

Tableau 2 (suite)

Distances des liaisons

$W(1)-W(2)$	2,741 (25) Å	$W(3)-W(4)$	3,005 (23) Å
-N(9,3)	2,867 (26)	-N(9,1)	3,039 (24)
-N(10,1)	3,195 (25)	-O(3,3)	2,872 (20)
-O(5,2)	2,906 (24)	-O(2,2)	2,821 (20)
$W(2)-N(10,3)$	3,040 (21)	$W(4)-N(10,1)$	2,970 (20)
-O(1,1)	2,826 (16)	-N(9,3)	3,132 (21)
-O(2,2)	2,711 (16)	-O(4,1)	2,765 (18)
$N(6,1)-O(3,2)$	2,759 (19)	$N(8,2)-O(1,2)$	2,798 (19)
-O(4,3)	3,008 (21)	-O(5,3)	2,957 (20)
$N(6,2)-O(1,3)$	2,988 (19)	$N(8,3)-O(3,1)$	3,019 (24)
-O(4,3)	2,984 (20)	-O(5,3)	2,951 (24)
$N(6,3)-O(1,1)$	2,721 (20)	$N(9,1)-O(1,3)$	2,839 (19)
-O(2,3)	2,940 (19)	$N(9,2)-O(4,2)$	3,010 (17)
$N(7,1)-O(1,1)$	2,958 (20)	$N(10,2)-O(5,1)$	2,868 (17)
-O(4,1)	2,826 (20)	$N(10,3)-O(3,1)$	2,750 (19)
$N(7,2)-O(2,3)$	3,008 (17)	$N(11,1)-O(2,2)$	3,200 (17)
$N(7,3)-O(2,2)$	2,971 (20)	-O(5,3)	2,857 (18)
-O(4,3)	2,910 (21)	$N(11,2)-O(2,1)$	2,840 (16)
$N(8,1)-O(1,2)$	3,070 (17)	$N(11,3)-O(3,3)$	2,817 (20)
-O(3,3)	3,015 (17)	-O(5,2)	2,857 (20)

des atomes d'oxygène qui explique ces variations. La nature des liaisons entre les groupes N-H et les oxygènes voisins et le rôle des quatre molécules d'eau présentent une complète identité dans les complexes cérique et thorique.

Les distances et les angles sont consignés dans le Tableau 2.

Nous sommes heureux de remercier M. Bernard Bachet pour l'aide qu'il nous apporte à la mise en forme des mesures.

Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Birmingham: Kynoch Press.
- MALIK, K. M. A. & JEFFERY, J. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2687-2692.
- MAZHAR-UL-HAQUE, CAUGHLAN, C. N., HART, F. A. & VAN NICE, R. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 115-123.
- VOLIOTIS, S., RIMSKY, A. & FAUCHERRE, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2607-2611.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2615

Etude Structurale des Carbonates Complexes de Cérium et de Thorium.

III. Structure Cristalline et Moléculaire du Pentacarbonatothorate de Sodium Dodécahydraté, $\text{Na}_6 [\text{Th}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

PAR S. VOLIOTIS

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

ET A. RIMSKY

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

(Reçu le 20 mars 1975, accepté le 11 avril 1975)

The crystal structure of $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ has been determined by three-dimensional X-ray diffraction techniques. The crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$, with two molecules per cell, and unit-cell dimensions $a=9.60$ (2), $b=9.92$ (2), $c=13.64$ (3) Å, $\alpha=90.47$ (18), $\beta=104.38$ (21), $\gamma=95.52$ (19)°. The structure was solved by Patterson and Fourier analysis, and refined by least-squares methods to a final R value, for 4806 reflexions, of 0.060, including full corrections for anomalous dispersion ($\Delta f'$ and $\Delta f''$) for the thorium atoms only. All the five carbonate groups are bidentate and the thorium atoms have a coordination number of ten. The oxygen atoms are at the vertices of an 'irregular decahedron'. The average Th-O distance is 2.505 Å. The sodium atoms have an irregular octahedral coordination.

Cette étude structurale est destinée à mettre en évidence la conséquence du remplacement du cation guanidinium par l'ion Na^+ sur la structure cristalline, la coordination de l'atome central et le mode de liaisons des groupements carbonates.

Etude expérimentale

Morphologie des cristaux

L'étude du faciès a été effectuée sur plusieurs cristaux au microscope et au goniomètre optique à deux

circles (Fig. 1). Les cristaux incolores ont des faces bien formées. La présence des faces opposées permet de conclure à l'existence d'un centre de symétrie confirmé ensuite par la détermination de la structure. La face (001) montre au microscope polarisant, pour la longueur d'onde du $\text{Na } \lambda_j = 589$ nm, deux directions d'extinction situées à 45° de part et d'autre de l'axe a . Les indices de réfraction valent respectivement $n_g = 1,495$ (0,001) pour la direction sensiblement normale à la trace de la face (1 $\bar{1}$ 0), et $n_p = 1,490$ (0,001) pour l'autre. Les stries de croissance les plus importantes

sont orientées suivant la direction d'allongement **a** et la direction **b**. Le faciès, aplati suivant la direction **c**, est allongé suivant **a** et présente l'aspect d'une plaquette hexagonale.

