

Na₂Co(H₂PO₄)₄·4H₂O**Abderrahmen Guesmi, Mohamed Faouzi Zid et Ahmed Driss***

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

Correspondence e-mail: ahmed.driss@fst.rnu.tn

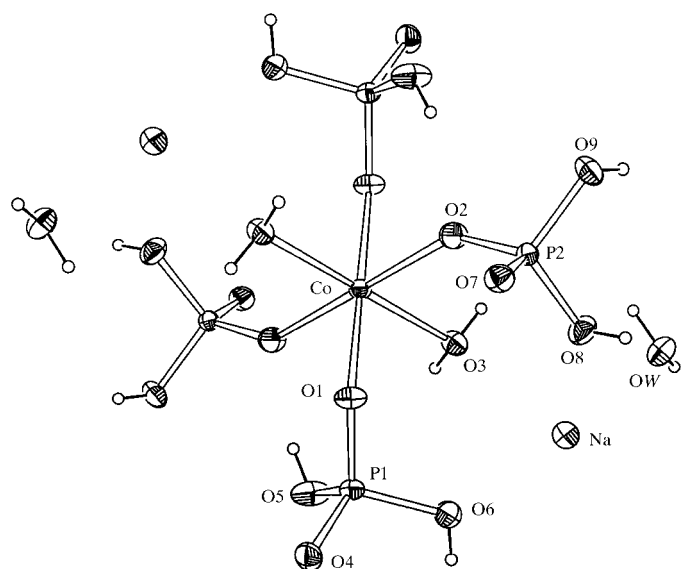
Reçu le 9 juillet 1999

Accepté le 25 novembre 1999

In the title compound, disodium cobalt tetrakis(dihydrogenphosphate) tetrahydrate, the Co^{II} ion lies on an inversion centre and is octahedrally surrounded by two water molecules and four H₂PO₄ groups to give a cobalt complex anion of the form [Co(H₂PO₄)₄(OH₂)₂]²⁻. The three-dimensional framework results from hydrogen bonding between the anions. The relationship with the structures of Co(H₂PO₄)₂·2H₂O and K₂CoP₄O₁₂·5H₂O is discussed.

Commentaire

Les phosphates des métaux de transition forment une grande famille de composés à structures souvent ouvertes et pouvant dans certains cas présenter des propriétés physiques intéressantes: conduction et échange d'ions (Clearfield, 1982, 1988; Hong, 1976) ou doublage de fréquences en optique non linéaire (Bierlein & Vanherzeele, 1989; Bierlein *et al.*, 1989).

**Figure 1**

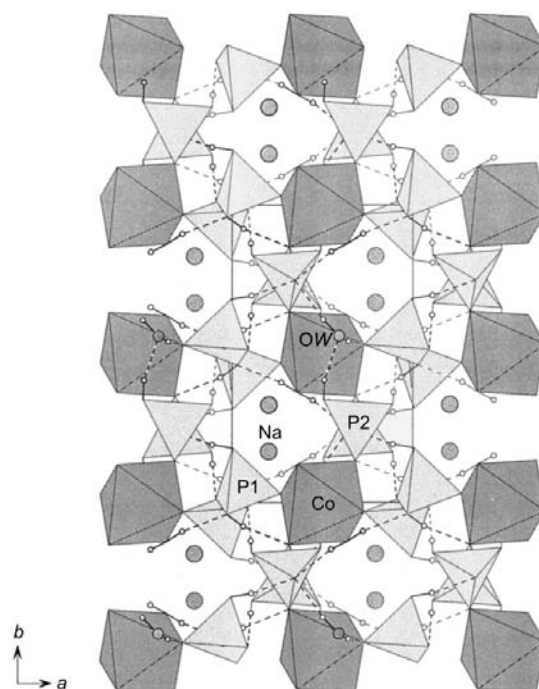
Vue perspective ORTEP (Johnson & Burnett, 1997) de l'unité $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{OH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité d'existence.

Une étude bibliographique révèle que les systèmes A–Co–X–O (A = alcalin, X = P ou As) restent peu explorés, un nombre limité de phosphates et d'arséniates de cobalt y est reporté (Lii & Shih, 1994; Lujan, 1994; Kubel, 1994; Barmond & Barbier, 1996; Sanz *et al.*, 1996; Horng *et al.*, 1996). Dans ces derniers, l'association des polyèdres CoO_n ($n = 4$ ou 6) et de tétraèdres H_nXO_4 ($n = 0, 1$ ou 2), conduit à des charpentes mixtes pouvant être mono-, bi- ou tridimensionnelles. Nous présentons dans ce travail, l'étude et la discussion de la structure d'un nouveau phosphate de cobalt et de sodium de formulation $\text{Na}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La structure de $\text{Na}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est caractérisée par l'existence d'anions $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ résultant de la connexion des octaèdres $\text{CoO}_4(\text{OH}_2)_2$ aux tétraèdres $\text{PO}_2(\text{OH})_2$ par la mise en commun de sommets oxygène (Fig. 1).

