

Bis(undecatungstogermanato)uranate(IV) de Césium: $\text{Cs}_{12}[\text{U}(\text{GeW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 13\text{--}14\text{H}_2\text{O}$

PAR CLAUDE M. TOURNÉ ET GILBERT F. TOURNÉ

Laboratoire de Chimie Minérale B, Chimie des Solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET MARIE-CLAIRE BRIANSO

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 17 juillet 1979, accepté le 8 avril 1980)

Abstract

$\text{Cs}_{12}[\text{U}(\text{GeW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 13\text{--}14\text{H}_2\text{O}$ is triclinic, space group $P\bar{1}$, with unit-cell constants: $a = 13.126$ (2), $b = 17.837$ (2), $c = 22.575$ (5) Å, $\alpha = 95.11$ (1), $\beta = 103.28$ (2), $\gamma = 105.10$ (1)° and $Z = 2$, $V = 4903$ Å³, $d_m = 5.19$, $d_x = 5.11$ Mg m⁻³. The heavy atoms were located by direct methods, and the Cs and O atoms by difference Fourier syntheses. The structure has been determined to an R of 0.07. The U atom is coordinated to eight O atoms (four O of each $\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$ unsaturated Keggin-type heteropolyanion) which define a deformed Archimedean antiprism. The two $\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$ groups are not very deformed compared to the complete Keggin group $[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. There are 26 cationic positions for the 24 Cs^+ ions and a distribution for them is proposed.

Introduction

Les ions lanthanides et actinides donnent avec les hétéropolytungstoanions 'lacunaires' des anions complexes à deux grappes $[Z(XW_{11}O_{39})_2]^{(24-2x-z)-}$. Z est l'ion lanthanide ou actinide, X l'élément central de l'hétéropolyanion lacunaire ($X = \text{P}^V, \text{As}^V, \text{Si}^{IV}, \text{Ge}^{IV}, \text{B}$ etc.), x et z sont les degrés d'oxydation respectifs des éléments X et Z . Bien que de nombreux sels aient été obtenus, notamment avec des cations alcalins (Peacock & Weakley, 1971a, b; Botar & Weakley, 1973; Marcu, Rusu & Botar, 1974; Marcu & Rusu, 1976; Tourné & Tourné, 1977), aucune étude structurale n'a encore été faite sur ces composés.

Nous présentons les résultats de notre étude faite sur le sel de césium $\text{Cs}_{12}[\text{U}^{IV}(\text{GeW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 13\text{--}14 \text{H}_2\text{O}$ qui a fourni des monocristaux suffisamment stables et de taille suffisante pour un examen radiocristallographique. L'environnement de l'ion U^{4+} peut être comparé à celui de Ce^{4+} dans un autre type d'hétéropolyanions $[\text{Ce}^{IV}(\text{W}_5\text{O}_{18}\text{H})_2]^{6-}$ (Iball, Low & Weakley, 1974).

Données expérimentales

La plupart des sels obtenus avec ce type d'anions sont des hydrates dans lesquels certaines molécules d'eau sont faiblement retenues et tendent à se déplacer sous l'effet de variations de température. Cette constitution est la cause de la fragilité des cristaux qui peuvent se fragmenter.

De nombreux essais associant divers cations simples au même hétéropolyanion montrent que les sels les plus faiblement hydratés sont moins sensibles à ce phénomène. C'est le cas du sel de césium que nous avons préparé et les monocristaux qu'il fournit se conservent bien dans le temps.

Le composé étudié est préparé par neutralisation d'une solution aqueuse de l'acide $\text{H}_{12}[\text{U}(\text{GeW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ par du carbonate de césium jusqu'à pH ~ 5 . Des cristaux sont obtenus par évaporation lente de gouttes de solution. Ils sont sélectionnés avant évaporation complète et transférés dans une goutte d'huile de paraffine. Un léger film d'huile est maintenu pour leur bonne conservation. Le nombre de molécules d'eau d'hydratation est fixé à la valeur maximale trouvée pour plusieurs échantillons polycristallins. Les dimensions approximatives du cristal choisi sont $0,05 \times 0,05 \times 0,03$ mm.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à l'aide des chambres de précession et de Jong–Boumann et précises lors de la mesure des intensités effectuées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Enraf–Nonius CAD-4.

5329 réflexions indépendantes ont été mesurées avec le rayonnement $\text{Mo } K\alpha_1$ ($\lambda = 0,70926$ Å) sélectionné par un monochromateur au graphite, avec un balayage ω – θ jusqu'à un angle $\theta < 16,8^\circ$.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; aucune correction d'absorption n'a été entreprise en raison de la forme mal définie du cristal et de sa faible taille ($\mu = 33,8$ mm⁻¹; $0,561 < \mu R < 0,845$). Les tests de centrosymétrie sur les facteurs de structure normalisés

Tableau 1. Coordonnées atomiques (pour U, W et Cs $\times 10^4$, pour O et H₂O $\times 10^3$) et facteurs de température isotropes (écarts types entre parenthèses)

