

et situés dans un plan perpendiculaire à l'axe Cl(3)—Te—Cl(3').

Nous remercions M Le Person et Mme Chavignon du Centre National d'Etudes des Télécommunications (Laboratoire de Bagneux) pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de la détermination du groupe spatial.

#### Références

- AYNSLEY, E. E. & HAZELL, A. C. (1963). *Chem. Ind. (London)*, pp. 611–612.  
 BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–364.

- BROWN, I. D. (1964). *Can. J. Chem.* **42**, 2758–2767.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV., p. 72. Birmingham: Kynoch Press.  
 JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & LAVIGNE, G. (1976). *Transition Met. Chem.* **1**, 186–191.  
 JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262–267.  
 KHODADAD, P. (1965). *Ann. Chim. (Paris)*, **10**, 83–104.  
 WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Tome 3, pp. 341–344. New York: Interscience.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 2899–2904

## Etude Structurale des Carbonates Complexes de Thorium et de Cérium. V.\* Structure Cristalline du Tricarbonatotrifluorothorate(IV) de Guanidinium, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Th}(\text{CO}_3)_3\text{F}_3]$

PAR STAVROS VOLIOTIS†

Laboratoire de Chimie Minérale, associé au CNRS, Université Paris VII, 75221 Paris CEDEX 05, France  
 et Laboratoire de Minéralogie—Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie,  
 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 29 mars 1979, accepté le 25 juillet 1979)

#### Abstract

Crystals of guanidinium tricarbonatotrifluorothorate(IV),  $5\text{CH}_6\text{N}_3^+ \cdot \text{C}_3\text{F}_3\text{O}_9\text{Th}^{5-}$ , are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with four formula units per cell, and cell dimensions  $a = 9.53$  (2),  $b = 29.79$  (3),  $c = 9.11$  (2) Å,  $V = 2588$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 1.95$ ,  $d_x = 1.97$  Mg m<sup>-3</sup>. The crystal structure has been determined by Patterson and Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares calculations, with anisotropic temperature factors, and full corrections for anomalous dispersion for the Th atom only. The final  $R$  value for 5850 reflexions was 0.069. Absorption and extinction corrections were not made. Th atoms are surrounded by three bidentate carbonate groups and three F atoms, with coordination number nine. The polyhedron can be described as an irregular mono-capped square antiprism. The average distances are: Th—O = 2.51 (2) and Th—F = 2.29 (1) Å.

#### Introduction

Le présent travail fait partie d'une étude générale portant sur les carbonates complexes de thorium et de cérium (Voliotis, Rimsky & Faucherre, 1975). Une recherche récente sur les carbonatofluorothorates(IV) et cérates(IV) a permis de mettre en évidence des composés du type  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[M(\text{CO}_3)_3\text{F}_3]$ , où  $M = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{Ce}^{\text{IV}}$  (Dervin & Fromage, 1975). Dans ce complexe mixte, deux ions  $\text{CO}_3^{2-}$  des pentacarbonates  $[\text{M}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ , déjà étudiés, sont substitués par trois ions fluorures.

L'étude structurale de ce type de complexe devrait nous apporter des renseignements complémentaires sur les types de configurations géométriques adoptées par le thorium et le cérium dans leurs complexes. Elle devrait aussi nous fournir, par analogie, des renseignements sur la structure des carbonates complexes des lanthanides.

Les cristaux du complexe sont incolores et le faciès est celui d'un petit prisme allongé suivant la direction  $c$  de symétrie 222 (Fig. 1). Une étude préliminaire aux rayons X, effectuée sur chambre photographique, confirme la symétrie orthorhombique. L'absence sys-

\* Part IV: Voliotis & Rimsky (1975).

† Adresse actuelle: Laboratory of Instrumental Analysis, University of Patras, Patras, Greece.

tématique des réflexions d'indice impair du type  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  suivant les trois directions cristallographiques principales détermine sans ambiguïté le groupe d'espace  $P2_12_12_1$ .

Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre à quatre cercles et le rayonnement du molybdène [ $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$ ], en se limitant à un angle de Bragg maximum de  $35^\circ$ . Les corrections d'absorption et d'extinction n'ont pas été effectuées. Nous avons retenu 5850 réflexions indépendantes, après l'élimination des intensités dont l'amplitude est inférieure au double du bruit de fond. Nous avons tenu compte de la dispersion anormale de l'atome de thorium.

