

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

PAR S. VOLIOTIS

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

ET A. RIMSKY

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

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

The crystals of guanidinium pentacarbonatothorate tetrahydrate are isomorphous with the cerium compound, monoclinic,  $Bb$  with four formula units per cell. The dimensions are  $a=16.15$  (3),  $b=16.70$  (3),  $c=13.23$  (3) Å,  $\gamma=108.41$  (22)°. The structure was solved by heavy-atom techniques and refined, with anisotropic temperature factors and including full corrections for anomalous dispersion ( $\Delta f'$  and  $\Delta f''$ ) for the thorium atoms only, by full-matrix least-squares calculations to an  $R$  value of 0.062 for about 11500 reflexions. Absorption and extinction corrections were not made. All the five carbonate groups are bidentate and the thorium atoms are each surrounded by ten oxygens at the vertices of an irregular decahedron, with an average distance of 2.493 (11) Å.

### Etude expérimentale

#### Morphologie des cristaux

Les cristaux, incolores, ont en général des faces bien formées. Le faciès est celui d'une bipyramide à base apparemment hexagonale, dans la classe holoèdre  $2/m$  du système monoclinique (Fig. 1). Le test de piézo-électricité n'a pas été concluant contrairement à l'essai réalisé avec le cristal du complexe cérique.

#### Données cristallographiques

Les diagrammes photographiques établissent l'isomorphisme de ce complexe avec le composé cérique (Voliotis, Rimsky & Faucherre, 1975). Nous avons mesuré les intensités sur un diffractomètre à quatre cercles, pour un demi-espace réciproque, avec le rayonnement monochromatisé de  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda_{\text{Mo } K\alpha}=0,7107$ ), jusqu'à  $\theta$  maximum de 35°. Les paramètres de la maille sont: (première description)  $a=16,15$  (3);  $b=16,70$  (3);  $c=13,23$  (3) Å;  $\gamma=108,41$  (22)°. Groupe spatial  $Bb$ .  $M=964,1$ ;  $Z=4$ ,  $V=3418$  Å<sup>3</sup>,  $D_c=1,92$ ;  $D_m=1,94$  g cm<sup>-3</sup>.

La classe  $m$  a été confirmée par l'observation de l'effet de dispersion anormale induite par l'atome de thorium,  $\Delta f''=8$  pour  $\lambda=0,7107$  Å (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962), sur les intensités mesurées pour les couples  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$ . Les 11601 intensités indépendantes mesurées ont été toutes retenues pour la détermination de la structure sans tenir compte des effets de l'absorption.

### Etude structurale

Nous avons utilisé les mêmes méthodes que précédemment pour déterminer la structure du composé cérique

(Voliotis *et al.*, 1975). Elles nous ont permis, après quelques cycles d'affinement, et en tenant compte de la dispersion anormale pour les atomes de thorium, d'obtenir un coefficient de validité  $R$  et une corrélation réduite convergants vers les valeurs:  $R=0,062$  et  $R_{\text{ky}}=0,9976$ . Les coordonnées atomiques et les facteurs de température correspondants sont donnés dans le Tableau 1.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31067: 72 pp., 2 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.

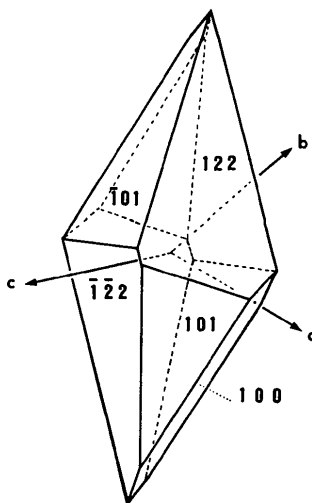


Fig. 1. Morphologie du cristal  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6 [\text{Th}(\text{CO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