	x	y	z	B_{eq} ou B_{iso} (Å ²)		x	y	z	B_{eq} ou B_{iso} (Å ²)
U(23)	6726 (4)	4625 (3)	2332 (3)	2,2 (0,3)	O(63)	264 (11)	375 (8)	137 (6)	2,5 (3,1)
Première grappe anionique – atomes lourds: 11 tungstène et 1 germanium					O(118)	553 (6)	350 (4)	8 (3)	0,9 (1,5)
W(2)	5418 (4)	3267 (3)	745 (2)	1,7 (0,3)	O(101)	558 (9)	382 (6)	403 (5)	4,6 (2,3)
W(3)	2470 (4)	2923 (3)	767 (2)	1,5 (0,3)	O(84)U	619 (9)	363 (6)	297 (5)	3,7 (2,4)
W(4)	3417 (4)	1216 (3)	344 (3)	1,6 (0,3)	O(73)U	764 (7)	363 (5)	223 (4)	3,4 (1,9)
W(7)	5076 (4)	590 (3)	1427 (3)	2,0 (0,3)	O(70)U	469 (9)	416 (6)	214 (5)	1,1 (2,8)
W(9)	2460 (5)	356 (3)	1447 (3)	1,7 (0,3)	O(52)U	617 (5)	427 (4)	129 (3)	2,7 (1,3)
W(10)	7063 (4)	2623 (3)	1777 (3)	2,1 (0,3)	O(76)	313 (8)	474 (6)	260 (5)	1,4 (2,1)
W(12)	3435 (4)	3934 (3)	2214 (3)	1,8 (0,3)	Deuxième grappe: 39 atomes d'oxygène d'anion				
W(15)	1579 (4)	2118 (3)	1905 (3)	1,9 (0,3)	O(91)U	818 (7)	475 (5)	312 (4)	3,4 (1,7)
W(17)	5231 (4)	3239 (3)	3390 (3)	1,8 (0,3)	O(97)	1032 (10)	497 (7)	387 (6)	2,8 (2,8)
W(18)	6036 (5)	1651 (3)	3028 (3)	1,9 (0,3)	O(65)U	811 (8)	529 (6)	187 (5)	6,5 (2,2)
W(21)	3443 (4)	1396 (3)	3081 (3)	1,9 (0,3)	O(85)U	652 (6)	541 (4)	321 (3)	2,3 (1,6)
Ge(16)	4336 (11)	2299 (7)	1845 (6)	0,7 (0,6)	O(98)	482 (8)	553 (6)	370 (5)	4,2 (2,1)
Deuxième grappe anionique – atomes lourds: 11 tungstène et 1 germanium					O(67)U	642 (6)	588 (5)	202 (4)	3,1 (1,6)
W(1)	11018 (4)	7555 (3)	4324 (3)	1,7 (0,3)	O(82)	1009 (9)	568 (6)	292 (5)	6,6 (3,0)
W(5)	7190 (4)	8594 (3)	2839 (3)	1,7 (0,3)	O(102)	893 (6)	577 (5)	416 (4)	3,0 (1,9)
W(6)	8209 (4)	7736 (3)	1795 (2)	1,3 (0,3)	O(108)	711 (5)	588 (5)	441 (3)	1,8 (1,4)
W(8)	5891 (4)	6663 (3)	2147 (3)	1,4 (0,3)	O(59)	1014 (6)	594 (4)	171 (4)	3,8 (1,8)
W(11)	8508 (4)	6488 (3)	4696 (3)	2,1 (0,3)	O(107)	857 (9)	627 (6)	550 (5)	6,9 (2,3)
W(13)	9351 (4)	6076 (3)	2149 (3)	1,5 (0,3)	O(87)	869 (5)	620 (4)	299 (3)	1,9 (1,3)
W(19)	10877 (4)	8130 (3)	2925 (3)	2,2 (0,3)	O(58)	465 (7)	645 (5)	164 (4)	2,3 (1,6)
W(20)	7352 (5)	7936 (3)	4368 (3)	2,6 (0,3)	O(86)	540 (7)	655 (5)	293 (4)	4,6 (1,9)
W(22)	6048 (4)	6037 (3)	3630 (2)	1,6 (0,3)	O(117)	1073 (6)	645 (4)	384 (3)	2,7 (1,6)
W(24)	9542 (4)	5505 (3)	3530 (3)	2,2 (0,3)	O(62)	876 (8)	679 (6)	175 (5)	1,9 (2,1)
W(25)	9859 (4)	9026 (3)	3978 (3)	1,6 (0,3)	O(99)	789 (7)	694 (5)	386 (4)	2,8 (0,0)
Ge(14)	8428 (10)	7060 (7)	3238 (6)	0,9 (0,6)	O(103)	605 (6)	707 (4)	416 (4)	4,4 (1,8)
Première grappe: 39 atomes d'oxygène d'anion					O(61)	666 (6)	710 (4)	153 (3)	3,6 (1,6)
O(54)	133 (13)	-57 (9)	137 (7)	5,5 (4,1)	O(81)	770 (5)	744 (4)	271 (3)	0,0 (1,3)
O(51)	574 (5)	-14 (4)	129 (3)	4,0 (1,5)	O(112)	804 (6)	733 (4)	498 (4)	2,7 (1,5)
O(55)	363 (7)	-2 (5)	138 (4)	4,9 (2,0)	O(77)	1016 (7)	700 (5)	268 (4)	3,3 (2,0)
O(46)	231 (6)	43 (5)	57 (4)	0,0 (1,7)	O(111)	1215 (7)	764 (5)	489 (4)	2,5 (1,9)
O(45)	458 (10)	59 (7)	53 (6)	7,0 (2,9)	O(100)	1179 (6)	798 (4)	368 (4)	4,4 (1,8)
O(114)	316 (6)	67 (5)	233 (4)	2,2 (1,6)	O(109)	990 (6)	722 (4)	468 (4)	4,7 (1,8)
O(44)	303 (5)	92 (4)	-47 (3)	1,5 (1,3)	O(116)	967 (5)	771 (4)	349 (3)	1,3 (1,3)
O(92)	277 (5)	93 (4)	358 (3)	2,2 (1,3)	O(50)	834 (6)	794 (5)	117 (4)	3,0 (1,7)
O(71)	534 (6)	83 (4)	231 (3)	1,8 (1,4)	O(115)	595 (12)	791 (9)	239 (7)	6,4 (3,5)
O(53)	185 (7)	118 (5)	152 (4)	1,4 (1,8)	O(94)	687 (8)	829 (5)	355 (4)	0,8 (2,0)
O(69)	392 (6)	133 (4)	136 (4)	0,0 (1,8)	O(110)	689 (8)	842 (5)	474 (4)	3,6 (2,0)
O(89)	478 (7)	117 (5)	329 (4)	3,2 (1,6)	O(68)	775 (7)	842 (5)	215 (4)	3,4 (1,7)
O(64)	610 (6)	143 (4)	132 (4)	3,8 (1,8)	O(72)	950 (7)	821 (5)	224 (4)	4,6 (1,8)
O(90)	698 (6)	127 (4)	342 (4)	4,1 (1,8)	O(104)	877 (7)	859 (5)	432 (4)	5,5 (1,8)
O(66)	25 (7)	179 (5)	198 (4)	3,4 (2,1)	O(80)	1205 (5)	856 (4)	262 (3)	0,9 (1,3)
O(78)	228 (9)	179 (6)	268 (5)	4,0 (2,2)	O(106)	1066 (6)	864 (4)	445 (4)	4,1 (1,8)
O(42)	269 (6)	186 (4)	48 (4)	1,4 (1,8)	O(93)	1083 (6)	907 (4)	352 (3)	7,0 (1,7)
O(43)	457 (6)	205 (4)	31 (3)	3,1 (1,6)	O(113)	866 (8)	901 (5)	331 (4)	2,8 (2,0)
O(49)	130 (5)	246 (4)	106 (3)	3,0 (1,6)	O(83)	646 (13)	931 (9)	283 (7)	3,1 (3,7)
O(95)	420 (6)	239 (4)	366 (3)	1,7 (1,5)	O(105)	1040 (8)	1002 (6)	440 (5)	6,6 (2,1)
O(79)	462 (6)	216 (4)	259 (4)	0,0 (1,8)	Cations Cs ⁺ : 14 sites				
O(74)	685 (9)	228 (6)	260 (5)	4,5 (2,3)	Cs(26)	4298 (8)	9268 (6)	2742 (6)	5,9 (0,4)
O(57)	810 (7)	240 (5)	166 (4)	2,5 (2,1)	Cs(27)	6657 (8)	5692 (5)	590 (4)	3,3 (0,4)
O(60)	328 (5)	268 (4)	169 (3)	0,0 (1,3)	Cs(28)	7750 (10)	214 (6)	4362 (5)	5,2 (0,6)
O(56)	540 (5)	289 (4)	164 (3)	0,0 (1,3)	Cs(29)	5191 (9)	8083 (5)	972 (4)	4,8 (0,6)
O(96)	622 (5)	257 (3)	365 (3)	2,0 (1,3)	Cs(30)	218 (11)	141 (7)	2514 (7)	7,6 (0,7)
O(48)	671 (6)	286 (5)	90 (4)	1,5 (1,6)	Cs(31)	5000	5000	5000	8,3 (1,4)
O(41)	168 (5)	318 (4)	9 (3)	0,7 (1,3)	Cs(32)	123 (19)	801 (15)	-1 (13)	6,7 (1,1)
O(75)	194 (6)	324 (4)	233 (3)	2,8 (1,7)	Cs(34)	8023 (17)	821 (12)	1085 (11)	12,5 (1,1)
O(47)	392 (7)	335 (5)	74 (4)	4,9 (1,9)	Cs(35)	556 (18)	7597 (12)	1020 (11)	12,3 (1,1)
O(88)	394 (7)	360 (5)	297 (4)	1,8 (1,8)	Cs(36)	161 (15)	3975 (10)	2215 (15)	20,4 (0,9)
					Cs(37)	2605 (23)	6338 (16)	2300 (18)	22,0 (1,8)
					Cs(38)	2092 (28)	2925 (19)	3745 (14)	21,1 (2,2)
					Cs(39)	8646 (12)	3340 (8)	3972 (7)	8,8 (0,7)
					Cs(40)	5368 (16)	2154 (18)	4926 (9)	18,9 (1,2)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Molécules d'eau: 12				
H ₂ O(121)	895 (6)	276 (4)	45 (4)	8,4 (1,8)
H ₂ O(122)	812 (6)	65 (4)	215 (3)	2,4 (1,4)
H ₂ O(123)	440 (10)	776 (7)	343 (6)	7,9 (2,7)
H ₂ O(124)	215 (5)	433 (4)	356 (3)	0,0 (1,3)
H ₂ O(125)	100 (10)	151 (7)	379 (6)	5,4 (2,9)
H ₂ O(126)	933 (7)	115 (5)	416 (4)	3,8 (1,9)
H ₂ O(127)	316 (6)	982 (4)	439 (3)	1,5 (1,4)
H ₂ O(128)	830 (6)	402 (5)	458 (4)	0,0 (1,6)
H ₂ O(130)	638 (9)	113 (7)	2 (5)	2,9 (2,6)
H ₂ O(119)	432 (8)	501 (5)	79 (4)	4,5 (2,0)
H ₂ O(120)	78 (8)	440 (5)	57 (4)	13,3 (2,0)
H ₂ O(129)	187 (8)	528 (5)	118 (4)	2,6 (2,0)