L'absence d'un enchaînement direct entre ces anions est due à l'existence de molécules d'eau dans la sphère de coordination du Co et de groupements hydroxyle liés au phosphore. La cohésion de l'édifice structural est assurée par des liaisons hydrogène dont cinq sont fortes (Brown, 1976). Il en résulte un réseau tridimensionnel avec la formation de tunnels parallèles à la direction [001] où logent les cations Na^+ (Fig. 2).

Les distances interatomiques dans cette structure sont conformes à celles rencontrées dans la bibliographie (Ichikawa, 1987; Effenberger, 1992). La coordinence octaédrique du Co est confirmée par la coloration rose du cristal (Cotton & Wilkinson, 1980). Les calculs des forces de valences en utilisant les paramètres de Brown & Wu (1976) pour P1, P2, Co et Na conduisent aux valeurs respectives 5,01, 5,03, 1,98 et 1,24 unités de valence. Ces valeurs sont en accord avec les états d'oxydation trouvés dans la structure. La comparaison de la

**Figure 2**

Projection de la structure de $\text{Na}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ selon la direction [001] montrant les liaisons hydrogène.

structure de $\text{Na}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec celles des phosphates de cobalt formées par le même type d'octaèdres $\text{CoO}_4(\text{OH}_2)_2$ a permis de mettre en évidence une certaine analogie entre la structure du composé étudié et celles de $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Effenberger, 1992) et de $\text{K}_2\text{CoP}_4\text{O}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Jouini *et al.*, 1987). Dans $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, chaque tétraèdre partage deux sommets avec deux octaèdres différents pour former des couches parallèles au plan $(\bar{1}01)$ et reliées entre elles par des liaisons hydrogène. Deux polyèdres de nature différente, dans la structure étudiée, ne partagent qu'un seul sommet d'où la formation des unités $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{OH}_2)_2$.

On peut signaler que par élimination de quatre molécules d'eau entre les tétraèdres, il pourrait y avoir formation du cycle P_4O_{12} et passage à la charpente anionique rencontrée dans le métaphosphate $\text{K}_2\text{CoP}_4\text{O}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale

La synthèse du composé étudié a été réalisée à partir d'une solution aqueuse de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 et H_3PO_4 85% pris dans les proportions Na:Co:P = 2:1:4. Au bout de deux semaines et par évaporation libre de la solution à la température ambiante, des cristaux de couleur rose et de taille suffisante pour une étude structurale apparaissent.

Données cristallines

$\text{Na}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$D_m = 2,204 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 564,92$	D_m mesurée par flottation
Monoclinique, $P2_1/c$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 7,2516 (7) \text{ \AA}$	Paramètres de la maille à l'aide
$b = 10,723 (3) \text{ \AA}$	de 25 réflexions
$c = 12,142 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 10\text{--}15^\circ$
$\beta = 115,80 (1)^\circ$	$\mu = 1,539 \text{ mm}^{-1}$
$V = 850,0 (5) \text{ \AA}^3$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$Z = 2$	Prisme, rose
$D_x = 2,207 \text{ Mg m}^{-3}$	$0,50 \times 0,40 \times 0,36 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius	1762 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
CAD-4	$R_{\text{int}} = 0,007$
Balayage $\omega/2\theta$	$\theta_{\text{max}} = 26,96^\circ$
Correction d'absorption: correction empirique par ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0,487$, $T_{\text{max}} = 0,575$	$k = 0 \rightarrow 13$
2049 réflexions mesurées	$l = 0 \rightarrow 15$
1845 réflexions indépendantes	2 réflexions de référence
	fréquence: 120 min
	variation d'intensité: 1,8%

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å , $^\circ$).