La structure présente la même disposition, en assemblage compact, des anions  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ , des groupes guanidines et des molécules d'eau, que celle que nous avons décrite dans le cas du composé cérique (Voliotis *et al.*, 1975). Une coordinance dix a été signalée dans la littérature pour les nitrates complexes du cérium et du thorium (Malik & Jeffery, 1973; Mazhar-ul-Haque, Caughlan, Hart & Van Nice, 1971). Les auteurs expliquent cette coordinance par le fait que, au lieu d'avoir autour de l'atome central des atomes d'oxygène indépendants entre eux, ces derniers appartiennent aux groupes ponctuels nitrates, dont les

distances O—O sont plus courtes que la somme des rayons atomiques. Cette explication peut s'appliquer au cas des carbonates complexes, qui contiennent cinq groupes carbonates 'bidentés', avec un atome central décacoordiné. Le polyèdre formé autour du thorium est identique à celui décrit antérieurement (Voliotis *et al.*, 1975), et les distances Th—O varient de 2,429 Å à 2,541 Å (distance moyenne 2,493 Å). L'étude de cette structure, menée avec une précision supérieure à la précédente, confirme les différences déjà notées dans les distances C—O des groupes  $\text{CO}_3$ : comme pour le complexe cérique c'est la nature de l'environnement

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. L'erreur est nulle pour les positions spéciales  $5000 \times 10^{-4}$  ( $\frac{1}{2}$ ).