(programme *NORMAL* de la série *MULTAN*) ont permis de choisir sans ambiguïté, le groupe d'espace $P\bar{1}$.

Les positions des atomes lourds W et Ge des grappes $GeW_{11}O_{39}$ et celles de l'atome U ont été déterminées à l'aide du programme *MULTAN* 1973 (Germain, Main & Woolfson, 1971) dans lequel on avait introduit les 300 plus grands E . Ce premier affinement a donné un facteur $R = 0,23$. Les atomes manquants, Cs et O, ont été localisés à l'aide de cartes tridimensionnelles de Fourier et Fourier différence successives.

Des pics de forte densité, situés entre ces grappes, sont attribués aux ions Cs^+ . On trouve toutefois 26 sites possibles dans la maille dont un en position particulière ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) pour 24 Cs^+ . L'étude de ces pics sur la carte de Fourier différence confirme cette position particulière et montre qu'il n'y a pas de site Cs^+ aux sommets de la maille, mais autour de chaque sommet deux positions voisines et symétriques par rapport à celui-ci, occupées statistiquement et équivalentes à un seul site. Pour les 24 autres sites, les différences notables d'intensité des pics suggèrent une distribution statistique sur certains d'entre eux. On leur attribue respectivement les coefficients d'occupation suivants: 1 pour [Cs(26), (27), (28), (29), (30), (31), (39)], 0,87 pour [Cs(34), (35), (36), (37), (38), (40)] et 0,43 pour Cs(32). Les positions des atomes lourds sont ainsi affinées à l'aide de 2427 intensités en introduisant leurs facteurs de température isotropes puis anisotropes et les corrections de dispersion anormale (Cromer, 1965), donnant un facteur $R = 0,15$.