Données cristallographiques

L'étude préliminaire, effectuée sur chambre photographique, conduit sans ambiguïté au système triclinique. Par ailleurs, la morphologie des cristaux impose le groupe spatial $P\bar{1}$. Les paramètres de la maille choisie sont: $a=9,60$ (2); $b=9,92$ (2); $c=13,64$ (3) Å; $\alpha=90,47$ (18); $\beta=104,38$ (21); $\gamma=95,52$ (19)°; $M=885,7$; $Z=2$, $V=1248$ Å³, $D_c=2,35$; $D_m=2,31$ g cm⁻³. Groupe spatial $P\bar{1}$.

L'enregistrement des réflexions pour la moitié de la sphère réciproque a été effectué sur un diffractomètre à quatre cercles, avec la longueur d'onde du molybdène ($\lambda_{Mo K\alpha}=0,7107$) dans un domaine θ maximum 35°. Les 4806 réflexions indépendantes mesurées, sans corrections d'absorption, ont été retenues pour la détermination de la structure.

Etude structurale

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd à l'aide des programmes utilisés pour les structures précédentes (Voliotis, Rimsky & Faucherre, 1975). Sur la fonction de Patterson nous avons pu localiser les vecteurs interatomiques Th-Th et nous en avons déduit les coordonnées atomiques. Des calculs successifs de densité électronique ont permis de localiser d'abord les atomes des groupements carbonates autour du thorium (Fig. 2), puis les atomes de sodium et enfin les atomes d'oxygène correspondant aux douze molécules d'eau. Après avoir déterminé le contenu atomique de l'unité asymétrique, nous avons commencé les cycles d'affinement (Busing, Martin & Levy, 1962) sur les coordonnées atomiques et sur les facteurs de température, isotropes d'abord, puis anisotropes. Après quelques cycles, le coefficient R conventionnel des cristallographes se stabilise à la valeur 0,060. Toutes les variations des paramètres

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

$$T = \exp(-[\beta_{11}h^2a^{*2} + \beta_{22}k^2b^{*2} + \beta_{33}l^2c^{*2} + 2\beta_{12}a^*b^* \cos \gamma^* + 2\beta_{13}a^*c^* \cos \beta^* + 2\beta_{23}b^*c^* \cos \alpha^*]).$$

