

## Préparation chimique et structure cristalline de l'iodate d'argent $\text{AgIO}_3$

RENÉ MASSE ET JEAN CLAUDE GUITEL

*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France*

Received February 26, 1979; in final form June, 21, 1979

A new chemical preparation of silver iodate  $\text{AgIO}_3$  is given. The crystal structure has been determined by single-crystal X-ray diffraction methods and refined to a final  $R$  value of 0.051 for 1280 independent reflections. The unit cell is orthorhombic with  $a = 7.265(2)$ ,  $b = 15.17(4)$ ,  $c = 5.786(2)$  Å,  $Z = 8$ . The space group is  $Pbc2_1$ .  $\text{IO}_3$  groups and  $\text{AgO}_6$  octaedra form a compact bidimensional framework perpendicular to the  $b$  axis.

### Introduction

L'iodate d'argent a été préparé en 1856 par de Marignac (1) puis par Clarke (2) en 1877. Eakle (3), en 1896, en donne une étude morphologique. Les cristaux se présentant sous forme de plaquettes très minces, il fut difficile de faire une étude morphologique précise. Cependant, il attribue à ces cristaux une symétrie orthorhombique qui vient d'être confirmée par l'étude structurale. La méthode utilisée par ces auteurs pour obtenir ces cristaux était de précipiter  $\text{AgIO}_3$  à partir d'une solution de nitrate d'argent et d'un iodate alcalin. Le précipité est ensuite dissous dans l'ammoniaque et la solution est évaporée à la température ambiante ou à 70°C. On obtient toujours des plaquettes très minces par cette méthode et elles sont inutilisables pour une détermination de structure. Il fallait obtenir de gros monocristaux de  $\text{AgIO}_3$ . Pour cela, nous avons réalisé dans un bain fondu de  $\text{AgNO}_3$  à 350°C la réaction d'échange suivante:



Nous obtenons des monocristaux de 5 mm de longueur toujours sous forme de plaquettes,

mais suffisamment épais pour être taillés en forme de cube de dimensions convenables.

### Données cristallographiques

La maille cristalline de  $\text{AgIO}_3$  a été déterminée par Santana (4) et Alcock (5). Nous avons affiné la maille à partir de données enregistrées à l'aide d'un diffractomètre de poudre ( $\lambda K\alpha\text{Cu} = 1,5418$  Å). Toute ambiguïté a été levée par une étude complète des paramètres de maille et de la symétrie à l'aide de la chambre de précession et du diffractomètre automatique:

maille affinée:

$$a = 7,265(2); \quad b = 15,17(4);$$

$$c = 5,786(2) \text{ \AA};$$

$Z = 8$ ; groupe spatial  $Pbcm$  ou  $Pca2_1$ ;

$$d_x = 5,89 \text{ g/cm}^3.$$

maille obtenue au diffractomètre automatique:

$$a = 7,264; \quad b = 15,18; \quad c = 5,780 \text{ \AA}.$$

Le tableau 1 donne un dépouillement du diagramme de poudre.

### Technique expérimentale

Les intensités ont été mesurées au diffractomètre automatique Philips à la longueur d'onde de l'argent  $\lambda = 0,5608 \text{ \AA}$  avec monochromateur à lame de graphite. Nous avons appliqué la correction de Lorentz-polarisation. La variation maximale de l'intensité des réflexions standards 063 et 06 $\bar{3}$  est de 0,4%. Le domaine de mesure est 3–28° $\theta$ . Le mode de mesure est: balayage en  $\omega$ , largeur de balayage 1°6 et vitesse de balayage 0,03°/sec. 1347 réflexions ont été mesurées et 1280 ont été conservées ( $F_0 > 10$ ). Le cristal choisi était presque de forme cubique:  $0,16 \times 0,16 = 0,17 \text{ mm}^3$ . Le coefficient d'absorption linéaire est:  $\mu_{\lambda \text{ Ag}} = 80,4 \text{ cm}^{-1}$ . Nous n'avons pas fait de correction d'absorption. Sur un cristal sphérique cela eut été possible, mais dans notre cas, le cristal se clivant, la réalisation d'une sphère n'est pas possible. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des atomes neutres d'argent, d'iode et d'oxygène donnés par le Vol. IV des Tables Internationales de cristallographie.

### Détermination de la structure

Une sommation de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les quatre sites d'atomes lourds  $\text{Ag}_1$ ,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{I}_1$  et  $\text{I}_2$ . Ces sites se déduisent l'un de l'autre par un vecteur  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . Quand on développe le facteur de structure pour ces quatre sites, on s'aperçoit que les atomes lourds contribuent aux réflexions ( $hkl$ ) pour lesquelles  $h = 2n$  et ne contribuent pas aux réflexions pour lesquelles  $h = 2n + 1$ , si  $z$  est rigoureusement égal à 0 pour les quatre sites. On peut fixer  $z = 0$  pour  $\text{Ag}_1$ . Les sites d'atomes lourds ont été affinés avec l'ensemble des réflexions pour lesquelles  $h = 2n$ . Une sommation de Patterson réalisée avec les réflexions pour lesquelles  $h = 2n + 1$  révèle que l'iode contribue un peu à ces réflexions car  $\text{I}_1\text{I}_2$  vaut  $(\frac{1}{2}, 0, .08)$  au lieu de  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . On a pu localiser