Une première carte de Fourier différence tridimensionnelle permet de placer les atomes d'oxygène des anions, sauf un et 11 molécules d'eau. Les cartes suivantes ont permis le placement du dernier atome d'oxygène anionique mais seulement une seule molécule d'eau supplémentaire. Les molécules d'eau non détectées (1 ou 2) ont vraisemblablement un caractère zéolitique. Plusieurs cycles d'affinement des coordonnées et facteurs de température isotropes de ces

positions suivis d'un affinement global donne un facteur R de 0,07 pour 2570 réflexions telles que $F_o > 0,10F_o(\max.)$ et 0,13 pour l'ensemble des intensités mesurées. Le Tableau 1 représente les paramètres (coordonnées, facteurs de température) des différents atomes.*

Ces affinements ont été effectués à l'aide du programme à matrice complète *AFFINE* (Bally, Delettré & Moron, 1973) dérivé du programme *SAPHIR* (Busing, Martin & Levy, 1962).

L'affinement a été arrêté à ce stade bien que la position de quelques atomes d'oxygène reste peu précise, la convergence devenant stationnaire. Ces problèmes proviennent de la très petite taille du cristal utilisé (le plus gros obtenu jusqu'à présent) qui n'a permis d'enregistrer que 5329 réflexions indépendantes dont seulement 2570 $> 0,10F_o(\max.)$, soit trois fois la valeur moyenne du fond continu.

Ce nombre de données est faible par rapport au nombre de paramètres à affiner, d'où l'imprécision observée pour les paramètres des atomes légers, O, et la difficulté de fixer les atomes zéolitiques. Compte tenu du nombre d'atomes indépendants (129), il serait nécessaire de disposer de trois fois plus de réflexions au moins (plus de 7500) dont les intensités soient mesurables. L'obtention, pour cela, d'un cristal dix fois plus gros n'a pu être réalisée jusqu'à présent.

Description de la structure et discussion

Les positions des atomes lourds des grappes $GeW_{11}O_{39}$ autour de l'atome d'uranium sont représentées sur la Fig. 1, et le Tableau 2 donne les distances entre atomes lourds voisins.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35324: 26 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.

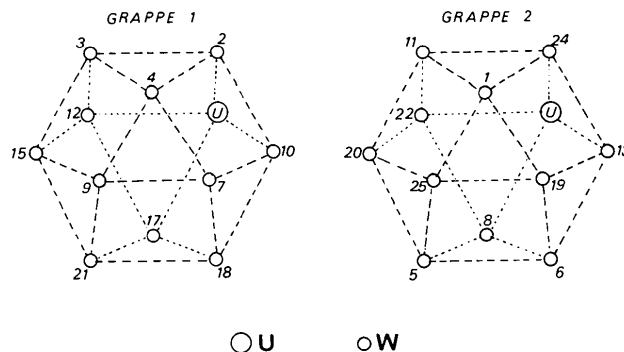


Fig. 1. Positions des atomes de tungstène des grappes $GeW_{11}O_{39}$ autour de l'atome d'uranium.

Tableau 2. Longueurs des distances (Å) entre atomes lourds voisins (W et U)

 Valeur moyenne des écarts types $\bar{\sigma} = 0,008$ Å.

Grappe 1		Grappe 2	
W(2)—W(3)	3,769	W(1)—W(11)	3,670
W(2)—W(10)	3,297	W(1)—W(19)	3,386
W(2)—W(4)	3,796	W(1)—W(24)	3,726
W(2)—U(23)	3,887	W(1)—W(25)	3,422
W(3)—W(4)	3,705	W(5)—W(6)	3,400
W(3)—W(12)	3,374	W(5)—W(8)	3,459
W(3)—W(15)	3,345	W(6)—W(8)	3,450
W(4)—W(7)	3,358	W(5)—W(20)	3,722
W(4)—W(9)	3,353	W(5)—W(25)	3,685
W(7)—W(9)	3,361	W(6)—W(13)	3,720
W(7)—W(10)	3,767	W(6)—W(19)	3,682
W(7)—W(18)	3,698	W(8)—W(22)	3,601
W(10)—W(18)	3,769	W(8)—U(23)	4,090
W(9)—W(15)	3,761	W(11)—W(20)	3,375
W(9)—W(21)	3,750	W(11)—W(22)	3,405
W(15)—W(21)	3,736	W(20)—W(22)	3,441
W(12)—W(15)	3,408	W(11)—W(24)	3,729
W(12)—W(17)	3,657	W(13)—W(19)	3,731
W(12)—U(23)	4,110	W(13)—U(23)	3,865
W(17)—U(23)	4,043	W(13)—W(24)	3,341
W(17)—W(18)	3,369	W(19)—W(25)	3,448
W(18)—W(21)	3,346	W(20)—W(25)	3,699
W(21)—W(17)	3,409	W(22)—U(23)	4,095
W(10)—U(23)	3,847	W(24)—U(23)	3,882

Tableau 3. Angles (°) entre les plans d'atomes dans l'environnement de l'uranium

Plan moyen		Plan moyen	
O(65)—O(67)—O(85)—O(91)	et	O(52)—O(70)—O(84)—O(73)	11,6 (1,9)
Plan		Plan	
O(65)—U—O(85)	et	O(52)—U—O(84)	39,8 (1,3)
O(67)—U—O(91)	et	O(70)—U—O(73)	44,5 (1,2)
O(65)—U—O(85)	et	O(67)—U—O(91)	85,3 (1,3)
O(52)—U—O(84)	et	O(70)—U—O(73)	89,2 (1,4)
O(52)—U—O(84)	et	O(67)—U—O(91)	45,5 (1,2)
O(65)—U—O(85)	et	O(70)—U—O(73)	51,2 (1,3)