La structure a été résolue par la méthode classique de l'atome lourd, à l'aide d'une synthèse de Patterson. Les atomes légers, sauf les atomes d'hydrogène, ont été localisés par des calculs successifs de la densité électronique, et affectation dans le cristal des nouveaux atomes découverts. Cette technique a été décrite antérieurement (Voliotis, Rimsky & Faucherre, 1975). Après avoir situé les 36 atomes de l'unité asymétrique, nous avons engagé l'affinement par moindres carrés, jusqu'à ce que les variations des paramètres deviennent inférieures aux écarts types. Le coefficient conventionnel de validité cristallographique et la corrélation réduite se stabilisent alors aux valeurs suivantes:  $R = 0,069$  et  $R_{\text{ky}} = 0,996$ .\* Les paramètres atomiques avec les écarts types sont donnés dans le Tableau 1. Tous les calculs ont été réalisés sur l'ordinateur IBM 370/168 au CIRCE, Orsay, France.

### Schématisation et architecture de la structure

La structure est constituée par l'assemblage d'ions complexes négatifs  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_3\text{F}_3]^{5-}$ , dans lesquels

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34698: 54 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

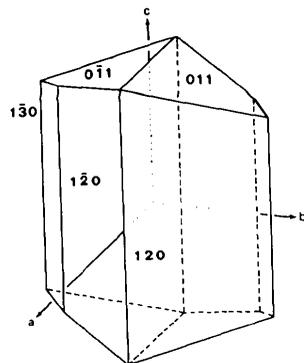


Fig. 1. Morphologie du cristal  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Th}(\text{CO}_3)_3\text{F}_3]$ .

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Th	2107 (1)	1354 (0)	1131 (1)	1,1
C(1)	-147 (27)	687 (8)	511 (28)	2,2
C(2)	158 (27)	1655 (9)	3487 (33)	2,6
C(3)	4239 (24)	1114 (7)	-1214 (28)	1,8
C(4)	2493 (24)	2988 (7)	874 (23)	2,5
C(5)	9051 (26)	6364 (12)	280 (33)	3,2
C(6)	6964 (26)	7810 (6)	1281 (30)	2,3
C(7)	6002 (35)	67 (8)	2015 (32)	3,1
C(8)	470 (24)	9378 (7)	1196 (35)	2,2
O(11)	-101 (19)	1089 (5)	-106 (19)	2,1
O(12)	-1059 (21)	422 (5)	187 (20)	2,5
O(13)	868 (19)	615 (4)	1453 (16)	2,6
O(21)	158 (20)	1843 (6)	2226 (19)	2,4
O(22)	1172 (13)	1355 (5)	3672 (14)	1,6
O(23)	-649 (19)	1762 (6)	4477 (19)	2,6
O(31)	5221 (22)	985 (7)	-1964 (30)	2,2
O(32)	4440 (19)	1449 (6)	-191 (20)	2,8
O(33)	2980 (20)	948 (4)	-993 (15)	1,8
N(41)	1295 (21)	2799 (6)	1265 (27)	2,3
N(42)	3712 (20)	2783 (6)	993 (26)	2,3
N(43)	2449 (19)	3407 (7)	361 (25)	2,7
N(51)	8201 (22)	6434 (8)	-811 (23)	3,7
N(52)	10193 (23)	6135 (8)	85 (28)	3,2
N(53)	8720 (28)	6519 (8)	1639 (21)	3,7
N(61)	6459 (25)	7663 (7)	58 (22)	2,6
N(62)	7655 (22)	8209 (6)	1376 (22)	2,9
N(63)	6880 (22)	7557 (7)	2573 (21)	2,4
N(71)	4857 (24)	-26 (8)	2649 (31)	3,5
N(72)	7165 (31)	-188 (7)	1959 (23)	3,0
N(73)	6173 (25)	472 (7)	1306 (29)	3,4
N(81)	948 (26)	9694 (6)	2137 (24)	2,7
N(82)	226 (22)	8962 (8)	1716 (24)	2,5
N(83)	348 (28)	9467 (8)	-204 (25)	3,2
F(1)	1539 (15)	1887 (4)	-553 (14)	2,1
F(2)	3315 (15)	1924 (4)	2269 (15)	2,2
F(3)	3640 (15)	893 (5)	2338 (16)	2,4