Lorsque l'erreur est nulle, considérer celle-ci comme étant égale à $0,5 \times 10^{-4}$ au lieu de 0.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Th	2343 (0)	2828 (0)	2294 (0)	24 (0)	0 (0)	19 (0)	5 (0)	-1 (0)	-3 (0)
C(1)	4848 (13)	4272 (12)	1726 (9)	61 (16)	15 (14)	21 (8)	-2 (9)	-2 (7)	-9 (6)
C(2)	1053 (13)	2844 (12)	86 (9)	44 (15)	11 (13)	27 (8)	-2 (8)	0 (7)	4 (6)
C(3)	2261 (13)	5314 (12)	3480 (9)	59 (16)	31 (14)	11 (7)	6 (9)	2 (7)	-1 (6)
C(4)	3846 (13)	528 (12)	3259 (10)	54 (16)	10 (14)	26 (8)	16 (9)	-4 (7)	1 (6)
C(5)	-356 (12)	1260 (12)	2526 (10)	19 (14)	35 (15)	34 (9)	2 (9)	2 (7)	-7 (7)
O(1,1)	4851 (10)	3066 (9)	2117 (8)	51 (12)	14 (10)	43 (7)	9 (7)	2 (6)	5 (5)
O(1,2)	5887 (10)	4819 (10)	1432 (8)	56 (13)	40 (11)	54 (8)	1 (8)	22 (7)	12 (7)
O(1,3)	3656 (9)	4833 (9)	1678 (8)	46 (12)	17 (10)	48 (7)	12 (7)	15 (6)	3 (6)
O(2,1)	471 (10)	2721 (9)	-841 (7)	63 (12)	29 (10)	28 (6)	16 (7)	-10 (6)	-5 (5)
O(2,2)	2188 (9)	2204 (8)	516 (7)	56 (11)	22 (10)	23 (6)	21 (7)	6 (5)	1 (5)
O(2,3)	615 (9)	3597 (8)	711 (7)	40 (11)	2 (9)	39 (6)	12 (6)	-2 (5)	-6 (5)
O(3,1)	1302 (9)	5017 (9)	2630 (7)	23 (10)	31 (10)	34 (6)	11 (6)	-4 (5)	-7 (5)
O(3,2)	3206 (9)	4418 (8)	3753 (7)	54 (12)	15 (10)	35 (6)	7 (7)	-6 (6)	-8 (5)
O(3,3)	2299 (11)	6345 (9)	4031 (7)	94 (14)	24 (11)	33 (6)	26 (8)	3 (7)	-14 (6)
O(4,1)	3219 (9)	551 (9)	2317 (7)	49 (11)	15 (10)	43 (7)	26 (7)	-13 (6)	-9 (5)
O(4,2)	4450 (10)	-449 (9)	3661 (8)	62 (12)	33 (11)	42 (7)	36 (8)	3 (6)	7 (6)
O(4,3)	3796 (11)	1628 (9)	3786 (7)	95 (14)	23 (11)	28 (6)	5 (8)	-5 (6)	0 (5)
O(5,1)	466 (11)	2159 (10)	3197 (9)	83 (14)	43 (12)	53 (8)	-24 (9)	21 (8)	-32 (7)
O(5,2)	160 (10)	1060 (9)	1761 (7)	60 (12)	34 (11)	30 (6)	-11 (7)	7 (6)	-13 (5)
O(5,3)	-1498 (10)	666 (10)	2637 (9)	42 (12)	32 (11)	72 (9)	1 (8)	16 (7)	-2 (7)
W(1)	8208 (10)	499 (9)	-75 (8)	72 (13)	26 (11)	39 (7)	18 (8)	-3 (6)	-4 (6)
W(2)	7479 (12)	3400 (11)	397 (9)	85 (15)	64 (13)	49 (8)	24 (10)	10 (8)	-9 (7)
W(3)	6114 (11)	7417 (10)	852 (8)	68 (13)	39 (11)	46 (7)	16 (8)	9 (7)	8 (6)
W(4)	5633 (12)	657 (11)	1160 (8)	87 (15)	58 (13)	43 (7)	18 (9)	7 (7)	-12 (7)
W(5)	3408 (10)	7618 (9)	1962 (8)	66 (13)	23 (11)	47 (7)	17 (8)	1 (7)	0 (6)
W(6)	8545 (11)	5572 (10)	2825 (8)	70 (13)	49 (12)	48 (8)	9 (9)	7 (7)	1 (7)
W(7)	632 (10)	8301 (9)	3159 (8)	69 (13)	25 (11)	45 (7)	16 (8)	-6 (7)	-6 (6)
W(8)	6851 (13)	8115 (12)	3463 (10)	91 (16)	70 (14)	70 (10)	8 (11)	20 (9)	-6 (9)
W(9)	7068 (10)	2404 (10)	3616 (8)	58 (12)	55 (12)	34 (7)	11 (8)	-3 (6)	-9 (6)
W(10)	6042 (11)	5683 (11)	4190 (9)	61 (14)	83 (14)	45 (8)	0 (9)	1 (7)	12 (7)
W(11)	8156 (17)	76 (14)	5123 (11)	196 (24)	94 (17)	71 (11)	42 (15)	-26 (12)	-37 (10)
W(12)	9567 (11)	6555 (10)	5093 (8)	83 (14)	41 (12)	45 (7)	1 (9)	3 (7)	-17 (7)
Na(1)	4075 (6)	8632 (6)	484 (5)	57 (7)	50 (7)	54 (4)	15 (5)	11 (4)	14 (4)
Na(2)	1463 (6)	5897 (5)	953 (5)	76 (7)	16 (6)	44 (4)	10 (4)	5 (4)	1 (3)
Na(3)	1250 (6)	8983 (5)	1614 (4)	53 (7)	22 (6)	41 (4)	1 (4)	2 (3)	-13 (3)
Na(4)	8194 (7)	8014 (7)	2252 (5)	67 (8)	77 (8)	51 (5)	8 (5)	1 (4)	5 (4)
Na(5)	8216 (6)	4504 (6)	4353 (5)	66 (7)	51 (7)	42 (4)	2 (5)	4 (4)	-8 (4)
Na(6)	6111 (6)	1656 (6)	4979 (4)	73 (8)	67 (7)	30 (4)	-13 (5)	-5 (4)	8 (4)

étant alors inférieures aux écarts types, nous avons arrêté l'affinement. Une correction complète pour la dispersion anormale ($\Delta f'$ et $\Delta f''$) a été effectuée pour les atomes de thorium.

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique donnés par Cromer, Larson & Waber (1964), et Mann (1968).