les vecteurs de Patterson  $\text{I-O}$  et ainsi placer les atomes d'oxygène. Le groupe spatial choisi pour décrire la structure est  $Pca2_1$ .  $Pbcm$  est écarté sans ambiguïté car il entraîne des vecteurs de Patterson qui n'apparaissent pas sur la sommation de Patterson. Pour conserver la description  $Pbcm$  ( $0kl$   $k = 2n$  et  $h0l$   $l = 2n$ ) on transforme  $Pca2_1$  en  $Pbc2_1$ . Le modèle a été affiné par une méthode de moindres carrés au moyen du programme SFLS-5 de Prewitt (6). Le facteur de confiance est  $R = 0,051$  pour 1280 réflexions. Dans les Tableaux II et III sont donnés les paramètres atomiques et les coefficients thermiques anisotropes. Les tables de facteurs de structure observés et calculés sont disponibles auprès de ASSIS/NAPS c/o Microfiche Publications<sup>1</sup>.

### Description

La structure de  $\text{AgIO}_3$  est constituée de groupements  $\text{IO}_3$  qui déterminent autour des atomes d'argent des octaèdres  $\text{AgO}_6$  déformés. Les octaèdres d'un même site d'argent  $\text{Ag}_1$  ou  $\text{Ag}_2$  ont une arête commune et les files  $(\text{AgO}_6)_1$  et  $(\text{AgO}_6)_2$  se développent suivant  $c$ . De même ces files se joignent entre elles par des arêtes communes pour former des feuillettes  $(\text{AgIO}_3)_{4n}$  qui s'étendent suivant le plan  $(a, c)$ . Nous voyons sur la projection  $(a, b)$  comment ces feuillettes sont situés. Avec la moitié du motif, on peut déduire l'autre moitié approximativement par une translation  $\frac{1}{3}\mathbf{a}$  et  $\frac{1}{2}\mathbf{b}$ . Nous trouvons ici la configuration géométrique du groupement  $\text{IO}_3$  rencontrée dans de nombreux iodates. Voir le travail de Alcock (7) et plus récemment Liminga *et al.* (8, 9). L'iode possède trois premiers voisins oxygène et trois

<sup>1</sup> See NAPS document No. 03543 for 13 pages of supplementary material. Order from NAPS c/o Microfiche Publications, P. O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10017. Remit in advance, in U.S. funds only \$5.00 for photocopies or \$3.00 for microfiche. Outside the U.S. and Canada add postage of \$3.00 for photocopy and \$1.00 for microfiche.

TABLEAU I  
DISTANCES INTERRÉTICULAIRES AgIO<sub>3</sub>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>
0 2 0	7,59	7,60	43
0 2 1	4,60	4,60	28
0 4 0	3,79	3,79	22
2 1 0	3,53	3,53	1,5
0 4 1	3,17	3,17	100
2 1 1	3,015	3,017	24
2 3 0	2,950	2,952	18
0 0 2	2,893	2,894	19
1 5 0	2,800	2,790	6
0 2 2	2,703	2,704	8
2 3 1	2,628	2,629	9
0 6 0	2,529	2,530	75
0 6 1	2,317	2,318	33
2 1 2	2,238	2,238	5
2 3 2	2,066	2,066	14
1 7 1	1,960	1,965	3
0 6 2	1,904	1,904	7
0 8 0	1,897	1,897	23
2 7 0	1,864	1,864	3
4 0 0	1,816	1,816	4
0 8 1	1,802	1,803	3,5
2 7 1	1,772	1,771	10

seconds voisins. Si l'on considère les feuillets (AgIO<sub>3</sub>)<sub>4n</sub>, nous voyons qu'ils sont perpendiculaires à la direction *b* qui est la direction normale à la plaquette cristalline. Les cristaux se développent surtout suivant le plan (*a*, *c*) et peu suivant *b*. Le plan (*a*, *c*) est un plan de clivage. La cohésion entre les deux

TABLEAU II  
PARAMÈTRES ATOMIQUES

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
Ag <sub>1</sub>	0,3923(1)	0,29624(7)	0	1,63(2)
Ag <sub>2</sub>	0,8704(1)	0,29357(7)	0,0068(3)	1,43(2)
I <sub>1</sub>	0,1309(1)	0,41146(6)	0,3969(4)	1,09(2)
I <sub>2</sub>	0,6353(1)	0,41018(5)	0,4787(4)	0,87(2)
O <sub>1</sub>	0,440(1)	0,3916(8)	0,679(2)	2,0(2)
O <sub>2</sub>	0,324(1)	0,4359(7)	0,209(2)	1,8(2)
O <sub>3</sub>	0,829(1)	0,3814(7)	0,671(2)	1,8(2)
O <sub>4</sub>	-0,058(1)	0,4352(6)	0,209(2)	1,7(2)
O <sub>5</sub>	0,135(1)	0,2931(6)	0,355(3)	1,8(2)
O <sub>6</sub>	0,627(1)	0,3057(6)	0,331(2)	1,7(2)