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Th	5000 (0)	5000 (0)	2740 (0)	13 (0)	16 (0)	19 (0)	4 (0)	2 (0)	1 (0)
C(1)	3319 (6)	4579 (6)	3749 (9)	8 (1)	9 (2)	21 (2)	0 (1)	4 (1)	2 (1)
C(2)	4946 (5)	5025 (8)	538 (4)	5 (2)	17 (1)	17 (2)	5 (1)	-7 (1)	-7 (2)
C(3)	6750 (9)	5493 (9)	3729 (12)	22 (3)	26 (4)	32 (5)	2 (3)	-4 (3)	-7 (3)
C(4)	4955 (6)	3220 (9)	2867 (10)	13 (2)	39 (5)	38 (5)	4 (2)	12 (3)	7 (4)
C(5)	4929 (5)	6728 (5)	2774 (7)	11 (1)	6 (2)	17 (2)	3 (1)	-3 (1)	-3 (1)
C(6)	3195 (10)	1181 (11)	3934 (15)	16 (3)	24 (5)	42 (7)	0 (3)	2 (4)	-6 (4)
C(7)	1056 (7)	2470 (9)	5339 (11)	19 (2)	27 (4)	42 (6)	10 (2)	1 (3)	-8 (3)
C(8)	1784 (12)	3851 (12)	1079 (15)	27 (3)	25 (5)	36 (7)	10 (3)	-7 (4)	3 (4)
C(9)	3719 (10)	3461 (8)	6244 (12)	35 (4)	19 (3)	43 (6)	18 (3)	-6 (4)	3 (3)
C(10)	1308 (8)	1431 (8)	8778 (10)	20 (2)	30 (3)	29 (5)	16 (2)	3 (3)	7 (3)
C(11)	3817 (6)	2530 (9)	9628 (10)	15 (2)	27 (3)	30 (5)	8 (2)	-4 (2)	-1 (3)
O(1,1)	2584 (6)	4399 (5)	4188 (8)	18 (2)	28 (2)	37 (3)	5 (1)	11 (2)	4 (2)
O(1,2)	3390 (5)	4512 (4)	2783 (6)	15 (2)	25 (2)	26 (3)	4 (1)	10 (2)	5 (2)
O(1,3)	4043 (6)	4994 (6)	4204 (8)	10 (6)	30 (3)	22 (7)	6 (3)	-1 (5)	-2 (3)
O(2,1)	4379 (5)	4484 (5)	1051 (6)	12 (3)	22 (2)	21 (4)	6 (2)	3 (6)	-4 (3)
O(2,2)	5061 (6)	5041 (8)	-438 (4)	13 (3)	33 (2)	25 (4)	7 (2)	2 (6)	-5 (3)
O(2,3)	5696 (5)	5414 (5)	1018 (6)	11 (3)	21 (2)	24 (4)	6 (2)	3 (6)	-5 (3)
O(3,1)	6013 (5)	5088 (5)	4222 (8)	5 (6)	26 (3)	24 (7)	6 (3)	-8 (5)	4 (3)
O(3,2)	6614 (4)	5682 (4)	2807 (6)	11 (5)	25 (3)	23 (5)	-10 (2)	-8 (4)	2 (3)
O(3,3)	7461 (5)	5760 (5)	4165 (8)	12 (5)	34 (3)	38 (5)	3 (3)	-19 (4)	-2 (3)
O(4,1)	5620 (5)	3831 (6)	2258 (8)	23 (9)	19 (5)	33 (7)	8 (5)	25 (5)	0 (4)
O(4,2)	4475 (6)	3502 (6)	3335 (8)	30 (5)	18 (3)	56 (5)	7 (3)	24 (4)	5 (3)
O(4,3)	5027 (7)	2521 (6)	2786 (10)	46 (5)	12 (3)	58 (5)	11 (3)	10 (4)	0 (3)
O(5,1)	5378 (6)	6427 (6)	3480 (7)	38 (5)	21 (3)	43 (5)	10 (3)	-28 (4)	-7 (3)