Les coordonnées atomiques, ainsi que les facteurs de température avec leurs écarts types sont consignés dans le Tableau 1 (calculs réalisés sur l'ordinateur I.B.M. 370/168 au CIRCE, Orsay, France).*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31068: 29 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.

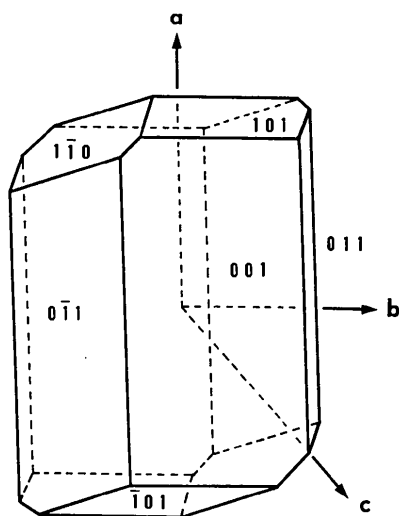


Fig. 1. Morphologie du cristal $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.



Fig. 2. Section de la densité électronique au niveau $z = \frac{7}{32}$ mettant en évidence le groupe carbonate au voisinage du thorium.

Description et discussion de la structure

La structure est constituée par un assemblage compact d'anions $[\text{Th}(\text{CO}_3)_3]^{6-}$ dans un réseau à volume centré (I) dont les paramètres sont ceux du cristal; ces anions sont situés aux sommets d'un octaèdre. Les atomes libres d'oxygène des groupements CO_3 et H_2O forment des octaèdres centrés sur un cation Na^+ . Trois octaèdres de ce type Na(1), Na(2) et Na(3), enchaînés entre eux par une arête, établissent dans la direction **b** la liaison entre deux anions, l'un par une arête, l'autre par une face. Deux chaînons triocataédriques, déduits par translation dans la direction **a**, sont liés entre eux par l'octaèdre Na(4) qui partage une arête avec l'un d'eux et un sommet avec l'autre. Cet ensemble constitue une couche parallèle au plan *ab* du cristal. Entre deux couches voisines se forme, par mise en commun d'une arête, une chaîne d'octaèdres centrés sur les Na(5) et Na(6) dans la direction **a**+**b**. Suivant la direction **c**, normale à **a**+**b**, cette chaîne lie deux couches voisines par l'intermédiaire à la fois des groupements CO_3 des anions et des octaèdres du type Na(4) décrits précédemment (Fig. 3).

Environnement du thorium

Le thorium est entouré par dix atomes d'oxygène appartenant à cinq groupes carbonates 'bidentés'; les distances Th-O sont comprises entre 2,453 et 2,561 Å (distance moyenne 2,505 Å). Les dix atomes d'oxygène constituent un 'décahexaèdre irrégulier', avec seize faces triangulaires et vingt quatre arêtes. Il diffère très peu de celui décrit dans un article précédent (Voliotis *et al.*, 1975). La distance O(5,1)-O(2,3) (3,722 Å) étant plus courte que celle séparant O(5,2) de O(3,1), le sommet O(5,1) devient un hexon (Fig. 4). Les autres sommets forment des tétrons et des pentons. De plus, les triangles pris deux à deux: O(5,1) O(5,2) O(4,1) et O(5,1) O(4,1) O(4,3) ou encore O(5,1) O(5,2) O(2,3) et O(5,1) O(2,3) O(3,1) sont pratiquement coplanaires et leurs arêtes communes O(5,1)-O(4,1) (3,650 Å) et O(5,1)-O(2,3) (3,722 Å) constituent les plus grandes distances entre oxygènes voisins (Tableau 2).

Les groupes carbonates

Les distances et les angles donnés dans le Tableau 2 sont, dans la limite d'erreur, du même ordre que ceux de la littérature. On peut noter que la distance carbone-oxygène est la plus faible lorsque ce dernier atome n'est pas lié au thorium (distance moyenne 1,245 Å), il y a donc là vraisemblablement localisation partielle d'une double liaison.

Environnement du sodium

Les six atomes de sodium constituent avec les six atomes d'oxygène des groupes carbonates et des molécules d'eau qui les entourent, six octaèdres déformés (Fig. 5). La nature de ces octaèdres dépend de l'environnement de chaque atome de sodium. Les distances Na-O consignées dans le Tableau 2 sont