l'atome de thorium est nonacoordiné. Ils sont schématisés par des points  $ABCC'$ , situés par la position de l'atome de thorium, et se placent aux sommets des tétraèdres désignés par les mêmes lettres (Fig. 2). Les tétraèdres ayant une arête commune deux à deux forment une couche parallèle au plan  $ac$  du cristal. Entre deux couches voisines, déduites l'une de l'autre par l'axe binaire  $2_1$  parallèle à  $b$ , se forme un prisme trigonal désigné par  $AEF$ . Dans cet assemblage tétraédrique nous pouvons attribuer un rôle particulier aux groupes guanidines schématisés par un point centré sur l'atome de carbone et désignés par  $g$ . Chaque guanidine ainsi représentée est liée aux anions complexes par un trait pointillé indiquant les liaisons existantes entre les fonctions cationiques  $\text{NH}_2$ , les anions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{F}^-$  des groupes complexes l'environnant. Dans le tétraèdre  $ABCC'$  nous constatons que les guanidines  $g_4$  et  $g_5$  sont liées à trois groupes complexes anioniques, et se placent approximativement au centre des faces  $ABC$  et  $AA'C'$  ( $A'$  est déduit de  $A$  par la translation  $c$  du réseau).

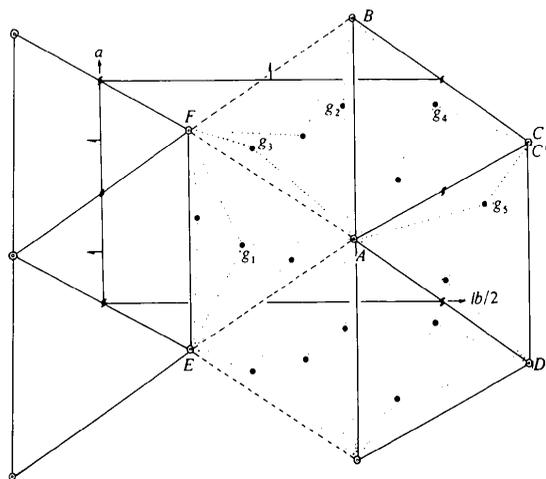


Fig. 2. Structure schématique.

Considérons maintenant les anions  $AEF$  constituant la base triangulaire du prisme dont la hauteur est la translation  $c$  ( $A'E'F'$ ). Nous constatons que la guanidine  $g_1$  se trouve au centre de cette base, liée à ces trois anions, tandis que les guanidines  $g_2$  et  $g_3$  sont liées aussi à trois anions, et se placent au milieu des faces latérales du prisme  $FF'EE'$  et  $EE'AA'$  respectivement.

Nous distinguons donc deux types de guanidines,  $g_4$  et  $g_5$ , qui assurent la cohésion des tétraèdres anioniques. Les guanidines  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  constituent le lien de la base et des faces latérales du prisme, ce dernier assurant la liaison entre deux couches tétraédriques générées l'une de l'autre par un opérateur  $2_1$ . Ainsi les cinq guanidines sont liées chacune à trois anions.

La structure de ce complexe est constituée d'empilements de tétraèdres formant un plan parallèle à la face (010) du cristal, et liés les uns aux autres par les guanidines  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$ . Cette architecture, avec des liaisons prépondérantes dans la direction  $c$ , explique la cohésion cristalline et interprète le faciès, qui est celui d'un prisme allongé suivant cette direction.

### Environnement du thorium

La coordination neuf autour du thorium est assurée par les trois groupes carbonates bidentés et les trois atomes de fluor. La géométrie du polyèdre (Fig. 3) a l'aspect d'un antiprisme irrégulier à base carrée, dont une des faces basales est pyramidée ("monocapped square antiprism"). Il s'agit donc d'une des deux formes décrites par Muettetries & Wright (1967). Pour ce polyèdre nous pouvons ajouter que les trois groupes carbonates bidentés occupent pour deux d'entre eux, deux arêtes opposées de la base simple [O(11)—O(13), O(21)—O(22)] et pour le dernier carbonate une arête pyramidale [O(32)—O(33)] de l'autre base [F(1)—F(2)—F(3)—O(33)] (Fig. 3). De ce fait la première base

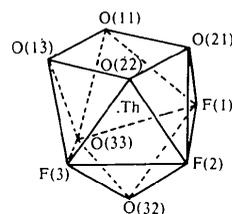


Fig. 3. Polyèdre de coordination autour du thorium.

simple, se caractérise par des distances O—O plus petites. Ces atomes appartenant au même groupe carbonate, cette base est plutôt un rectangle qu'un carré. L'autre base pyramidale est carrée mais *gauche* à cause de la contrainte du troisième carbonate sur une des arêtes pyramidales. Il en est de même d'ailleurs pour le complexe  $[Eu(NO_3)_3(tmu)_3]$  ( $tmu$  = tétraméthylurée) étudié par Chieh, Toogood, Boyle & Burgess (1976). La même géométrie mais d'une autre forme isomère a été signalée par Day & Hoard (1970) et Singer, Studd & Swallow (1970) pour d'autres complexes de thorium.