L'atome d'uranium est placé entre les lacunes des polyanions $\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$. La figure de coordination autour de cet atome comprend huit atomes d'oxygène voisins, soit quatre par grappe $\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$ appartenant à l'octaèdre incomplet ('lacune') de chacun d'eux. Dans chaque grappe GeW_{11} ces quatre atomes d'oxygène sont pratiquement dans un même plan [écarts angulaires inférieurs à $3,3(1,3)^\circ$ pour le groupe $(\text{GeW}_{11})_1$, et à $1,5(1,2)^\circ$ pour le groupe $(\text{GeW}_{11})_2$]. Les deux plans moyens ne sont pas exactement parallèles et font entre eux un angle de $11,6^\circ$ (Tableau 3). La Fig. 2 montre que la coordination de l'atome d'uranium est celle d'un antiprisme d'Archimède déformé. Elle est donc analogue à celle que Iball, Low & Weakley (1974) ont observé sur l'anion cérique $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18}\text{H})_2]^{6-}$ isotype de $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18}\text{H})_2]^{6-}$. La

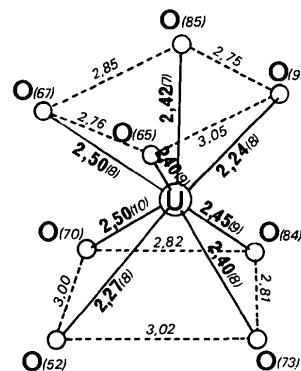


Fig. 2. Schéma de la coordination de l'atome d'uranium par les atomes d'oxygène (distances en Å, en gros caractères; écarts types entre parenthèses). En caractères fins, les distances oxygène—oxygène (écarts types voisins de 0,10 Å).

déformation de l'antiprisme résulte de celle des octaèdres des groupes $\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$ de symétrie C_3 , alors que les groupes $[\text{W}_5\text{O}_{18}\text{H}]^{5-}$ dérivés de $[\text{W}_5\text{O}_{19}]^{2-}$ ont une symétrie très voisine de C_{4v} . L'influence des forces cristallines n'est pas à négliger non plus, notamment l'effet d'attraction produit par certains ions césium formant des ponts entre deux grappes $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ d'un même anion. La distance moyenne uranium—oxygène est de $2,40(9)$ Å (U—O dans $\text{UO}_2 = 2,44$ Å).

Les atomes d'oxygène O(56a) et O(87a) appartenant aux octaèdres incomplets des groupes GeW_{11} sont situés à $3,18$ et $3,23$ Å de l'atome d'uranium et des liaisons entre U et ces atomes sont peu probables.

Les distances et les positions entre atomes de tungstène indiquent que la structure de chaque groupe GeW_{11} d'un anion dérive bien de celle connue pour les anions $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{p-}$ (Brown, Noe-Spirlet, Busing & Levy, 1977). Connues avec une bonne précision, elles montrent que les groupements $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ne sont que faiblement déformés comparativement aux anions complets $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{p-}$. L'atome d'uranium tend à se placer dans le site tungstique manquant des deux grappes GeW_{11} , mais dans une position écartée en raison de la coordination 8.

La Fig. 3 représente la disposition d'un hétéropolyanion dans la maille par sa projection dans le plan ab . Les distances W—O et Ge—O trouvées (Tableau 4) sont en accord avec les valeurs déterminées par divers auteurs sur les hétéropolyanions de ce type. On a désigné par O_a les atomes d'oxygène internes liés à l'atome central de germanium et à trois atomes de tungstène, O_b les atomes d'oxygène reliant deux atomes de tungstène appartenant à deux groupements W_3O_{13} différents, O_c les atomes d'oxygène reliant deux atomes de tungstène appartenant au même groupement W_3O_{13} et par O_d les atomes d'oxygène externes liés à un seul tungstène du polyanion. Au stade où l'affinement a été arrêté, certaines distances W—O s'écartent encore nettement des valeurs moyennes. On a reporté dans le

Tableau 4. Longueurs des distances (Å) tungstène-oxygène et germanium-oxygène (valeur moyenne des écarts types $\bar{\sigma} = 0,09 \text{ \AA}$)

