

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

### Étude 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.

#### Étude 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)°;  $M=794,1$ ;  $Z=2$ ,  $V=1226$  Å<sup>3</sup>,  $D_c=2,10$ ;  $D_m=2,13$  g cm<sup>-3</sup>. 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  $\theta$  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

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>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ce	2348 (0)	2838 (0)	2294 (0)	28 (0)	19 (0)	15 (0)	3 (0)	3 (0)	-2 (0)
C(1)	4809 (6)	4249 (6)	1746 (5)	20 (6)	25 (6)	28 (3)	5 (4)	7 (3)	5 (3)
C(2)	1079 (6)	2837 (6)	125 (5)	24 (6)	15 (5)	21 (3)	-2 (4)	2 (3)	2 (3)
C(3)	2267 (7)	5269 (6)	3464 (5)	42 (7)	25 (6)	12 (3)	6 (4)	5 (3)	-2 (3)
C(4)	3795 (7)	591 (6)	3240 (6)	28 (6)	18 (5)	31 (4)	4 (4)	8 (4)	7 (3)
C(5)	-296 (7)	1312 (6)	2525 (6)	26 (6)	18 (5)	33 (4)	4 (4)	10 (4)	3 (3)
O(1,1)	4810 (5)	3054 (5)	2159 (4)	29 (5)	30 (5)	35 (3)	7 (3)	7 (3)	13 (3)
O(1,2)	5867 (6)	4781 (6)	1452 (5)	33 (5)	42 (5)	45 (4)	2 (4)	22 (4)	9 (3)
O(1,3)	3627 (5)	4817 (5)	1682 (5)	29 (5)	21 (4)	45 (3)	11 (3)	16 (3)	8 (3)
O(2,1)	485 (6)	2699 (5)	-803 (4)	49 (6)	37 (5)	17 (2)	8 (4)	-3 (3)	-3 (3)
O(2,2)	2214 (5)	2213 (5)	563 (4)	30 (5)	27 (4)	19 (2)	15 (3)	2 (3)	2 (2)
O(2,3)	637 (5)	3600 (5)	746 (4)	38 (5)	30 (4)	20 (2)	16 (4)	2 (3)	-3 (2)
O(3,1)	1316 (5)	4979 (5)	2614 (4)	28 (5)	30 (5)	27 (3)	13 (3)	2 (3)	-2 (3)
O(3,2)	3212 (5)	4373 (5)	3725 (4)	39 (5)	26 (4)	19 (2)	14 (3)	-4 (3)	-7 (2)
O(3,3)	2301 (6)	6300 (5)	4012 (4)	79 (7)	31 (5)	22 (3)	20 (4)	8 (3)	-11 (3)
O(4,1)	3165 (6)	602 (5)	2294 (4)	41 (5)	17 (4)	34 (3)	8 (3)	-7 (3)	2 (3)
O(4,2)	4440 (6)	-406 (5)	3663 (4)	63 (7)	37 (5)	32 (3)	32 (4)	9 (4)	14 (3)
O(4,3)	3755 (6)	1696 (5)	3780 (4)	71 (7)	33 (5)	30 (3)	28 (4)	3 (4)	6 (3)
O(5,1)	538 (7)	2185 (6)	3198 (5)	69 (7)	69 (7)	42 (4)	-35 (5)	33 (4)	-28 (4)
O(5,2)	193 (5)	1094 (5)	1746 (4)	39 (5)	43 (5)	23 (3)	-9 (4)	8 (3)	-10 (3)
O(5,3)	-1460 (6)	722 (6)	2640 (5)	32 (6)	47 (6)	54 (4)	-9 (4)	20 (4)	-2 (4)
W(1)	8167 (6)	475 (5)	-66 (4)	60 (6)	32 (5)	28 (3)	14 (4)	4 (3)	-4 (3)
W(2)	7489 (7)	3402 (7)	404 (5)	56 (7)	64 (7)	46 (4)	13 (5)	16 (4)	-8 (4)
W(3)	6103 (6)	7379 (6)	831 (5)	53 (6)	53 (6)	37 (3)	16 (4)	18 (4)	10 (3)
W(4)	5622 (7)	649 (7)	1177 (5)	70 (7)	63 (7)	37 (4)	12 (5)	17 (4)	-9 (4)
W(5)	3412 (6)	7632 (5)	1954 (4)	61 (6)	34 (5)	27 (3)	13 (4)	5 (3)	-3 (3)
W(6)	8530 (6)	5540 (7)	2818 (5)	49 (6)	78 (7)	37 (4)	5 (5)	13 (4)	0 (4)
W(7)	629 (6)	8298 (6)	3136 (5)	61 (7)	42 (5)	32 (3)	14 (4)	-2 (4)	1 (3)
W(8)	6894 (8)	8163 (7)	3431 (6)	86 (9)	79 (8)	54 (5)	14 (6)	27 (5)	7 (5)
W(9)	7085 (6)	2385 (6)	3641 (4)	43 (6)	64 (6)	25 (3)	10 (4)	2 (3)	-5 (3)
W(10)	6036 (7)	5727 (7)	4197 (5)	50 (7)	96 (8)	32 (3)	-7 (5)	6 (4)	13 (4)
W(11)	8171 (11)	54 (9)	5147 (7)	195 (16)	95 (10)	49 (5)	9 (10)	2 (7)	-19 (6)
W(12)	9572 (7)	6565 (6)	5095 (5)	68 (7)	60 (6)	34 (3)	7 (5)	15 (4)	-10 (4)
Na(1)	4076 (4)	8612 (3)	464 (3)	44 (3)	52 (3)	38 (2)	10 (3)	12 (2)	10 (2)
Na(2)	1461 (3)	5892 (3)	956 (3)	49 (3)	25 (3)	39 (2)	9 (2)	10 (2)	1 (2)
Na(3)	1260 (3)	9008 (3)	1595 (2)	50 (3)	31 (3)	26 (2)	-3 (2)	5 (2)	-12 (2)
Na(4)	8191 (4)	7996 (5)	2224 (3)	44 (4)	109 (5)	40 (2)	5 (3)	3 (2)	7 (3)
Na(5)	8207 (4)	4509 (4)	4367 (3)	55 (4)	58 (4)	31 (2)	-3 (3)	10 (2)	-7 (2)
Na(6)	6095 (4)	1661 (4)	4997 (3)	68 (4)	79 (4)	25 (2)	-8 (3)	1 (2)	11 (2)