Les complexes des lanthanides, des actinides et des métaux de transition de coordination élevée font l'objet d'études nombreuses. On constate souvent dans la littérature des coordinences variées allant de neuf à douze (Chieh *et al.*, 1976; Toogood & Chieh, 1975; Al-Karaghoulis & Wood, 1973; Akhtar & Smith, 1975; Malik & Jeffery, 1973; Ueki, Zalkin & Templeton, 1966; Ščavničar & Prodić, 1965; Beineke & Delgaudio, 1968), mais la description d'une géométrie idéale est inconnue. Ceci a pour cause les longueurs de liaisons différentes avec l'atome central dues à la nature des ligands, et des distances O—O faibles entre oxygènes voisins appartenant au même groupe  $CO_3$ ,  $NO_3$  *etc.* Des études systématiques concernant les polyèdres de coordination ont été faites récemment par Porai-Koshits & Aslanov (1972), Robertson (1977) et Drew (1977).

Les distances séparant les atomes de thorium de ceux de fluor sont significativement plus courtes que celles relevées entre le thorium et les atomes d'oxygène des groupes carbonates,  $Th-O = 2,51(2)$  et  $Th-F = 2,29(1)$  Å (Tableau 2). Dans les groupes carbonates nous remarquons que la liaison C—O est plus petite lorsque l'atome d'oxygène considéré n'est pas lié au thorium. Les variations des distances et des angles pour les groupes guanidines ne sont pas significatives d'une localisation éventuelle de la double liaison. Chaque fonction  $NH_2$  échange deux liaisons soit avec l'oxygène du  $CO_3$  soit avec l'ion fluorure (Fig. 4). La projection de la structure suivant la direction  $c$  est représentée par la Fig. 5.

La mauvaise qualité des cristaux, que nous avons obtenu dans un premier stade, du composé homologue de cérium ne nous a pas permis d'engager l'étude

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles principaux (°)

Polyèdre du thorium			
Th—O(11)	2,51 (2)	Th—F(1)	2,27 (1)
—O(13)	2,52 (2)	—F(2)	2,30 (1)
—O(21)	2,56 (2)	—F(3)	2,29 (1)
—O(22)	2,48 (1)	Moyenne Th—F	2,29 (1)
—O(32)	2,54 (2)		
—O(33)	2,43 (1)		
Moyenne Th—O	2,51 (2)		
O(11)—O(13)	2,20 (2)	O(22)—F(2)	2,95 (2)
—O(33)	3,07 (2)	—F(3)	2,98 (2)
—F(1)	2,87 (2)	O(32)—O(33)	2,17 (2)
—O(21)	3,10 (2)	—F(1)	3,07 (2)
O(13)—O(22)	3,00 (2)	—F(2)	2,86 (2)
—F(3)	2,88 (2)	—F(3)	2,94 (2)
—O(33)	3,16 (2)	O(33)—F(1)	3,14 (2)
O(21)—O(22)	2,19 (2)	—F(3)	3,10 (2)
—F(2)	3,02 (2)	F(1)—F(2)	3,08 (2)
—F(1)	2,86 (2)	F(2)—F(3)	3,09 (2)

## Arêtes de la pyramide

O(32)—Th—O(33)	51,6 (5)
—F(1)	79,1 (5)
—F(2)	72,2 (5)
—F(3)	74,7 (5)
Moyenne	69,4 (5)

## Arêtes des bases

F(1)—Th—F(2)	84,7 (5)
F(2)— —F(3)	84,8 (5)
F(3)— —O(33)	82,3 (5)
O(33)— —F(1)	83,8 (5)
O(11)— —O(13)	52,0 (5)
O(13)— —O(22)	73,9 (5)
O(22)— —O(21)	51,4 (5)
O(21)— —O(11)	75,3 (6)
Moyenne	73,5 (5)

## Arêtes du prisme

O(33)—Th—O(11)	76,9 (5)
O(11)— —F(1)	73,6 (5)
F(1)— —O(21)	72,2 (5)
O(21)— —F(2)	76,6 (5)
F(2)— —O(22)	76,0 (5)
O(22)— —F(3)	77,4 (5)
F(3)— —O(13)	73,6 (5)
O(13)— —O(33)	79,5 (5)
Moyenne	75,7 (5)

