

$\text{Na}_{0.6601}\text{Ce}_{0.1133}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Emna Ben Zarkouna,
Mohamed Faouzi Zid et
Ahmed Driss*

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Université Tunis-ElManar,
2092 ElManar, Tunis, Tunisia

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

Key indicators

Single-crystal X-ray study

$T = 293\text{ K}$

Mean $\sigma(\text{P}-\text{O}) = 0.002\text{ \AA}$

H-atom completeness 51%

Disorder in solvent or counterion

R factor = 0.024

wR factor = 0.068

Data-to-parameter ratio = 10.5

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

The structure of the sodium cerium dihydrogenphosphate monohydrate is built up from $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_8]$ units linked together by hydrogen bonds. The Na^+ cations are located in the interconnected channels delimited by the framework. The relationship with the structure of $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ is discussed.

Commentaire

Depuis la découverte de l'effet laser dans les matériaux $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ (Danielmeyer & Weber, 1972; Weber *et al.*, 1973) et $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$ (Nakano & Yamada, 1976), les travaux de recherche sur les phosphates de terres rares se sont intensifiés, aussi bien sur le plan fondamental, du point de vue spectroscopique (Auzel & Chen, 1995; Chen *et al.*, 1996), que dans le domaine de recherche de nouvelles applications (Ohtsuki *et al.*, 1995; Horchani *et al.*, 2001). C'est dans ce cadre que nous avons entrepris l'exploration du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ dans lequel nous venons de mettre en évidence le composé original $\text{Na}_{0.6601}\text{Ce}_{0.1133}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La structure de ce dernier peut être décrite à partir de l'unité $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_8]$ (Fig. 1). Cette unité est constituée d'un antiprisme à base carrée CeO_8 partageant ses sommets avec huit groupements H_2PO_4 différents. La cohésion entre ces unités est assurée par les liaisons hydrogène. Il en résulte une charpente tridimensionnelle, présentant des tunnels interconnectés, parallèles respectivement aux directions a et c , où logent les ions sodium (Fig. 2). Par ailleurs, si on se limite à une sphère de coordination de rayon 3 \AA (Shannon, 1976), on remarque que les ions sodium sont environnés par deux types d'atomes d'oxygène: ceux appartenant aux groupements H_2PO_4 [$\text{Na}-\text{O}$ $2,449(2)\text{ \AA}$] et ceux appartenant à des molécules d'eau délocalisées [$\text{Na}-\text{OW}$ $2,667(9)\text{ \AA}$] (Fig. 3). Les différentes distances interatomiques: $\text{Ce}-\text{O}$, $\text{Na}-\text{O}$ et $\text{P}-\text{O}$

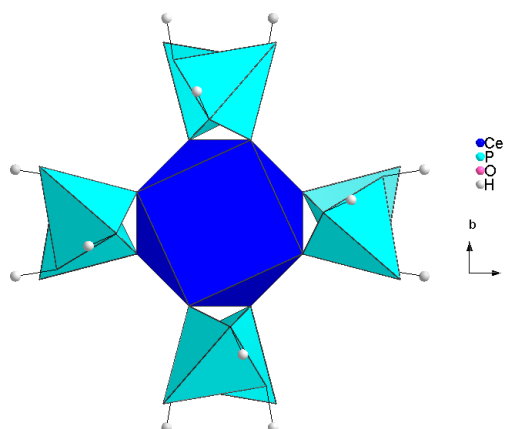


Figure 1
Projection de l'unité $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_8]$ selon c .

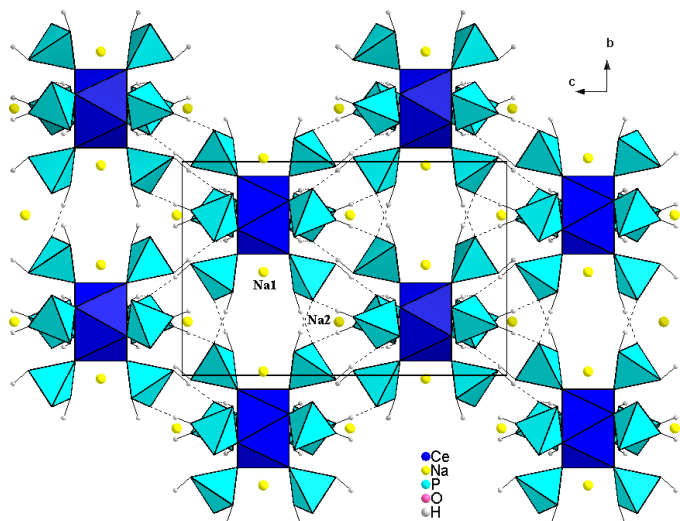


Figure 2
Projection de la structure selon a , mettant en évidence la position excentrée des cations sodium dans les canaux. (les molécules d'eau ne sont pas représentées pour plus de clarté).