dans le Tableau 1 (calculs effectués sur l'ordinateur I.B.M. 370/168 au CIRCE, Orsay, France).\*

La structure étant isomorphe avec le composé thorique, nous nous bornerons à signaler que la précision sur les résultats est meilleure du fait du plus grand nombre d'intensités mesurées.

Les distances Ce-O varient de 2,379 à 2,504 Å (distance moyenne 2,437 Å).

Comme pour le composé thorique, les groupes carbonates possèdent une liaison C-O plus courte que les autres pour l'oxygène qui n'est pas lié à l'atome lourd, ce qui confirme l'hypothèse d'une double liaison partiellement localisée.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31069: 45 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.

Tableau 2. *Angles et distances interatomiques*

Groupes carbonates		
O(1,1)-C(1)-O(1,2)		122,38 (58)°
O(1,1)-O(1,3)		113,72 (55)
O(1,2)-O(1,3)		123,90 (59)
O(2,1)-C(2)-O(2,2)		122,55 (54)
O(2,1)-O(2,3)		123,79 (55)
O(2,2)-O(2,3)		113,67 (52)
O(3,1)-C(3)-O(3,2)		114,24 (54)
O(3,1)-O(3,3)		124,15 (58)
O(3,2)-O(3,3)		121,60 (57)
O(4,1)-C(4)-O(4,2)		123,64 (60)
O(4,1)-O(4,3)		116,13 (58)
O(4,2)-O(4,3)		120,23 (59)
O(5,1)-C(5)-O(5,2)		114,37 (60)
O(5,1)-O(5,3)		122,70 (63)
O(5,2)-O(5,3)		122,93 (61)
Polyèdre		
O(1,3)-O(1,1)-O(3,2)		61,87 (22)°
O(1,3)-O(2,2)		70,67 (23)
O(3,2)-O(4,3)		52,29 (19)
O(4,3)-O(4,1)		45,29 (20)
O(4,1)-O(2,2)		60,10 (19)