Groupe 1: distances atomes lourds - oxygène

W(2)—O(56a)	2,18 (8)	W(12)—O(76d)	1,79 (10)
W(2)—O(118d)	1,63 (9)	W(12)—O(70b)	1,64 (13)
W(2)—O(43b)	2,18 (8)	W(12)—O(88b)	1,88 (9)
W(2)—O(47b)	2,01 (9)	W(12)—O(63c)	1,90 (13)
W(2)—O(48c)	1,98 (9)	W(12)—O(75c)	2,12 (8)
W(2)—O(52c)	1,95 (8)	W(15)—O(60a)	2,38 (8)
W(3)—O(60a)	2,24 (8)	W(15)—O(66d)	1,74 (9)
W(3)—O(41d)	1,81 (8)	W(15)—O(53b)	1,98 (10)
W(3)—O(42b)	2,06 (9)	W(15)—O(78b)	1,98 (10)
W(3)—O(47b)	1,87 (9)	W(15)—O(49c)	2,05 (8)
W(3)—O(49c)	1,84 (8)	W(15)—O(75c)	2,02 (8)
W(3)—O(63c)	1,85 (13)	W(17)—O(79a)	2,35 (9)
W(4)—O(69a)	2,20 (8)	W(17)—O(101d)	1,59 (11)
W(4)—O(44d)	1,77 (8)	W(17)—O(84b)	1,78 (11)
W(4)—O(42b)	1,72 (9)	W(17)—O(88b)	2,04 (9)
W(4)—O(43b)	1,85 (8)	W(17)—O(96c)	2,01 (7)
W(4)—O(45c)	2,11 (11)	W(17)—O(95c)	2,00 (9)
W(4)—O(46c)	1,94 (9)	W(18)—O(79a)	2,33 (9)
W(7)—O(69a)	2,25 (8)	W(18)—O(90d)	1,68 (9)
W(7)—O(51d)	1,79 (8)	W(18)—O(74b)	1,84 (11)
W(7)—O(64b)	1,81 (9)	W(18)—O(71b)	1,94 (8)
W(7)—O(71b)	1,94 (8)	W(18)—O(89c)	1,90 (9)
W(7)—O(55c)	1,90 (9)	W(18)—O(96c)	1,98 (7)
W(7)—O(45c)	1,99 (11)	W(21)—O(79a)	2,33 (9)
W(9)—O(69a)	2,28 (8)	W(21)—O(92d)	1,72 (8)
W(9)—O(54d)	1,87 (13)	W(21)—O(78b)	1,93 (10)
W(9)—O(114b)	1,96 (9)	W(21)—O(114b)	1,93 (9)
W(9)—O(53b)	1,85 (10)	W(21)—O(89c)	1,87 (9)
W(9)—O(55c)	1,86 (9)	W(21)—O(95c)	1,97 (9)
W(9)—O(46c)	1,96 (9)	Ge(16)—O(56a)	1,71 (8)
W(10)—O(56a)	2,31 (8)	Ge(16)—O(60a)	1,69 (9)
W(10)—O(57d)	1,57 (9)	Ge(16)—O(69a)	1,84 (9)
W(10)—O(74b)	2,06 (11)	Ge(16)—O(79a)	1,69 (9)
W(10)—O(64b)	2,20 (9)	U(23)—O(70b)	2,50 (10)
W(10)—O(48c)	2,05 (9)	U(23)—O(84b)	2,45 (9)
W(10)—O(73c)	1,86 (9)	U(23)—O(52c)	2,27 (8)
W(12)—O(60a)	2,37 (8)	U(23)—O(73c)	2,40 (8)

Moyennes des distances W—O: Oa 2,29 (7); Ob 1,93 (13);
Oc 1,96 (8); Od 1,72 (10); Ge—O: 1,73 (7).

Groupe 2: distances atomes lourds - oxygène

W(1)—O(116a)	2,36 (8)	W(19)—O(80d)	1,84 (8)
W(1)—O(111d)	1,69 (10)	W(19)—O(72b)	2,13 (10)
W(1)—O(117b)	2,07 (8)	W(19)—O(77b)	1,95 (9)
W(1)—O(109b)	1,83 (9)	W(19)—O(93c)	2,09 (8)
W(1)—O(106c)	2,12 (9)	W(19)—O(100c)	1,93 (9)
W(5)—O(100c)	2,05 (9)	W(20)—O(99a)	2,39 (9)
W(5)—O(81a)	2,34 (8)	W(20)—O(110d)	2,48 (10)
W(5)—O(83d)	1,78 (14)	W(20)—O(94b)	2,02 (10)
W(5)—O(94b)	1,85 (10)	W(20)—O(104b)	1,96 (9)
W(5)—O(113b)	1,89 (10)	W(20)—O(103c)	1,91 (8)
W(5)—O(113b)	1,89 (10)	W(20)—O(103c)	1,91 (8)
W(5)—O(115c)	1,79 (14)	W(20)—O(112c)	2,02 (9)
W(5)—O(68c)	1,91 (9)	W(22)—O(99a)	2,44 (9)
W(6)—O(81a)	2,37 (8)	W(22)—O(98d)	1,86 (10)
W(6)—O(50d)	1,52 (8)	W(22)—O(85b)	1,74 (8)
W(6)—O(62b)	2,00 (10)	W(22)—O(86b)	2,01 (9)
W(6)—O(72b)	1,70 (10)	W(22)—O(103c)	2,10 (8)
W(6)—O(61c)	1,98 (8)	W(22)—O(108c)	2,08 (8)
W(6)—O(68c)	1,70 (9)	W(24)—O(87a)	2,15 (8)
W(8)—O(81a)	2,40 (8)	W(24)—O(97d)	1,68 (10)
W(8)—O(58d)	1,69 (9)	W(24)—O(102b)	1,88 (9)
W(8)—O(67b)	1,74 (9)	W(24)—O(117b)	1,92 (8)
W(8)—O(86b)	2,03 (9)	W(24)—O(82c)	1,72 (10)
W(8)—O(115c)	2,21 (14)	W(24)—O(91c)	1,91 (9)
W(8)—O(61c)	2,00 (8)	W(25)—O(116a)	2,44 (8)
W(11)—O(99a)	2,19 (9)	W(25)—O(105d)	1,80 (10)
W(11)—O(107d)	1,88 (10)	W(25)—O(113b)	1,90 (10)
W(11)—O(102b)	1,94 (9)	W(25)—O(104b)	1,93 (9)
W(11)—O(109b)	1,96 (9)	W(25)—O(93c)	1,80 (8)
W(11)—O(108c)	1,80 (8)	W(25)—O(106c)	1,64 (9)
W(11)—O(112c)	1,87 (9)	Ge(14)—O(81a)	1,67 (9)
W(13)—O(87a)	2,28 (8)	Ge(14)—O(87a)	1,74 (8)
W(13)—O(59d)	1,64 (9)	Ge(14)—O(99a)	1,71 (10)
W(13)—O(77b)	1,85 (9)	Ge(14)—O(116a)	1,67 (9)
W(13)—O(62b)	1,86 (10)	U(23)—O(67b)	2,50 (8)
W(13)—O(65c)	1,78 (10)	U(23)—O(85b)	2,42 (7)
W(13)—O(82c)	2,06 (10)	U(23)—O(65c)	2,40 (9)
W(19)—O(116a)	2,27 (8)	U(23)—O(91c)	2,24 (8)

Moyennes des distances W—O: Oa 2,33 (10); Ob 1,92 (11);
Oc 1,93 (15); Od 1,71 (13); Ge—O: 1,70 (3).