O(5,2)	4475 (5)	6161 (7)	2275 (9)	17 (9)	22 (5)	49 (7)	7 (5)	-10 (5)	-7 (4)
O(5,3)	5098 (6)	7541 (7)	2723 (9)	29 (5)	21 (4)	50 (5)	4 (3)	-19 (4)	-5 (3)
W(1)	2970 (13)	1307 (12)	6630 (18)	62 (10)	50 (8)	84 (16)	9 (7)	7 (10)	-15 (9)
W(2)	1376 (8)	81 (7)	6732 (11)	26 (4)	37 (4)	49 (7)	11 (3)	-7 (4)	-15 (4)
W(3)	3676 (11)	36 (11)	1741 (14)	47 (6)	66 (7)	55 (10)	19 (5)	16 (6)	5 (6)
W(4)	1976 (8)	3628 (8)	8396 (14)	28 (4)	27 (4)	71 (7)	10 (3)	-10 (4)	3 (4)
N(6,1)	3114 (10)	1655 (12)	3146 (13)	34 (4)	40 (7)	46 (7)	3 (4)	-18 (5)	9 (5)
N(6,2)	3979 (9)	1352 (10)	4357 (13)	18 (4)	30 (5)	38 (7)	6 (3)	-7 (4)	8 (4)
N(6,3)	2518 (10)	481 (11)	4299 (13)	25 (4)	47 (7)	49 (6)	5 (4)	4 (4)	4 (5)
N(7,1)	1419 (11)	3236 (9)	5650 (14)	38 (5)	27 (5)	42 (9)	11 (4)	12 (5)	-4 (5)
N(7,2)	1417 (10)	2263 (10)	4471 (10)	37 (6)	41 (5)	42 (6)	9 (5)	5 (5)	-12 (4)
N(7,3)	503 (12)	1867 (10)	5911 (13)	41 (5)	37 (6)	44 (8)	12 (5)	6 (5)	7 (6)
N(8,1)	2435 (8)	4469 (9)	767 (12)	18 (4)	25 (4)	52 (5)	-5 (3)	-11 (4)	20 (4)
N(8,2)	1962 (10)	3375 (11)	1806 (14)	33 (4)	26 (5)	52 (7)	-6 (4)	2 (5)	14 (5)
N(8,3)	1000 (12)	3649 (14)	610 (17)	23 (5)	47 (6)	61 (11)	2 (4)	-4 (6)	-8 (7)
N(9,1)	3867 (10)	4319 (10)	6192 (14)	52 (5)	25 (6)	49 (9)	7 (4)	2 (5)	2 (6)
N(9,2)	3715 (8)	3002 (8)	5406 (11)	36 (4)	27 (3)	38 (5)	4 (3)	14 (3)	0 (3)
N(9,3)	3292 (8)	3061 (9)	7060 (12)	42 (5)	40 (5)	50 (7)	8 (4)	15 (4)	8 (4)
N(10,1)	1516 (8)	1809 (9)	7885 (11)	52 (5)	41 (5)	42 (8)	26 (4)	21 (5)	22 (5)
N(10,2)	1168 (9)	1869 (8)	9571 (11)	39 (4)	31 (5)	40 (9)	10 (4)	-5 (5)	-6 (5)
N(10,3)	991 (9)	636 (10)	8821 (13)	40 (5)	35 (5)	43 (8)	4 (4)	-8 (4)	4 (5)
N(11,1)	4528 (9)	3056 (7)	9141 (12)	28 (4)	16 (3)	45 (5)	-1 (3)	5 (4)	-1 (3)
N(11,2)	3493 (9)	2815 (9)	10389 (9)	36 (4)	37 (5)	35 (5)	10 (4)	5 (3)	-7 (4)
N(11,3)	3613 (11)	1700 (9)	9351 (15)	33 (5)	19 (5)	56 (9)	-7 (4)	8 (6)	-8 (5)