Tableau 2 (suite)

O(1,1)-O(1,3)-O(2,2)	66,12 (23) <sup>o</sup>
O(1,1)-O(3,2)	77,26 (24)
O(2,2)-O(2,3)	43,03 (18)
O(2,3)-O(3,1)	57,29 (19)
O(3,1)-O(3,2)	44,54 (19)
O(2,3)-O(2,2)-O(1,3)	67,40 (22)
O(2,3)-O(5,2)	66,14 (22)
O(1,3)-O(1,1)	43,21 (18)
O(1,1)-O(4,1)	57,90 (19)
O(4,1)-O(5,2)	58,51 (19)
O(2,2)-O(2,3)-O(5,2)	69,85 (22)
O(2,2)-O(1,3)	69,57 (22)
O(5,2)-O(5,1)	36,72 (18)
O(5,1)-O(3,1)	52,65 (18)
O(3,1)-O(1,3)	58,96 (19)
O(3,2)-O(3,1)-O(1,3)	70,40 (23)
O(3,2)-O(5,1)	73,04 (24)
O(1,3)-O(2,3)	63,75 (20)
O(2,3)-O(5,1)	79,01 (21)
O(3,1)-O(3,2)-O(5,1)	64,87 (23)
O(3,1)-O(1,3)	65,06 (22)
O(5,1)-O(4,3)	62,68 (21)
O(4,3)-O(1,1)	57,88 (19)
O(1,1)-O(1,3)	40,87 (17)
O(4,3)-O(4,1)-O(5,1)	59,15 (23)
O(4,3)-O(1,1)	70,68 (25)
O(5,1)-O(5,2)	38,02 (19)
O(5,2)-O(2,2)	62,47 (20)
O(2,2)-O(1,1)	62,00 (20)
O(4,1)-O(4,3)-O(1,1)	64,03 (24)
O(4,1)-O(5,1)	82,65 (26)
O(1,1)-O(3,2)	69,83 (21)
O(3,2)-O(5,1)	64,79 (22)
O(5,2)-O(5,1)-O(4,1)	53,37 (24)
O(5,2)-O(2,3)	52,11 (23)
O(4,1)-O(4,3)	38,20 (19)
O(4,3)-O(3,2)	52,53 (20)
O(3,2)-O(3,1)	42,08 (19)
O(3,1)-O(2,3)	48,34 (18)
O(5,1)-O(5,2)-O(2,3)	91,17 (27)
O(5,1)-O(4,1)	88,61 (27)
O(2,3)-O(2,2)	44,01 (18)
O(2,2)-O(4,1)	59,03 (19)

## Polyèdre

Ce-O(1,1)	2,390 (5) Å	Ce-O(3,2)	2,379 (5) Å
-O(1,3)	2,459 (5)	-O(4,1)	2,402 (5)
-O(2,2)	2,395 (5)	-O(4,3)	2,468 (6)
-O(2,3)	2,485 (5)	-O(5,1)	2,398 (6)
-O(3,1)	2,486 (5)	-O(5,2)	2,504 (5)

O(1,1)-O(1,3)	2,172 (7)	O(2,3)-O(3,1)	2,767 (7)
-O(2,2)	2,901 (7)	-O(5,1)	3,635 (8)
-O(3,2)	3,238 (7)	-O(5,2)	2,869 (7)
-O(4,1)	2,783 (7)	O(3,1)-O(3,2)	2,179 (7)
-O(4,3)	2,921 (8)	-O(5,1)	2,944 (8)
O(1,3)-O(2,2)	2,993 (7)	O(3,2)-O(4,3)	2,729 (8)
-O(2,3)	2,949 (7)	-O(5,1)	3,110 (8)
-O(3,1)	2,817 (7)	O(4,1)-O(4,3)	2,200 (8)
-O(3,2)	2,927 (7)	-O(5,1)	3,528 (8)
O(2,2)-O(2,3)	2,180 (7)	-O(5,2)	2,832 (7)
-O(4,1)	2,848 (7)	O(4,3)-O(5,1)	3,054 (9)
-O(5,2)	2,946 (7)	O(5,1)-O(5,2)	2,174 (8)