Tableau 4 le domaine de valeurs de ces distances (connues d'ailleurs avec une faible précision dans la plupart des déterminations structurales sur les hétéropolyanions tungstiques).

Les positions des cations Cs^+ et les distances aux atomes d'oxygène voisins confirment que certains cations sont fortement liés dans l'édifice cristallin. Ils correspondent aux sites dont le coefficient d'occupation est le plus élevé ce qui justifie le choix de ce coefficient d'occupation (Tableau 5). Ce sont ceux qui 'relient' les deux grappes GeW_{11} d'un même anion $[\text{Cs}(27), (37) \text{ et } (39)]$ et ceux qui relient les anions entre eux $[\text{Cs}(26), (28), (29), (30)]$. Ils ont aussi un grand nombre d'atomes d'oxygène voisins. Les autres occupent des cavités plus étendues entre anions. Le cation $\text{Cs}(31)$ est placé au centre de la maille, donc au centre de symétrie qui fait correspondre les deux anions de la maille. Les

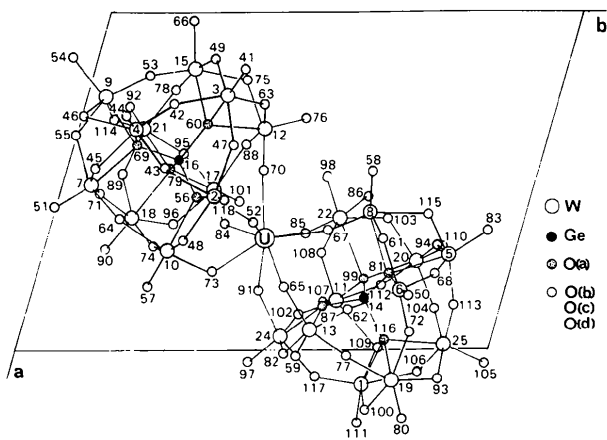


Fig. 3. Disposition d'un hétéropolyanion dans la maille: projection sur le plan *ab* et parallèlement à l'axe *c*, coordonnées identiques à celles du Tableau 1.

Tableau 5. Longueurs des distances (Å) césium–oxygène [valeur moyenne des écarts types $\bar{\sigma}(\text{Cs}–\text{O}) = 0,09 \text{ Å}$] et oxygène d'anion–H₂O (écarts types voisins de 0,10 Å)

Cs(26)–O(83)	2,77*	Cs(29)–O(50)	4,14
Cs(26)–O(115)	3,76	Cs(29)–O(51)	3,04
Cs(26)–O(80)	2,82*	Cs(29)–O(44 ^{III})	3,06
Cs(26)–O(51 ^{II})	4,25	Cs(29)–H ₂ O(130 ^{III})	3,34
Cs(26)–O(55 ^{II})	3,47	Cs(30)–O(53)	3,38
Cs(26)–O(114 ^{II})	3,38	Cs(30)–O(66)	2,82*
Cs(26)–O(71 ^{II})	3,16	Cs(30)–O(92)	3,49
Cs(26)–O(89 ^{II})	3,40	Cs(30)–O(78)	3,37
Cs(26)–O(90 ^{II})	4,21	Cs(30)–O(54)	3,55
Cs(26)–H ₂ O(123)	3,20	Cs(30)–O(114)	3,85
Cs(27)–O(61)	3,13	Cs(30 ^V)–O(68)	3,71
Cs(27)–O(62)	3,36	Cs(30 ^V)–O(72)	3,29
Cs(27)–O(67)	3,32	Cs(30 ^V)–O(93)	3,19
Cs(27)–O(65)	3,33	Cs(30 ^V)–O(80)	4,15
Cs(27)–O(118)	3,78	Cs(30 ^V)–O(113)	3,42
Cs(27)–O(52)	3,12	Cs(30 ^V)–H ₂ O(122 ^{II})	3,09
Cs(27)–O(50)	3,97	Cs(30)–H ₂ O(125)	3,38
Cs(27)–O(58)	4,31	Cs(31)–O(98)	3,13
Cs(27)–O(118 ^{III})	3,63	Cs(31)–O(108)	3,42
Cs(27)–O(47 ^{III})	3,60	Cs(31)–O(101)	3,26
Cs(28 ^{II})–O(113)	3,66	Cs(31)–H ₂ O(124)	4,17
Cs(28 ^{II})–O(104)	3,50	Cs(32)–O(53)	3,54
Cs(28 ^{II})–O(94)	3,51	Cs(32)–O(42)	3,28
Cs(28 ^{II})–O(110)	3,36	Cs(32)–O(49)	3,39
Cs(28 ^{II})–O(83)	3,51	Cs(32)–O(46)	3,12
Cs(28 ^{II})–O(105)	3,57	Cs(34)–O(64)	3,12
Cs(28)–O(111 ^{VI})	4,00	Cs(34)–O(57)	2,98
Cs(28)–O(90)	3,13	Cs(34)–O(51)	3,19
Cs(28)–H ₂ O(126)	2,46†	Cs(34)–O(44 ^V)	3,09
Cs(29)–O(58)	3,38	Cs(34)–H ₂ O(130)	3,04
Cs(29)–O(118)	3,29	Cs(34)–H ₂ O(121)	3,87
Cs(29)–O(115)	3,19	Cs(34)–H ₂ O(122)	2,42†
Cs(29)–O(61)	3,06	Cs(35 ^I)–O(80)	3,70
Cs(29)–O(68)	3,64	Cs(35 ^I)–O(77)	4,09
Cs(35 ^I)–O(59)	3,44	Cs(38)–H ₂ O(125)	2,58†
Cs(35 ^I)–O(50)	3,20	Cs(38)–H ₂ O(124)	2,57†
Cs(35 ^I)–O(62)	3,27	Cs(39)–O(84)	3,67
Cs(35 ^I)–O(72)	3,56	Cs(39)–O(96)	3,00
Cs(35)–O(54 ^{II})	3,12	Cs(39)–O(74)	3,47
Cs(35 ^I)–O(41 ^{III})	3,26	Cs(39)–O(90)	3,71
Cs(35)–H ₂ O(121 ^{III})	3,55	Cs(39)–O(73)	3,98
Cs(36)–O(59)	3,78	Cs(39)–O(91)	3,40
Cs(36)–O(65)	4,00	Cs(39 ^{II})–O(111 ^{VI})	3,43
Cs(36)–O(91)	4,10	Cs(39 ^{II})–O(109 ^{VI})	3,57
Cs(36)–O(82)	3,33	Cs(39)–H ₂ O(126)	4,26
Cs(36)–O(57)	3,25	Cs(40)–O(95)	3,03
Cs(36)–O(73)	3,22	Cs(40)–O(96)	3,40
Cs(36)–O(76)	3,64	Cs(40)–O(89)	3,76
Cs(36)–O(75)	2,94	Cs(40)–O(92)	3,98
Cs(36)–O(66)	3,92	Cs(40)–O(101)	3,72
Cs(37)–O(76)	3,20	Cs(40 ^{II})–O(111 ^{VI})	3,10
Cs(37)–O(58)	3,32	Cs(40 ^V)–O(110 ^{VI})	3,16
Cs(37)–O(77)	3,93	Cs(40 ^V)–O(103 ^{VI})	3,50
Cs(37)–O(59)	3,06	H ₂ O(127 ^I)–O(93)	3,10
Cs(37)–H ₂ O(123)	3,38	H ₂ O(127 ^I)–O(100)	3,35
Cs(37)–H ₂ O(129)	2,82†	H ₂ O(127 ^I)–O(106)	3,45
Cs(38)–O(75)	3,26	H ₂ O(127 ^I)–O(105)	3,73
Cs(38)–O(78)	3,10	H ₂ O(127)–O(92 ^{II})	2,89
Cs(38)–O(88)	3,34	H ₂ O(119)–O(47)	2,84
Cs(38)–O(95)	3,19	H ₂ O(119)–O(63)	3,30
Cs(38)–O(107)	2,57*	H ₂ O(119)–O(58)	2,95
Cs(28)–O(112)	3,00	H ₂ O(119)–H ₂ O(129)	3,66
		H ₂ O(129)–O(76)	3,58
		H ₂ O(129)–O(63)	3,17