Tableau 2. Angles et distances interatomiques

Polyèdre		
O(1,3)–O(1,2)–O(4,2)	71,65 (40) <sup>o</sup>	
O(1,3)–O(5,2)	76,57 (42)	
O(4,2)–O(2,1)	75,07 (33)	
O(2,1)–O(5,2)	69,03 (34)	
O(1,2)–O(1,3)–O(5,2)	61,15 (40)	
O(1,2)–O(4,2)	65,07 (40)	
O(5,2)–O(5,1)	40,84 (35)	
O(5,1)–O(3,1)	58,05 (35)	
O(3,1)–O(4,2)	63,17 (34)	
O(1,2)–O(2,1)–O(4,2)	53,57 (29)	
O(1,2)–O(5,2)	56,06 (31)	
O(4,2)–O(4,1)	40,05 (30)	
O(4,1)–O(2,3)	70,26 (37)	
O(2,3)–O(5,2)	67,87 (36)	
O(2,1)–O(2,3)–O(4,1)	67,46 (36)	
O(2,1)–O(5,2)	71,36 (37)	
O(4,1)–O(3,2)	63,59 (31)	
O(3,2)–O(5,1)	47,85 (27)	
O(5,1)–O(5,2)	33,96 (29)	
O(3,2)–O(3,1)–O(4,1)	65,31 (37)	
O(3,2)–O(5,1)	65,04 (38)	
O(4,1)–O(4,2)	40,70 (31)	
O(4,2)–O(1,3)	56,65 (32)	
O(1,3)–O(5,1)	55,79 (34)	
O(3,1)–O(3,2)–O(5,1)	69,84 (38)	
O(3,1)–O(4,1)	74,43 (37)	
O(5,1)–O(2,3)	85,55 (34)	
O(2,3)–O(4,1)	63,38 (31)	
O(4,2)–O(4,1)–O(3,1)	68,52 (41)	
O(4,2)–O(2,1)	80,54 (42)	
O(3,1)–O(3,2)	40,26 (29)	
O(3,2)–O(2,3)	53,03 (30)	
O(2,3)–O(2,1)	42,29 (30)	
O(4,1)–O(4,2)–O(2,1)	59,41 (39)	
O(4,1)–O(3,1)	70,78 (41)	
O(2,1)–O(1,2)	51,36 (30)	
O(1,2)–O(1,3)	43,28 (33)	
O(1,3)–O(3,1)	60,18 (34)	
O(5,2)–O(5,1)–O(2,3)	55,79 (41)	
O(5,2)–O(1,3)	77,69 (48)	
O(2,3)–O(3,2)	46,60 (28)	
O(3,2)–O(3,1)	45,11 (33)	
O(3,1)–O(1,3)	66,16 (37)	
O(5,1)–O(5,2)–O(1,3)	61,47 (45)	
O(5,1)–O(2,3)	90,25 (47)	
O(1,3)–O(1,2)	42,28 (33)	
O(1,2)–O(2,1)	54,91 (32)	
O(2,1)–O(2,3)	40,77 (30)	
Groupes guanidines		
N(6,1)–C(6)–N(6,2)	117,63 (1,62) <sup>o</sup>	
N(6,1)–N(6,3)	124,12 (1,61)	
N(6,2)–N(6,3)	118,13 (1,57)	
N(7,1)–C(7)–N(7,2)	114,62 (1,36)	
N(7,1)–N(7,3)	123,12 (1,44)	
N(7,2)–N(7,3)	120,84 (1,35)	
N(8,1)–C(8)–N(8,2)	115,71 (1,63)	
N(8,1)–N(8,3)	121,02 (1,73)	
N(8,2)–N(8,3)	122,85 (1,76)	
N(9,1)–C(9)–N(9,2)	121,27 (1,34)	
N(9,1)–N(9,3)	116,86 (1,36)	
N(9,2)–N(9,3)	118,03 (1,32)	
N(10,1)–C(10)–N(10,2)	119,79 (1,24)	
N(10,1)–N(10,3)	119,68 (1,33)	
N(10,2)–N(10,3)	117,21 (1,32)	
N(11,1)–C(11)–N(11,2)	119,05 (1,21)	
N(11,1)–N(11,3)	114,13 (1,24)	
N(11,2)–N(11,3)	125,86 (1,29)	