Tableau 2 (suite)

## Groupes carbonates

C(1)-O(1,1)	1,306 (8) Å	O(1,1)-O(1,2)	2,237 (8) Å
-O(1,2)	1,247 (9)	O(1,1)-O(1,3)	2,172 (7)
-O(1,3)	1,289 (8)	O(1,2)-O(1,3)	2,238 (8)
C(2)-O(2,1)	1,247 (8)	O(2,1)-O(2,2)	2,240 (7)
-O(2,2)	1,307 (8)	O(2,1)-O(2,3)	2,243 (7)
-O(2,3)	1,297 (8)	O(2,2)-O(2,3)	2,180 (7)
C(3)-O(3,1)	1,289 (8)	O(3,1)-O(3,2)	2,179 (7)
-O(3,2)	1,306 (8)	O(3,1)-O(3,3)	2,240 (8)
-O(3,3)	1,247 (8)	O(3,2)-O(3,3)	2,229 (7)
C(4)-O(4,1)	1,276 (8)	O(4,1)-O(4,2)	2,245 (8)
-O(4,2)	1,271 (9)	O(4,1)-O(4,3)	2,200 (8)
-O(4,3)	1,316 (8)	O(4,2)-O(4,3)	2,243 (8)
C(5)-O(5,1)	1,304 (9)	O(5,1)-O(5,2)	2,174 (8)
-O(5,2)	1,283 (9)	O(5,1)-O(5,3)	2,241 (9)
-O(5,3)	1,249 (9)	O(5,2)-O(5,3)	2,224 (8)

## Sodium

Na(1)-W(1)	2,337 (7) Å	Na(4)-W(3)	2,405 (7) Å
-W(2)	2,464 (8)	-W(6)	2,575 (8)
-W(3)	2,328 (7)	-O(2,1)	2,674 (7)
-W(4)	2,424 (7)	-W(7)	2,335 (7)
-W(4)	2,414 (7)	-O(5,3)	2,709 (7)
-W(5)	2,445 (7)	-W(8)	2,300 (9)
Na(2)-O(2,3)	2,307 (6)	Na(5)-W(9)	2,345 (7)
-O(1,3)	2,400 (6)	-W(12)	2,365 (7)
-W(2)	2,389 (7)	-W(6)	2,416 (7)
-W(5)	2,517 (6)	-W(12)	2,406 (7)
-O(2,1)	2,387 (6)	-W(10)	2,451 (8)
-O(3,1)	2,459 (6)	-O(3,3)	2,490 (7)
Na(3)-O(2,1)	2,302 (6)	Na(6)-O(4,2)	2,796 (7)
-W(5)	2,512 (6)	-O(4,2)	2,338 (7)
-W(1)	2,323 (6)	-W(11)	2,618 (10)
-O(4,1)	2,288 (6)	-W(9)	2,356 (7)
-O(5,2)	2,403 (6)	-O(3,3)	2,555 (7)
-W(7)	2,408 (7)	-O(4,3)	2,425 (7)

## Liaisons hydrogène

W(1)-O(2,2)	2,693 (7) Å	W(7)-O(3,3)	2,737 (8) Å
W(2)-O(1,2)	2,780 (9)	-W(11)	2,764 (11)
W(3)-O(1,2)	2,703 (8)	W(8)-O(4,2)	2,922 (10)
-O(2,2)	2,779 (8)	-W(10)	2,753 (10)
W(4)-O(1,1)	2,965 (8)	W(9)-O(5,3)	2,791 (8)
-O(5,3)	2,980 (9)	-O(1,1)	2,700 (8)
W(5)-O(4,2)	2,918 (8)	W(10)-O(3,2)	{ 2,807 (8)
W(6)-O(1,2)	2,777 (9)		{ 2,738 (8)
		W(11)-W(8)	2,909 (12)
-O(3,1)	2,842 (8)	W(12)-O(5,1)	2,648 (9)

Les distances, les angles et les écarts types correspondants sont donnés dans le Tableau 2.

## Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Birmingham: Kynoch Press.
- VOLIOTIS, S. & RIMSKY, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2615-2620.
- VOLIOTIS, S., RIMSKY, A. & FAUCHERRE, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2607-2611.