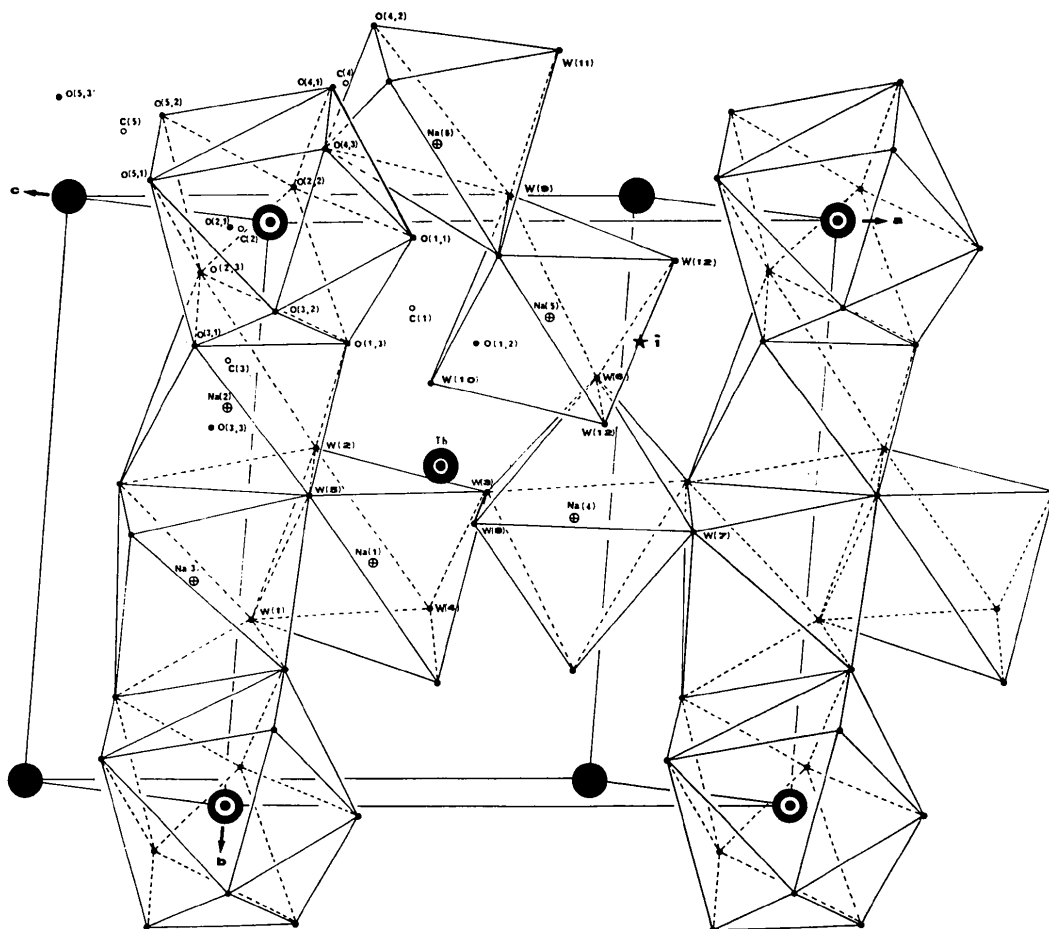


Fig. 3. Représentation de l'unité asymétrique structurale de même orientation, avec répétition de certains éléments par translation *a* et *b*. La seconde unité asymétrique de la maille sera déduite par l'opération du centre de symétrie *I*, situé au milieu de l'arête *W*(12)-*W*(12) de l'octaèdre *Na*(5), figuré par une étoile.

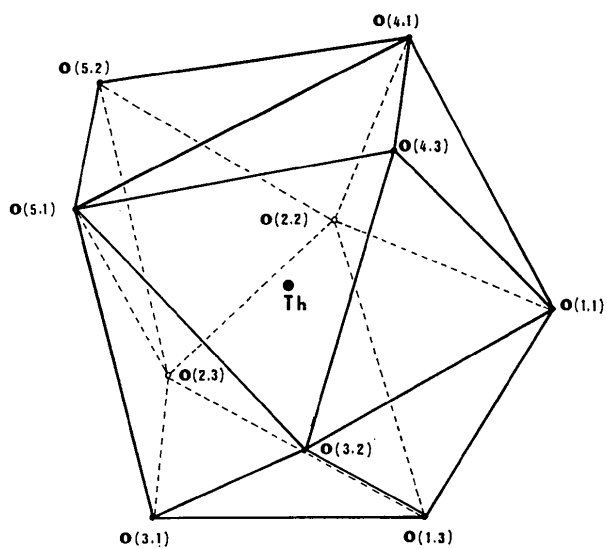


Fig. 4. 'Décahétraèdre irrégulier' formé par les atomes d'oxygène des groupes carbonates autour de l'atome lourd $M = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{Ce}^{\text{IV}}$.