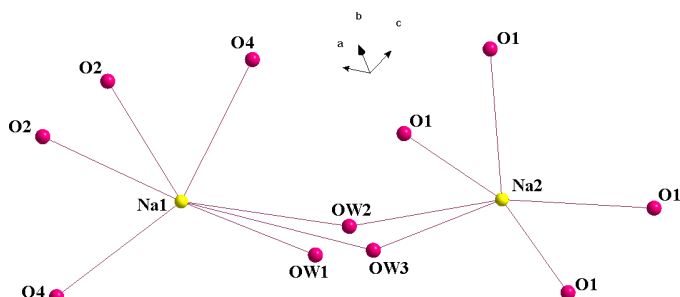


Figure 3
Environnement des cations sodium dans $\text{Na}_{0,6601}\text{Ce}_{0,1133}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

observées dans cette structure sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature (Guesmi *et al.*, 2000; Belam *et al.*, 1997). Une filiation structurale peut être observée avec le composé $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Catti & Ferraris, 1976). En effet, en considérant dans la structure de $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, le prisme droit à base carrée construit sur les vecteurs $a = (a_1 - b_1)$, $b = (a_1 + b_1)$ et $c = 2c_1$ avec $a_1 = 7,616$ (5), $b_1 = 7,899$ (3) et $c_1 = 7,382$ (2) Å; les vecteurs de base de la maille orthorhombique du composé $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, on obtient une maille pseudo-quadratique de paramètres $a = 10,972$ Å et $c = 14,764$ Å, comparables à ceux de la maille quadratique du composé $\text{Na}_{0,6601}\text{Ce}_{0,1133}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Le passage de la structure de $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ à celle du composé étudié peut être réalisé par occupation des atomes de cerium de deux sites situés à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. L'établissement des ponts Ce—O—P entre deux paires de quatre groupements H_2PO_4 appartenant respectivement aux plans $z = \frac{1}{8}$ et $z = \frac{3}{8}$ conduit à la formation de l'unité $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_8]$ observée dans la structure de $\text{Na}_{0,6601}\text{Ce}_{0,1133}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale

La synthèse du composé étudié a été réalisée à partir d'un mélange de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, 99,5%), Na_2CO_3 (Fluka, 99,5%), H_3PO_4 (Prolabo, 85%, density 1,70 Mg m^{-3}) et H_2O pris respectivement

dans les proportions molaires 1:1:15:100. Après trois semaines d'évaporation à température ambiante [298 (2) K], des cristaux incolores, de taille suffisante pour une étude structurale, apparaissent dans une matrice gélatineuse.

Données cristallines

$\text{Na}_{0,66}\text{Ce}_{0,1133}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$
 $M_r = 146,03$
 Tétragone, $P4/nnc$
 $a = 10,187$ (2) Å
 $c = 15,497$ (3) Å
 $V = 1608,3$ (5) Å³
 $Z = 16$
 $D_x = 2,412$ Mg m^{-3}

Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 10,4\text{--}14,9^\circ$
 $\mu = 1,90$ mm^{-1}
 $T = 293$ (2) K
 Prisme, incolore
 $0,55 \times 0,45 \times 0,45$ mm

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: ψ scan
 (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,388$, $T_{\max} = 0,426$
 1679 réflexions mesurées
 880 réflexions indépendantes
 847 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,011$
 $\theta_{\max} = 26,9^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 12$
 $k = 0 \rightarrow 12$
 $l = 0 \rightarrow 19$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,025$
 $wR(F^2) = 0,068$
 $S = 1,18$
 880 réflexions
 84 paramètres

Affinement des atomes d'hydrogène
 avec contraintes
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0356P)^2 + 2,4837P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,81$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0,35$ e Å⁻³

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °).

