$	2,793 (25)
-O(4,3)	2,824 (29)	-O(5,3)	3,114 (25)
$N(6,2)-O(1,3)$	2,943 (30)	$N(8,3)-O(3,1)$	3,069 (38)
-O(4,3)	2,898 (31)	-O(5,3)	3,010 (37)
$N(6,3)-O(1,1)$	2,712 (34)	$N(9,1)-O(1,3)$	2,925 (27)
-O(2,3)	2,876 (34)	$N(9,2)-O(4,2)$	3,061 (26)
$N(7,1)-O(1,1)$	3,020 (28)	$N(10,2)-O(5,1)$	2,769 (29)
-O(4,1)	2,913 (29)	$N(10,3)-O(3,1)$	2,600 (28)
$N(7,2)-O(2,3)$	3,050 (25)	$N(11,1)-O(2,2)$	3,266 (25)
$N(7,3)-O(2,2)$	2,915 (32)	-O(5,3)	2,751 (24)
-O(4,3)	2,995 (33)	$N(11,2)-O(2,1)$	2,755 (25)
$N(8,1)-O(1,2)$	3,031 (26)	$N(11,3)-O(3,3)$	2,791 (28)
-O(3,3)	3,009 (26)	-O(5,2)	2,729 (30)

Les groupes carbonates

Les distances et les angles correspondent à ceux de la littérature, avec de légères déformations (Tableau 2). Les variations des distances C-O entre oxygènes, liés ou non au cérium, ne sont pas significatives. Il n'y a donc pas de discrimination systématique dans les liaisons C-O des groupes carbonates. Les différences minimales observées dépendent surtout de l'environnement de chaque atome d'oxygène qui, outre sa liaison avec l'atome de carbone, contracte de 1 à 3 liaisons avec les hydrogènes des molécules d'eau ou des groupes guanidines voisins (Fig. 4).

Les groupes guanidines

Les distances et les angles consignés dans le Tableau 2 sont du même ordre de grandeur, que ceux donnés

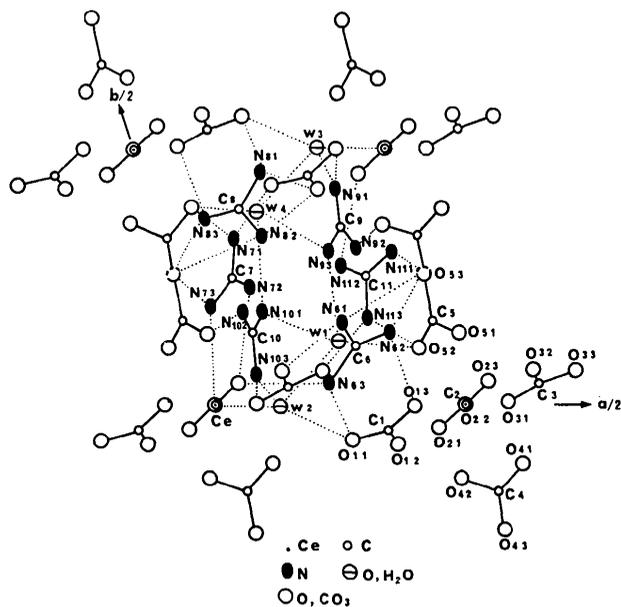


Fig. 4. Nomenclature des atomes dans l'unité asymétrique, et liaisons interatomiques.

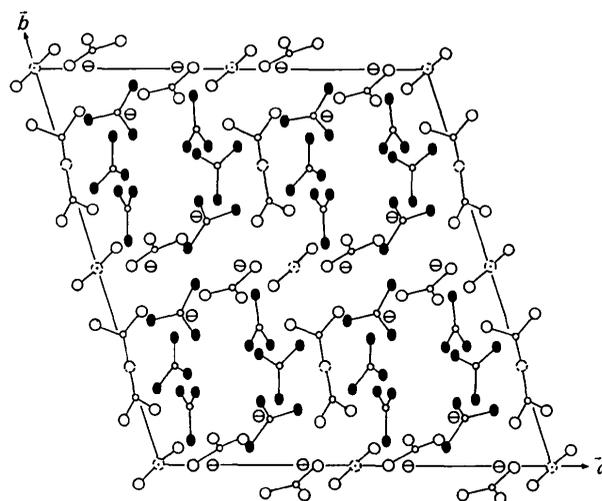


Fig. 5. Projection de la structure suivant c.

par la littérature, pour des composés similaires. Les distances C-N les plus courtes permettent de localiser, partiellement ou totalement, l'éventuelle double liaison. Tous les groupes N-H donnent des liaisons hydrogène avec les oxygènes des groupes carbonates ou des molécules d'eau voisines (Fig. 4).

Les molécules d'eau

Les molécules d'eau du cristal, au nombre de quatre par unité asymétrique, constituent deux groupes distincts:

- Le premier groupe, formé des molécules $W(1)$ et $W(4)$, joue essentiellement un rôle de lien à l'intérieur d'un octaèdre de six guanidines. $W(1)$ et $W(4)$ se placent entre $g(4)$ et $g(5)$ et rendent solitaires les faces $g(1)g(2)g(4)$ et $g(3)g(5)g(6)$ de cet octaèdre (Fig. 2).

- Le second groupe $W(2)$ et $W(3)$, contribue à la fois à renforcer indirectement les liaisons précédentes et à lier entre eux les octaèdres de guanidines proches voisins. Chaque molécule d'eau de ce groupe, liée à la molécule d'eau du premier type [$W(1)$ ou $W(4)$] et à la guanidine [$g(4)$ ou $g(5)$] les plus proches, est en effet également liée aux oxygènes de deux groupes carbonates d'un octaèdre voisin.

Remarquons que si nous ramenons schématiquement les guanidines à leur centre de gravité, la structure possède un centre de symétrie. En réalité, du fait de la disposition des atomes d'azote des guanidines, ce centre n'existe pas. C'est pourquoi la morphologie est centrosymétrique alors que la structure fine ne l'est pas.

Nous remercions M. Bernard Bachet pour le soin qu'il a mis pour nous fournir des mesures correctes.

Références

- COOLEY, J. W. & TUKEY, J. W. (1965). *Math. Comput.* **19**, 297-301.
 DERVIN, J., FAUCHERRE, J., HERPIN, P. & VOLIOTIS, S. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2634-2637.
 LIFCHITZ, A. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 86-92.
 VOLIOTIS, S. & RIMSKY, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2612-2625.