## Groupes carbonates

C(1)—O(11)	1,32 (3)
—O(12)	1,21 (3)
—O(13)	1,31 (3)
C(2)—O(21)	1,28 (3)
—O(22)	1,33 (3)
—O(23)	1,23 (3)
C(3)—O(31)	1,22 (3)
—O(32)	1,38 (3)
—O(33)	1,31 (3)
Moyenne C—O(lié)	1,32 (3)
Moyenne C—O(non lié)	1,22 (3)
Moyenne O—O	2,22 (2)

O(11)—C(1)—O(12)	121 (2)
O(11)— —O(13)	114 (2)
O(12)— —O(13)	126 (2)
O(21)—C(2)—O(22)	114 (2)
O(21)— —O(23)	123 (2)
O(22)— —O(23)	123 (2)
O(31)—C(3)—O(32)	120 (2)
O(31)— —O(33)	132 (2)
O(32)— —O(33)	107 (2)
Moyenne O—C—O	120 (2)

## Groupes guanidines

C(4)—N(41)	1,32 (3)	N(41)—C(4)—N(42)	123 (2)
—N(42)	1,32 (3)	N(41)— —N(43)	118 (2)
—N(43)	1,33 (3)	N(42)— —N(43)	119 (2)
C(5)—N(51)	1,30 (4)	N(51)—C(5)—N(52)	120 (3)
—N(52)	1,30 (4)	N(51)— —N(53)	120 (2)
—N(53)	1,36 (4)	N(52)— —N(53)	120 (3)
C(6)—N(61)	1,29 (3)	N(61)—C(6)—N(62)	122 (2)
—N(62)	1,36 (3)	N(61)— —N(63)	122 (2)
—N(63)	1,40 (3)	N(62)— —N(63)	116 (2)
C(7)—N(71)	1,27 (4)	N(71)—C(7)—N(72)	127 (3)
—N(72)	1,34 (4)	N(71)— —N(73)	121 (2)
—N(73)	1,38 (4)	N(72)— —N(73)	112 (2)
C(8)—N(81)	1,35 (3)	N(81)—C(8)—N(82)	118 (2)
—N(82)	1,35 (3)	N(81)— —N(83)	120 (2)
—N(83)	1,31 (3)	N(82)— —N(83)	121 (2)
Moyenne C—N	1,33 (3)	Moyenne N—C—N	120 (2)
Moyenne N—N	2,30 (3)		

Tableau 2 (suite)

Liaisons interatomiques			
N(41)—O(32)	3,02 (3)	N(71)—O(31)	2,88 (3)
—O(21)	3,17 (3)	—F(3)	2,99 (3)
N(42)—F(1)	2,90 (2)	N(72)—O(12)	2,96 (3)
—F(2)	2,84 (2)	—O(33)	2,94 (3)
N(43)—O(11)	2,79 (3)	N(73)—O(12)	2,83 (3)
—O(32)	2,90 (3)	—F(3)	2,88 (3)
N(51)—O(23)	2,89 (3)	N(81)—O(12)	2,80 (3)
—O(31)	2,86 (3)	—O(13)	2,81 (3)
N(52)—O(31)	2,91 (3)	N(82)—O(11)	2,90 (3)
—F(3)	2,70 (3)	—O(23)	3,00 (3)
N(53)—F(2)	3,23 (3)	N(83)—O(22)	3,02 (3)
—O(23)	3,18 (3)	—O(13)	3,27 (3)
N(61)—O(23)	2,82 (3)		
—F(2)	2,83 (3)		
N(62)—O(22)	3,00 (2)		
—F(1)	2,92 (2)		
N(63)—O(21)	2,89 (3)		
—F(1)	2,82 (2)		