Tableau 5 (suite)

Symboles d'équivalences

(I)	1 + x, y, z	(IV)	1 – x, –y, –z
(II)	x, 1 + y, z	(V)	1 + x, 1 + y, z
(III)	1 – x, 1 – y, –z	(VI)	2 – x, 2 – y, 1 – z

facteurs d'agitation thermique des Cs⁺ confirmer ces observations. Certains Cs⁺ présentent une agitation thermique importante et très anisotrope en rapport avec la cavité qui leur est offerte dans la structure: Cs(28), (29), (31), (34), (35) selon **a**, Cs(36), (37) selon **c**, Cs(38) selon **a** et **b**, Cs(40) selon **b**. Les cartes de Fourier tridimensionnelles donnent effectivement des densités allongées dans les directions citées.

Les plus courtes distances Cs⁺–oxygène d'anion sont de l'ordre de 2,95 Å. Les valeurs plus faibles – quatre seulement (marquées*) – s'expliquent par une position imprécise de l'atome d'oxygène: les distances courtes Cs(26)–O(83*d*), Cs(26)–O(80*d*) et Cs(38)–O(107*d*) correspondent à des distances W(19)–O(80*d*), W(5)–O(83*d*) et W(11)–O(107*d*) trop élevées.

Toutes les distances Cs⁺–O sont compatibles avec les valeurs trouvées dans les structures d'autres sels de césium: notamment Cs[Tl^{III}(SO₄)₂].2H₂O (3,21 à 3,54 Å) (Manoli, Herpin & Dereigne, 1972), Cs[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].2H₂O (courtes distances 3,19 à 3,21 Å) (Kojić-Prodić, Liminga & Šćavničar, 1973), et cryptate C₁₈H₃₆N₂O₆·CsSCN·H₂O (3,13 à 3,23 Å) (Moras, Metz & Weiss, 1973). Onze pics d'intensité comparable à celle d'atomes d'oxygène, et placés dans des cavités, ont été attribués à des positions de molécules d'eau. Les distances de ces molécules d'eau aux ions Cs⁺ sont comparables aux distances Cs⁺–oxygène d'anion (à l'exception de cinq valeurs anormalement faibles marquées†).

Les distances H₂O–oxygène d'anion ne font généralement pas apparaître de liaison hydrogène. Les molécules d'eau ne jouent qu'un rôle secondaire dans la cohésion de la structure, ce qui explique que cell-ci se conserve quand on déshydrate partiellement le composé.

Références

- BALLY, R., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1973). Programme *AFFINE*. Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie. Univ. Paris VI.
- BOTAR, A. V. & WEAKLEY, T. J. R. (1973). *Rev. Roum. Chim.* **18**, 1155–1157.
- BROWN, G. M., NOE-SPIRLET, M. R., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1038–1046.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 20.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

- IBALL, J., LOW, J. N. & WEAKLEY, T. J. R. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2021–2024.
- KOJIĆ-PRODIĆ, B., LIMINGA, R. & ŠČAVNIČAR, S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 864–869.
- MANOLI, M., HERPIN, P. & DEREIGNE, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 806–810.
- MARCU, G. & RUSU, M. (1976). *Rev. Roum. Chim.* **21**, 385–390.
- MARCU, G., RUSU, M. & BOTAR, A. V. (1974). *Rev. Roum. Chim.* **19**, 827–831.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 388–395.
- PEACOCK, R. D. & WEAKLEY, T. J. R. (1971a). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1836–1839.
- PEACOCK, R. D. & WEAKLEY, T. J. R. (1971b). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1937–1940.
- TOURNÉ, C. & TOURNÉ, G. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 83–92.