Ce—O2 ⁱ	2,339 (2)	Na1—OW2	2,536 (7)
Ce—O2 ⁱⁱ	2,339 (2)	Na1—OW3 ^{viii}	2,82 (1)
Ce—O2 ⁱⁱⁱ	2,339 (2)	Na1—OW3	2,89 (1)
Ce—O2 ^{iv}	2,339 (2)	Na2—O1	2,429 (2)
Ce—O2 ^v	2,339 (2)	Na2—O1 ^{vii}	2,429 (2)
Ce—O2 ^{vi}	2,339 (2)	Na2—O1 ^{vi}	2,429 (2)
Ce—O2	2,339 (2)	Na2—O1 ⁱⁱ	2,429 (2)
Ce—O2 ^{vii}	2,339 (2)	Na2—OW2 ^{ix}	2,475 (7)
Na1—O4 ^{vii}	2,414 (2)	Na2—OW3 ^{ix}	2,85 (1)
Na1—O4 ⁱⁱⁱ	2,414 (2)	P—O2	1,513 (2)
Na1—OW1	2,431 (2)	P—O3	1,514 (2)
Na1—O2	2,523 (2)	P—O1	1,564 (2)
Na1—O2 ⁱ	2,523 (2)	P—O4	1,579 (2)
O2 ⁱⁱ —Ce—O2	116,29 (9)	O2—P—O1	105,9 (1)
O2 ^{vi} —Ce—O2	73,83 (4)	O3—P—O1	111,9 (1)
O2 ⁱ —Ce—O2	78,88 (8)	O2—P—O4	108,8 (1)
O2—Ce—O2 ⁱⁱⁱ	74,48 (9)	O3—P—O4	108,7 (1)
O2—Ce—O2 ^{iv}	138,59 (9)	O1—P—O4	107,8 (1)
O2—Ce—O2 ^v	145,55 (8)	P—O1—H1	109,5
O2—P—O3	113,5 (1)	P—O4—H4	109,5

Codes de symétrie: (i) $y, x, \frac{1}{2} - z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$; (iv) $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$; (v) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; (vi) $\frac{1}{2} - y, x, z$; (vii) $y, \frac{1}{2} - x, z$; (viii) $\frac{3}{2} - y, x, z$; (ix) $y - \frac{1}{2}, x - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Tableau 2

Disctanes et liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1 \cdots O3 ^x	0,82	1,77	2,576 (3)	166
O4—H4 \cdots O3 ^{xi}	0,82	1,89	2,631 (3)	149

Codes de symétrie: (x) $y - \frac{1}{2}, 1 - x, -z$; (xi) $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, z$.

Les H des groupements hydroxyles ont été introduits en utilisant l'option AFIX 147 du programme *SHELXL97* (Sheldrick, 1997) et en introduisant un facteur de température isotrope 50% supérieur au *U* équivalent de l'atome d'oxygène. Les H de la molécule d'eau désordonnée n'ont pu être localisés.

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

Auzel, F. & Chen, Y. (1995). *J. Lumin.* **65**, 45–56.

Belam, W., Boughzala, H. & Jouini, T. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 397–399.

Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2,0. Université de Bonn, Allemagne.

Catti, M. & Ferraris, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 359–363.

Chen, X. B., Zhang, G. Y., Mao, Y. H., Hou, Y. B., Feng, Y. & Hao, Z. (1996). *J. Lumin.* **69**, 151–160.

Danielmeyer, H. G. & Weber, H. P. (1972). *IEEE. J. Quant. Elect.* **QE-8**, 805–813.

Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.

Guesmi, A., Zid, M. F. & Driss, A. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 511–512.

Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.

Horchani, K., Gâcon, J. C., Dujardin, C., Garnier, N., Garapon, C., Férid, M. & Trabelsi-Ayedi, M. (2001). *J. Lumin.* pp. 94–95, 69–72.

Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.

Nakano, J. & Yamada, T. (1976). *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 172–180.

North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

Ohtsuki, T., Peyghambarian, N., Honkanen, S. & Najafi, S. I. (1995). *J. Appl. Phys.* **78**, 3617–3621.

Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.

Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* et *SHELXL97*. Sortie 97-2. Université de Göttingen, Allemagne.

Weber, H. P., Damen, T. C., Danielmeyer, H. G. & Tofield, B. C. (1973). *Appl. Phys. Lett.* **22**, 534–536.