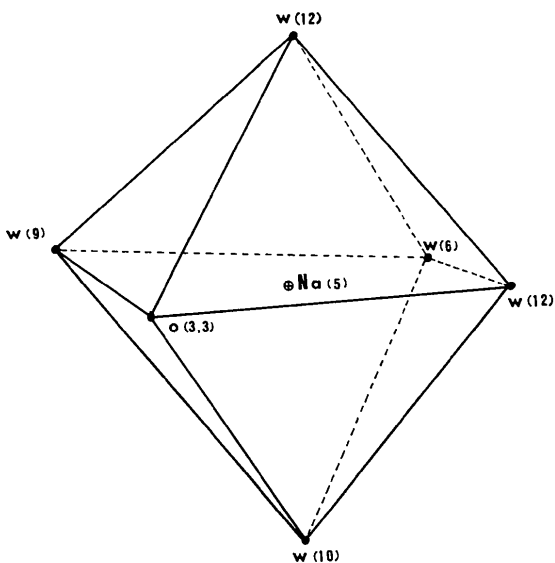


Fig. 5. Octaèdre formé autour de l'atome de sodium.

sensiblement identiques à celles de la littérature pour la même coordinance du Na(6). La déformation des octaèdres centrés sur Na(4) et Na(6) est la plus

Tableau 2. Angles et distances interatomiques

Groupes carbonates

O(1,1)–C(1)–O(1,2)	122,71 (1,08)°
O(1,1)–O(1,3)	113,61 (1,01)
O(1,2)–O(1,3)	123,68 (1,09)
O(2,1)–C(2)–O(2,2)	122,00 (1,02)
O(2,1)–O(2,3)	123,88 (1,03)
O(2,2)–O(2,3)	114,12 (0,97)
O(3,1)–C(3)–O(3,2)	114,74 (0,99)
O(3,1)–O(3,3)	124,32 (1,05)
O(3,2)–O(3,3)	120,92 (1,04)
O(4,1)–C(4)–O(4,2)	123,65 (1,08)
O(4,1)–O(4,3)	114,81 (1,03)
O(4,2)–O(4,3)	121,54 (1,08)
O(5,1)–C(5)–O(5,2)	113,22 (1,05)
O(5,1)–O(5,3)	122,90 (1,12)
O(5,2)–O(5,3)	123,88 (1,12)

Polyèdre

O(1,3)–O(1,1)–O(3,2)	60,77 (38)°
O(1,3)–O(2,2)	71,19 (40)
O(3,2)–O(4,3)	53,10 (31)
O(4,3)–O(4,1)	43,38 (33)
O(4,1)–O(2,2)	61,35 (33)
O(1,1)–O(1,3)–O(2,2)	66,28 (40)
O(1,1)–O(3,2)	79,50 (41)
O(2,2)–O(2,3)	42,40 (30)
O(2,3)–O(3,1)	57,77 (32)
O(3,1)–O(3,2)	44,01 (32)
O(2,3)–O(2,2)–O(1,3)	67,70 (38)
O(2,3)–O(5,2)	66,54 (38)
O(1,3)–O(1,1)	42,53 (31)
O(1,1)–O(4,1)	57,67 (32)
O(4,1)–O(5,2)	58,48 (32)
O(2,2)–O(2,3)–O(5,2)	70,32 (39)
O(2,2)–O(1,3)	69,91 (38)
O(5,2)–O(5,1)	35,78 (29)
O(5,1)–O(3,1)	52,95 (30)
O(3,1)–O(1,3)	58,78 (32)
O(3,2)–O(3,1)–O(1,3)	70,46 (39)
O(3,2)–O(5,1)	73,95 (40)
O(1,3)–O(2,3)	63,44 (33)
O(2,3)–O(5,1)	78,25 (35)
O(3,1)–O(3,2)–O(5,1)	64,86 (39)
O(3,1)–O(1,3)	65,53 (39)
O(5,1)–O(4,3)	62,85 (34)
O(4,3)–O(1,1)	57,29 (32)
O(1,1)–O(1,3)	39,72 (30)
O(4,3)–O(4,1)–O(5,1)	60,31 (39)
O(4,3)–O(1,1)	72,19 (42)
O(5,1)–O(5,2)	36,61 (30)
O(5,2)–O(2,2)	61,71 (33)
O(2,2)–O(1,1)	60,99 (33)
O(4,1)–O(4,3)–O(1,1)	64,43 (41)
O(4,1)–O(5,1)	83,24 (43)
O(1,1)–O(3,2)	69,61 (35)
O(3,2)–O(5,1)	63,83 (35)
O(5,2)–O(5,1)–O(4,1)	53,61 (40)
O(5,2)–O(2,3)	52,57 (39)
O(4,1)–O(4,3)	36,46 (30)
O(4,3)–O(3,2)	53,31 (33)
O(3,2)–O(3,1)	41,19 (32)
O(3,1)–O(2,3)	48,80 (30)
O(5,1)–O(5,2)–O(2,3)	91,64 (45)
O(5,1)–O(4,1)	89,78 (45)
O(2,3)–O(2,2)	43,14 (31)
O(2,2)–O(4,1)	59,81 (33)