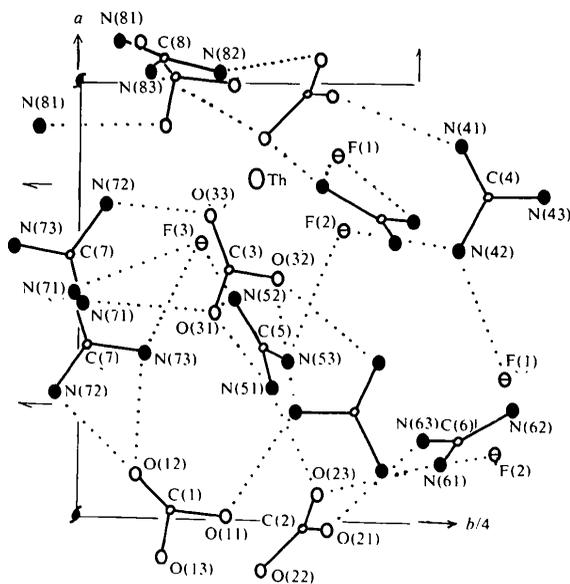


Fig. 4. Unité asymétrique et liaisons interatomiques.

structurale. Après des nombreux essais nous avons pu obtenir des cristaux assez gros et l'étude systématique de ce complexe, qui est probablement isomorphe avec le composé thorique, est en cours.

## Description détaillée de la structure

## Environnement des cations guanidines

Chaque guanidine échange six liaisons avec les atomes d'oxygène des CO<sub>3</sub> et les fluorures des groupes anioniques. La Fig. 6 donne le schéma des ces

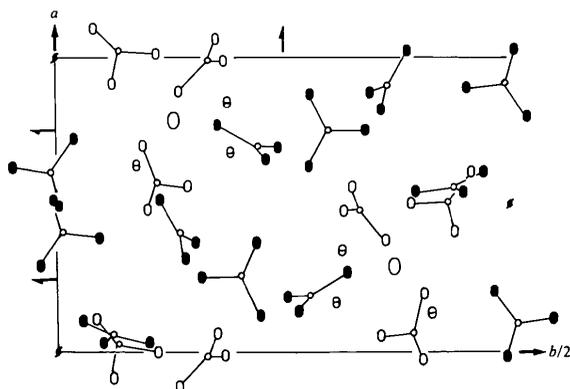
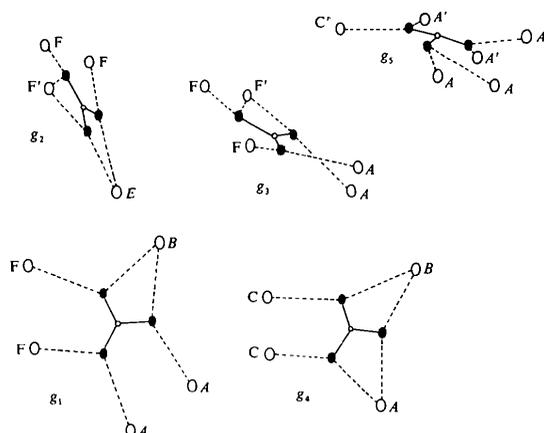
Fig. 5. Projection de la structure suivant la direction  $c$ .

Fig. 6. Environnement des groupes guanidines.

connexions. Par conséquent pour chacune de ces liaisons nous avons l'apport d'une charge de  $\frac{1}{6}$ . Nous remarquons dans ce schéma que chaque guanidine est entourée directement par trois groupes anioniques complexes, soit une charge de  $\frac{2}{6}$  pour chaque groupe anionique. Dans cette Fig. 6 nous désignons par les mêmes lettres chacun des groupements complexes anioniques conformément à la notation de la Fig. 2, et le prime ( $A, A'$ ) à droite du caractère désigne le groupement déduit par la translation  $c$  du réseau.

Chaque groupe complexe  $A$  est entouré par quinze groupes guanidines. Comme l'anion complexe a la charge 5, elle se trouve compensée par  $15 \times \frac{2}{6}$ , soit 5 charges positives fournies par les guanidines. Il y a bien équilibre électrique.

#### Environnement des groupes carbonates et des atomes de fluor

Nous avons déjà noté que les trois atomes d'oxygène externes [O(12), O(23), O(31)] qui ne sont pas liés au thorium possèdent les distances C—O les plus courtes caractéristiques d'une localisation prononcée de la

double liaison C=O. Les oxygènes O(12) et O(31) échangent trois liaisons avec les fonctions  $\text{NH}_2$  des guanidines, tandis que le O(23) participe à la réception de quatre liaisons, alors que les autres atomes d'oxygène liés au thorium contactent une ou deux liaisons cationiques. L'oxygène O(33) est particulier; c'est celui qui se trouve au sommet de la base pyramidale de l'anti-prisme carré, constitué par les atomes proches voisins du thorium. En effet il est le seul à ne partager qu'une liaison avec les cations. Les autres sommets de cette base sont les atomes de fluor. C'est le seul oxygène situé sur un sommet pentagoné, tandis que les autres oxygènes de ce type sont aux sommets de tétrons et échangent deux liaisons cationiques.