Tableau 2 (suite)

Groupes carbonates			
O(1,1)–C(1)–O(1,2)	122,32 (0,93) <sup>o</sup>		
O(1,1)–O(1,3)	121,96 (0,96)		
O(1,2)–O(1,3)	114,45 (0,91)		
O(2,1)–C(2)–O(2,2)	127,88 (0,86)		
O(2,1)–O(2,3)	115,70 (0,80)		
O(2,2)–O(2,3)	110,99 (0,81)		
O(3,1)–C(3)–O(3,2)	112,93 (1,15)		
O(3,1)–O(3,3)	122,22 (1,23)		
O(3,2)–O(3,3)	124,04 (1,23)		
O(4,1)–C(4)–O(4,2)	115,60 (1,06)		
O(4,1)–O(4,3)	110,46 (1,08)		
O(4,2)–O(4,3)	133,93 (1,24)		
O(5,1)–C(5)–O(5,2)	110,33 (0,86)		
O(5,1)–O(5,3)	117,31 (0,84)		
O(5,2)–O(5,3)	132,22 (0,93)		
Polyèdre			
Th–O(1,2)	2,468 (8) Å	Th–O(3,2)	2,496 (7) Å
–O(1,3)	2,476 (10)	–O(4,1)	2,541 (10)
–O(2,1)	2,488 (8)	–O(4,2)	2,502 (10)
–O(2,3)	2,537 (8)	–O(5,1)	2,468 (10)
–O(3,1)	2,528 (9)	–O(5,2)	2,429 (11)
O(1,2)–O(1,3)	2,181 (13)	O(2,3)–O(3,2)	2,753 (11)
–O(2,1)	2,801 (11)	–O(4,1)	3,081 (13)
–O(4,2)	2,885 (13)	–O(5,1)	3,778 (13)
–O(5,2)	2,840 (13)	–O(5,2)	3,125 (13)
O(1,3)–O(3,1)	3,136 (13)	O(3,1)–O(3,2)	2,196 (12)
–O(4,2)	3,020 (14)	–O(4,1)	3,273 (13)
–O(5,1)	2,835 (14)	–O(4,2)	3,225 (14)
–O(5,2)	3,153 (14)	–O(5,1)	2,909 (14)
O(2,1)–O(2,3)	2,203 (11)	O(3,2)–O(4,1)	3,087 (12)
–O(4,1)	3,024 (13)	–O(5,1)	2,810 (12)
–O(4,2)	3,465 (13)	O(4,1)–O(4,2)	2,260 (14)
–O(5,2)	3,196 (13)	O(5,1)–O(5,2)	2,111 (15)
Groupes guanidines			
C(6)–N(6,1)	1,341 (26) Å	N(6,1)–N(6,2)	2,285 (24) Å
–N(6,2)	1,330 (25)	N(6,1)–N(6,3)	2,430 (25)
–N(6,3)	1,410 (25)	N(6,2)–N(6,3)	2,350 (24)
C(7)–N(7,1)	1,295 (22)	N(7,1)–N(7,2)	2,252 (23)
–N(7,2)	1,380 (20)	N(7,1)–N(7,3)	2,325 (25)
–N(7,3)	1,348 (22)	N(7,2)–N(7,3)	2,372 (23)
C(8)–N(8,1)	1,287 (24)	N(8,1)–N(8,2)	2,220 (23)
–N(8,2)	1,335 (26)	N(8,1)–N(8,3)	2,298 (26)
–N(8,3)	1,353 (29)	N(8,2)–N(8,3)	2,361 (28)
C(9)–N(9,1)	1,379 (22)	N(9,1)–N(9,2)	2,376 (21)
–N(9,2)	1,347 (20)	N(9,1)–N(9,3)	2,316 (22)
–N(9,3)	1,340 (21)	N(9,2)–N(9,3)	2,304 (20)
C(10)–N(10,1)	1,332 (19)	N(10,1)–N(10,2)	2,309 (20)
–N(10,2)	1,338 (19)	N(10,1)–N(10,3)	2,245 (21)
–N(10,3)	1,265 (21)	N(10,2)–N(10,3)	2,222 (21)
C(11)–N(11,1)	1,367 (19)	N(11,1)–N(11,2)	2,293 (20)
–N(11,2)	1,292 (19)	N(11,1)–N(11,3)	2,298 (22)
–N(11,3)	1,370 (21)	N(11,2)–N(11,3)	2,371 (22)
Groupes carbonates			
C(1)–O(1,1)	1,269 (14) Å	O(1,1)–O(1,2)	2,242 (12) Å
–O(1,2)	1,290 (13)	O(1,1)–O(1,3)	2,250 (14)
–O(1,3)	1,304 (14)	O(1,2)–O(1,3)	2,181 (13)
C(2)–O(2,1)	1,262 (12)	O(2,1)–O(2,2)	2,305 (12)
–O(2,2)	1,303 (13)	O(2,1)–O(2,3)	2,203 (11)
–O(2,3)	1,339 (12)	O(2,2)–O(2,3)	2,178 (12)
C(3)–O(3,1)	1,338 (18)	O(3,1)–O(3,2)	2,196 (12)
–O(3,2)	1,296 (17)	O(3,1)–O(3,3)	2,254 (13)
–O(3,3)	1,236 (18)	O(3,2)–O(3,3)	2,236 (12)
C(4)–O(4,1)	1,467 (16)	O(4,1)–O(4,2)	2,260 (14)
–O(4,2)	1,199 (16)	O(4,1)–O(4,3)	2,207 (15)
–O(4,3)	1,214 (17)	C(4,2)–O(4,3)	2,221 (15)
C(5)–O(5,1)	1,372 (13)	O(5,1)–O(5,2)	2,111 (15)
–O(5,2)	1,197 (13)	O(5,1)–O(5,3)	2,282 (15)
–O(5,3)	1,300 (14)	O(5,2)–O(5,3)	2,283 (15)

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  $\text{Na}^+$  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

cercles (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