Tableau 2 (suite)

Polyèdre

Th–O(1,1)	2,467 (9) Å	Th–O(3,2)	2,453 (9) Å
–O(1,3)	2,515 (9)	–O(4,1)	2,483 (9)
–O(2,2)	2,463 (9)	–O(4,3)	2,542 (10)
–O(2,3)	2,547 (8)	–O(5,1)	2,469 (11)
–O(3,1)	2,561 (9)	–O(5,2)	2,553 (9)
O(1,1)–O(1,3)	2,192 (13) Å	O(2,3)–O(3,1)	2,860 (12) Å
–O(2,2)	2,969 (13)	–O(5,1)	3,722 (14)
–O(3,2)	3,373 (13)	–O(5,2)	2,957 (13)
–O(4,1)	2,869 (13)	O(3,1)–O(3,2)	2,207 (12)
–O(4,3)	3,028 (13)	–O(5,1)	3,034 (14)
O(1,3)–O(2,2)	3,070 (13)	O(3,2)–O(4,3)	2,878 (13)
–O(2,3)	3,024 (13)	–O(5,1)	3,221 (14)
–O(3,1)	2,891 (13)	O(4,1)–O(4,3)	2,184 (13)
–O(3,2)	2,994 (13)	–O(5,1)	3,650 (14)
O(2,2)–O(2,3)	2,204 (12)	–O(5,2)	2,938 (13)
–O(4,1)	2,979 (13)	O(4,3)–O(5,1)	3,193 (14)
–O(5,2)	3,035 (13)	O(5,1)–O(5,2)	2,177 (14)

Groupes carbonates

C(1)–O(1,1)	1,314 (15) Å	O(1,1)–O(1,2)	2,246 (14) Å
–O(1,2)	1,245 (16)	O(1,1)–O(1,3)	2,192 (13)
–O(1,3)	1,306 (15)	O(1,2)–O(1,3)	2,249 (14)
C(2)–O(2,1)	1,249 (15)	O(2,1)–O(2,2)	2,252 (13)
–O(2,2)	1,325 (15)	O(2,1)–O(2,3)	2,250 (13)
–O(2,3)	1,301 (15)	O(2,2)–O(2,3)	2,204 (12)
C(3)–O(3,1)	1,299 (15)	O(3,1)–O(3,2)	2,207 (12)
–O(3,2)	1,321 (15)	O(3,1)–O(3,3)	2,261 (13)
–O(3,3)	1,257 (16)	O(3,2)–O(3,3)	2,244 (13)
C(4)–O(4,1)	1,278 (15)	O(4,1)–O(4,2)	2,219 (13)
–O(4,2)	1,239 (16)	O(4,1)–O(4,3)	2,184 (13)
–O(4,3)	1,314 (16)	O(4,2)–O(4,3)	2,229 (14)
C(5)–O(5,1)	1,324 (16)	O(5,1)–O(5,2)	2,177 (14)
–O(5,2)	1,284 (16)	O(5,1)–O(5,3)	2,249 (15)
–O(5,3)	1,236 (16)	O(5,2)–O(5,3)	2,224 (14)

Sodium

Na(1)–W(1)	2,370 (12) Å	Na(4)–W(3)	2,418 (12) Å
–W(2)	2,496 (13)	–W(6)	2,580 (12)
–W(3)	2,348 (12)	–O(2,1)	2,695 (11)
–W(4)	2,430 (12)	–W(7)	2,348 (12)
–W(4)	2,416 (12)	–O(5,3)	2,655 (12)
–W(5)	2,456 (12)	–W(8)	2,340 (14)
Na(2)–O(2,3)	2,341 (10)	Na(5)–W(9)	2,354 (12)
–O(1,3)	2,437 (11)	–W(12)	2,378 (12)
–W(2)	2,392 (13)	–W(6)	2,422 (12)
–W(5)	2,523 (11)	–W(12)	2,419 (12)
–O(2,1)	2,388 (11)	–W(10)	2,451 (13)
–O(3,1)	2,490 (10)	–O(3,3)	2,512 (11)
Na(3)–O(2,1)	2,296 (11)	Na(6)–O(4,2)	2,832 (11)
–W(5)	2,533 (11)	–O(4,2)	2,361 (11)
–W(1)	2,336 (11)	–W(11)	2,594 (15)
–O(4,1)	2,329 (11)	–W(9)	2,365 (12)
–O(5,2)	2,427 (11)	–O(3,3)	2,538 (11)
–W(7)	2,413 (11)	–O(4,3)	2,404 (11)