Les atomes de fluor n'ont pas de caractéristiques particulières. Ces trois atomes sont contactés chacun par trois fonctions  $\text{NH}_2$  des groupes guanidines distincts.

#### Equilibre de l'anion complexe

Faisons maintenant le calcul de l'équilibre électrique de l'anion complexe en fonction de l'environnement pour chaque atome. Nous avons vu que chacun des atomes de fluor est partiellement compensé par l'apport de  $3 \times \frac{1}{6} = \frac{1}{2}$  charge positive venant des cations guanidines. Donc chaque fluor échange la demie charge restante avec le thorium. Il reste à compenser encore les 2,5 charges positives du thorium.

Considérons maintenant ce qui reste de charge négative sur chacun des trois anions carbonates. Le groupe carbonate C(1) (Fig. 4, Tableau 2) reçoit les charges positives suivantes des guanidines: O(11) =  $\frac{2}{6}$ , O(12) =  $\frac{1}{6}$ , O(13) =  $\frac{2}{6}$  en tout  $\frac{5}{6}$ , il lui reste donc  $\frac{1}{6}$  charge négative. Le groupe C(2) reçoit: O(21) =  $\frac{2}{6}$ , O(22) =  $\frac{2}{6}$ , O(23) =  $\frac{4}{6}$ , en tout  $\frac{8}{6}$ , il lui reste  $\frac{2}{6}$ . Le groupe C(3) reçoit: O(31) =  $\frac{1}{6}$ , O(32) =  $\frac{2}{6}$ , O(33) =  $\frac{1}{6}$ , en tout  $\frac{4}{6}$ , il lui reste  $\frac{5}{6}$ . Soit en tout pour les trois groupes carbonates  $\frac{15}{6} = 2,5$  charges négatives. Nous retrouvons donc les 2,5 charges négatives pour compenser le reste de la charge positive du thorium. Nous remarquons que les groupements  $\text{CO}_3$  sont liés de manières différentes. Le Tableau 3 nous montre en détail la répartition des charges.

Par ordre décroissant de charge ou d'énergie de liaison nous avons C(3), C(1) et C(2). Les distances moyennes respectives Th—O de chaque groupe sont: 2,48, 2,51 et 2,52 Å. Nous retrouvons donc le même ordre. Ainsi le groupe carbonate C(3) et les trois atomes de fluor sont liés par  $\frac{1}{2}$  charge chacun avec le

Tableau 3. Répartition des charges (e) de l'anion complexe

$$\left. \begin{array}{l} +\frac{7}{6} \text{CO}_3^{2-} - \frac{5}{6} \\ +\frac{8}{6} \text{CO}_3^{2-} - \frac{2}{6} \\ +\frac{4}{6} \text{CO}_3^{2-} - \frac{5}{6} \end{array} \right\} -2,5 \quad \text{Th}^{4+} \quad -1,5 \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \text{F}^- + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \text{F}^- + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \text{F}^- + \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

Tableau 4. Charges échangées  $Q$  (e) dans la liaison Th-O en fonction de la distance  $d$  (Å)

	$d$ (Å)	$Q_{(1,2)}$	$(Q_1 + Q_2)_m$	$(Q_1 + Q_2)_c$
Th-O(11)	2,51	0,36	0,66	0,6666
Th-O(13)	2,52	0,30		
Th-O(21)	2,54	0,19	0,83	0,8333
Th-O(22)	2,46	0,64		
Th-O(32)	2,54	0,19	0,99	1,0000
Th-O(33)	2,43	0,80		

thorium. L'oxygène O(33) que nous avons remarqué par sa singularité, consistant à ne recevoir qu'une seule liaison avec la fonction  $\text{NH}_2$  de la guanidine, est celui qui est le plus proche du thorium parmi les six atomes d'oxygène liés avec ce dernier [Th-O(33) = 2,43 Å].

En considérant les résultats obtenus on peut faire l'hypothèse que le nombre de charges échangées dans la liaison Th-O est une fonction de la distance. Nous avons déterminé l'équation suivante donnant approximativement la charge échangée  $Q$  du thorium lié à un atome d'oxygène en fonction de la distance  $d$  (Å) les séparant (Tableau 4):  $Q = -5,5d + 14,29$ .