Co—O1	2,074 (1)	P2—O8	1,574 (1)
Co—O2	2,079 (1)	P2—O9	1,561 (1)
Co—O3	2,195 (1)	Na—O3	2,576 (2)
P1—O1	1,511 (1)	Na—O4 ⁱ	2,344 (1)
P1—O4	1,502 (1)	Na—O6	2,359 (2)
P1—O5	1,579 (1)	Na—O8	2,414 (1)
P1—O6	1,569 (1)	Na—O9 ⁱⁱ	2,479 (1)
P2—O2	1,505 (1)	Na—OW	2,425 (2)
P2—O7	1,515 (1)		
O1—Co—O2	92,55 (5)	O5—P1—O6	106,87 (8)
O1—Co—O3	92,67 (6)	O2—P2—O7	114,54 (8)
O2—Co—O3	91,23 (5)	O2—P2—O8	107,86 (8)
O1—P1—O4	116,06 (8)	O2—P2—O9	109,68 (7)
O1—P1—O5	109,31 (8)	O7—P2—O8	110,08 (7)
O1—P1—O6	106,44 (7)	O7—P2—O9	106,84 (7)
O4—P1—O5	108,38 (8)	O8—P2—O9	107,66 (8)
O4—P1—O6	109,39 (7)		

Codes de symétrie: (i) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $x - 1, y, z$.

Affinement

Affinement à partir des F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0275P)^2 + 0,5564P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,020$	où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,056$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,003$
$S = 1,186$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,37 \text{ e \AA}^{-3}$
1845 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,31 \text{ e \AA}^{-3}$
157 paramètres	Correction d'extinction:
Tous les paramètres des atomes d'hydrogène affinés	$SHELXL93$ (Sheldrick, 1993)
	Coefficient d'extinction: 0,009 (1)

Tableau 2

Hydrogen-bonding geometry (Å , $^\circ$).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O3—H1 \cdots O7 ⁱ	0,79 (3)	2,01 (3)	2,786 (2)	171 (3)
O3—H2 \cdots O5 ⁱⁱ	0,86 (3)	2,08 (3)	2,928 (2)	170 (3)
O5—H3 \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0,81 (1)	1,84 (1)	2,637 (2)	166 (3)
O6—H4 \cdots O7 ^{iv}	0,78 (3)	1,81 (3)	2,573 (2)	166 (3)
O8—H5 \cdots OW ^v	0,78 (3)	1,85 (3)	2,619 (2)	166 (3)
O9—H6 \cdots O4 ^{vi}	0,78 (3)	1,73 (3)	2,510 (2)	168 (3)
OW—H7 \cdots O7 ⁱ	0,84 (3)	1,88 (3)	2,717 (2)	170 (3)
OW—H8 \cdots O1 ⁱ	0,76 (3)	2,02 (3)	2,752 (2)	164 (3)

Codes de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $-x, -y, 1 - z$; (iii) $1 - x, -y, 1 - z$; (iv) $x - 1, y, z$; (v) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vi) $1 + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

Collection des données et affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); réduction des données: MolEN (Fair, 1990); programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1990); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL93 (Sheldrick, 1993); graphisme moléculaire: ORTEPIII (Johnson & Burnett, 1997) and DIAMOND (Brandenburg, 1997); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELXL93.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1053). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Barmond, R. & Barbier, J. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 440–449.
- Bierlein, J. D. & Vanherzeele, H. (1989). *J. Opt. Soc. Am. Ser. B*, **6**, 622–633.
- Bierlein, J. D., Vanherzeele, H. & Ballman, A. A. (1989). *Appl. Phys. Lett.* **54**, 783–785.
- Brandenburg, K. (1997). DIAMOND. Université de Bonn, Allemagne.
- Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.
- Brown, I. D. & Wu, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
- Clearfield, A. (1982). Editor. *Inorganic Ion Exchange Materials*. Boca Raton: CRC Press.
- Clearfield, A. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 125–148.
- Cotton, F. A. & Wilkinson, G. (1980). *Advanced Inorganic Chemistry*, pp. 768–771. New York: Wiley.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Effenberger, H. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 2104–2107.
- Fair, C. K. (1990). MolEN. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Hong, P. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 173.
- Hornig, J. C., Liao, F. L. & Wang, S. L. (1996). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33**, 471–481.
- Ichikawa, M. (1987). *Acta Cryst.* **B43**, 23–28.
- Johnson, C. K. & Burnett, M. N. (1997). ORTEPIII. Version 1.0.2. Université de Glasgow, Ecosse.
- Jouini, A., Soua, M. & Dabbabi, M. (1987). *J. Solid State Chem.* **69**, 135–144.
- Kubel, F. (1994). *Z. Kristallogr.* **209**, 755.
- Lii, K. H. & Shih, P. F. (1994). *Inorg. Chem.* **33**, 3028–3031.
- Lujan, M. (1994). *Z. Naturforsch. Teil B*, **49**, 1256–1262.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sanz, F., Parada, C., Amador, U., Monge, M. A. & Valero, C. R. (1996). *J. Solid State Chem.* **123**, 129–139.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). SHELXL93. Université de Göttingen, Allemagne.