Liaisons hydrogène

W(1)–O(2,2)	2,717 (13) Å	W(7)–O(3,3)	2,727 (14) Å
W(2)–O(1,2)	2,786 (15)	–W(11)	2,769 (17)
W(3)–O(1,2)	2,708 (15)	W(8)–O(4,2)	2,891 (15)
–O(2,2)	2,773 (13)	–W(10)	2,735 (16)
W(4)–O(1,1)	2,962 (14)	W(9)–O(5,3)	2,825 (14)
–O(5,3)	2,980 (15)	–O(1,1)	2,698 (14)
W(5)–O(4,2)	2,910 (14)	W(10)–O(3,2)	2,805 (14)
W(6)–O(1,2)	2,808 (15)		2,724 (14)
–O(3,1)	2,831 (14)	W(11)–W(8)	2,922 (18)
		W(12)–O(5,1)	2,658 (15)

importante. Ceci s'explique, pour Na(4), par le rôle de liaison inter-chaînon (suivant **a**) et inter-couche (suivant **c**) que joue un tel octaèdre. La déformation de l'octaèdre Na(6) est due à ce que son arête O(4,2)-O(4,3) (2,229 Å) appartient à un groupe carbonate.

Les molécules d'eau

Les douze molécules d'eau assurent les transferts de charges électroniques entre anions et cations et contribuent ainsi à rendre plus compacte la structure. Au regard des liaisons qu'elles contractent avec les oxygènes voisins, ces molécules se divisent en deux

groupes: quatre d'entre elles donnent une seule liaison et les huit autres, deux.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 CROMER, D. T., LARSON, A. C. & WABER, J. T. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1044-1050.
 MANN, B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
 VOLIOTIS, S., RIMSKY, A. & FAUCHERRE, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2607-2611.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2620

Etude Structurale des Carbonates Complexes de Cérium et de Thorium.

IV. Structure Cristalline et Moléculaire du Pentacarbonatocérate de Sodium Dodécahydraté, $\text{Na}_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

PAR S. VOLIOTIS

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

ET A. RIMSKY

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

(Reçu le 20 mars 1975, accepté le 11 avril 1975)

The crystals of $\text{Na}_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ are isomorphous with the thorium compound, triclinic, space group $P\bar{1}$, with two formula per cell, and cell dimensions $a=9.53$ (2), $b=9.84$ (2), $c=13.58$ (3) Å, $\alpha=90.46$ (18), $\beta=104.50$ (21), $\gamma=95.42$ (19)°. The crystal structure was solved by Patterson and Fourier analysis, and refined by least-squares calculations to a final R value, for 7157 reflexions, of 0.051, including full corrections for anomalous dispersion ($\Delta f'$ and $\Delta f''$) for the cerium atoms only. The five carbonate groups are bidentate, and the ten oxygen atoms are at the vertices of an 'irregular decahedron', with an average Ce-O distance of 2.437 Å. The sodium atoms have an irregular octahedral coordination.

Etude expérimentale

Données cristallographiques

Les cristaux, jaunes, ont une morphologie identique à celle décrite pour le cristal du composé thorique (Voliotis & Rimsky, 1975); ils donnent au faciès le même aspect de plaquette hexagonale. L'étude aux rayons X établit l'isomorphisme des cristaux avec le complexe thorique. Les paramètres de la maille sont les suivants: $a=9,53$ (2); $b=9,84$ (2); $c=13,58$ (3) Å; $\alpha=90,46$ (18); $\beta=104,50$ (21); $\gamma=95,42$ (19)°; $M=794,1$; $Z=2$, $V=1226$ Å³, $D_c=2,10$; $D_m=2,13$ g cm⁻³. Groupe spatial $P\bar{1}$.

La mesure des 7157 réflexions indépendantes pour la moitié de l'espace réciproque, réalisée sur un diffractomètre à quatre cercles, avec le rayonnement mono-

chromatique du molybdène ($\lambda_{\text{Mo}} K\alpha=0,7107$), a été effectuée dans un domaine θ de 35° maximum. Toutes les intensités mesurées ont été retenues pour l'affinement sans correction de l'effet d'absorption mais en tenant compte de la dispersion anormale pour les atomes de cérium ($\Delta f'$ et $\Delta f''$ pour $\lambda_{\text{Mo}}=0,7107$; *International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Appliquant les mêmes méthodes décrites antérieurement (Voliotis, Rimsky & Faucherre, 1975), nous avons pu résoudre la structure, et nous avons obtenu, après quelques cycles d'affinement un coefficient de validité R et une corrélation réduite stabilisés aux valeurs suivantes: $R=0,051$ et $R_{\text{K}}=0,9971$.

Les coordonnées atomiques, les facteurs de température et les écarts types correspondants sont consignés