#### Interprétation de la morphologie

La structure et la répartition des chaînes de liaisons dans la maille donne une explication satisfaisante de la morphologie observée pour le cristal. Revenons à la Fig. 2. Nous remarquons que les groupes anioniques complexes sont reliés deux à deux par quatre liaisons guanidines dans toutes les directions sauf pour la liaison  $A-A'$  et ses équivalentes où nous ne trouvons que trois liaisons guanidines. Donc les liaisons sont toutes d'importance égale sauf pour celles le long de l'axe  $c$  où elles sont un peu moins denses. L'arête adjacente aux faces (120) et (011) est une chaîne définie par  $E-A$  au niveau  $\frac{1}{2}$ , suivie par  $A-C'$  déduit l'une de l'autre par l'opérateur  $2_{1c}$ . Nous continuons la chaîne à partir de  $C'$  de la même façon que nous l'avons fait à partir du point  $E$ . Chaque élément (par exemple  $E-A$ ) de la chaîne considérée parcourt  $\frac{1}{4}$  sur  $b$  et  $c$  et  $\frac{1}{2}$  sur  $a$ . Pour quatre éléments de la chaîne, nous avons subi à partir de  $E$  une translation [2,1,1]. Il s'agit bien par conséquent d'une chaîne parallèle à l'arête considérée. De même la direction  $c$  du cristal est parallèle à la chaîne de liaisons  $A-A'$ ,  $B-B'$  etc. Une troisième chaîne de liaisons importantes est définie par la succession  $A-B$ ,  $E-F$  etc., dont la translation est  $a$ . Les trois chaînes de liaisons ci-dessus définies suffisent, à elles seules par leur association deux à deux, à décrire la morphologie du cristal, et permettent d'affirmer que toutes les faces sont du type  $F$ .

Les deux chaînes  $E-A$  et  $A-A'$ , parallèle à l'axe  $c$ , engendrent la face (120). Par contre la même chaîne  $E-A$  associée à la chaîne  $A-B$ , parallèle à l'axe  $a$ , définit la face (011). De la même façon, la face (130)

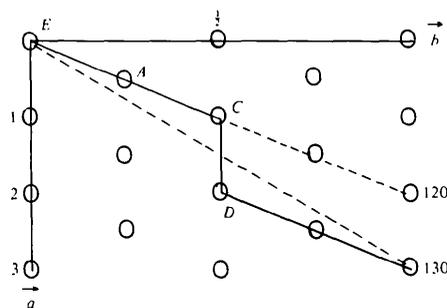


Fig. 7. Interprétation des faces importantes du cristal.

s'explique par l'association de la chaîne  $A-A'$  et celle définie par le parcours de  $E$  en  $A$ , suivant la direction [120], pour faire à demi parcours ( $\gamma = \frac{1}{2}$ ), un décrochement d'une translation suivant  $a$  (Fig. 7). Ainsi se trouve interprétée et expliquée la morphologie du cristal étudié.

Nous remercions M. C. Guidi Morosini pour son aide.

#### Références

- AKHTAR, M. N. & SMITH, A. J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1361-1366.
- AL-KARAGHOULI, A. R. & WOOD, J. S. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2318-2321.
- BEINEKE, T. A. & DELGAUDIO, J. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 715-721.
- CHIEH, C., TOOGOOD, G. E., BOYLE, T. D. & BURGESS, C. M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1008-1011.
- DAY, V. W. & HOARD, J. L. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3626-3635.
- DERVIN, J. & FROMAGE, F. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 133-137.
- DREW, M. G. B. (1977). *Coord. Chem. Rev.* **24**, 179-275.
- MALIK, K. M. A. & JEFFERY, J. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2687-2692.
- MUETTERTIES, E. L. & WRIGHT, C. M. (1967). *Q. Rev. Chem. Soc.* **21**, 109-194.
- PORAI-KOSHITS, M. A. & ASLANOV, L. A. (1972). *J. Struct. Chem.* **13**, 244-252.
- ROBERTSON, B. E. (1977). *Inorg. Chem.* **16**(11), 2735-2742.
- ŠČAVNIČAR, S. & PRODIĆ, B. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 698-702.
- SINGER, N., STUDD, B. F. & SWALLOW, A. G. (1970). *J. Chem. Soc. D*, pp. 342-343.
- TOOGOOD, G. E. & CHIEH, C. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 831-835.
- UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836-841.
- VOLIOTIS, S. & RIMSKY, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2620-2622.
- VOLIOTIS, S., RIMSKY, A. & FAUCHERRE, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2607-2611.