blocs décalés (AgIO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> d'une même maille se fait par l'interaction secondaire iode-oxygène dont les distances interatomiques sont: I<sub>1</sub>-O<sub>4</sub> = 2,99 Å et I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> = 2,71 Å. Les plans (010) et (020) sont des plans de faible densité électronique et il est probable que dans le voisinage de ces plans circulent une partie des électrons libres de l'iode. Cette hypothèse pourrait être confirmée par une mesure de conductibilité électronique le long de la plaquette. De même, il est possible que ce cristal ait les propriétés optiques des cristaux dichroïques. La compacité des feuillets (AgIO<sub>3</sub>)<sub>4n</sub> est bien exprimée par les distances Ag-Ag de deux octaèdres ayant une arête commune: 3,213 et 3,178 Å sont des

TABLEAU III  
COEFFICIENTS THERMIQUES ANISOTROPES

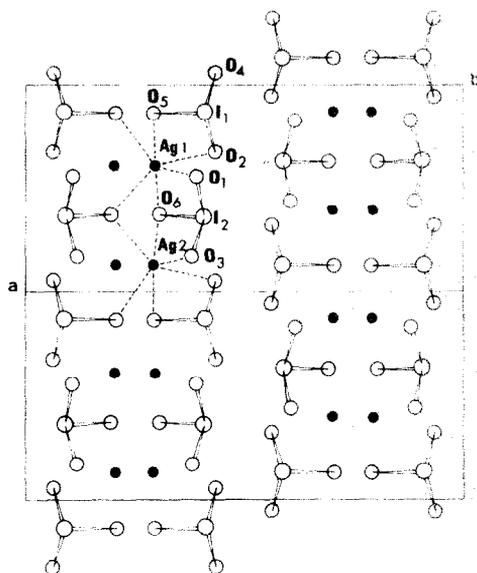
Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ag <sub>1</sub>	0,0103(2)	0,00149(4)	0,0099(3)	0,00017(6)	0,0003(4)	-0,0007(1)
Ag <sub>2</sub>	0,0091(2)	0,00135(3)	0,0083(3)	-0,00022(6)	-0,0002(4)	-0,0004(1)
I <sub>1</sub>	0,0041(1)	0,00096(3)	0,0112(3)	0,00011(5)	-0,0016(4)	-0,0002(1)
I <sub>2</sub>	0,0039(1)	0,00092(3)	0,0069(2)	0,00002(5)	0,0009(4)	0,00028(7)
O <sub>1</sub>	0,006(2)	0,0037(6)	0,009(3)	-0,0007(7)	0,000(2)	0,002(1)
O <sub>2</sub>	0,007(2)	0,0020(4)	0,014(4)	-0,0005(7)	0,002(2)	0,001(1)
O <sub>3</sub>	0,007(2)	0,0023(5)	0,015(4)	-0,0003(7)	-0,000(2)	0,001(1)
O <sub>4</sub>	0,008(2)	0,0011(4)	0,016(4)	0,0006(6)	-0,004(2)	0,001(1)
O <sub>5</sub>	0,007(1)	0,0012(3)	0,020(4)	0,0000(6)	0,000(2)	-0,0013(9)
O <sub>6</sub>	0,008(1)	0,0013(3)	0,016(3)	0,0000(6)	-0,003(2)	-0,0019(8)

distances assez courtes pour des atomes d'argent ayant un voisinage octaédrique. La Tableau IV contient les distances interatomiques. La projection ( $a, b$ ) (voir Fig. 1) met en évidence la structure en couche de  $\text{AgIO}_3$ .

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°)  
DES LIAISONS

$\text{Ag}_1\text{-O}_1 = 2,38(1) \text{ \AA}$	$\text{Ag}_2\text{-O}_3 = 2,37(1) \text{ \AA}$
$\text{Ag}_1\text{-O}_2 = 2,49(1)$	$\text{Ag}_2\text{-O}_4 = 2,50(1)$
$\text{Ag}_1\text{-O}_5 = 2,77(1)$	$\text{Ag}_2\text{-O}_2 = 2,78(1)$
$\text{Ag}_1\text{-O}_5 = 2,46(1)$	$\text{Ag}_2\text{-O}_5 = 2,49(1)$
$\text{Ag}_1\text{-O}_6 = 2,57(1)$	$\text{Ag}_2\text{-O}_6 = 2,58(1)$
$\text{Ag}_1\text{-O}_6 = 2,50(1)$	$\text{Ag}_2\text{-O}_6 = 2,54(1)$
$\text{Ag}_1\text{-Ag}_1 = 3,213(1)$	$\text{Ag}_2\text{-Ag}_2 = 3,178(2)$
$01\text{-Ag}_1\text{-O}_2 = 83,7(4)^\circ$	$03\text{-Ag}_2\text{-O}_4 = 85,7(4)^\circ$
$01\text{-Ag}_1\text{-O}_5 = 133,3(4)$	$03\text{-Ag}_2\text{-O}_5 = 132,8(4)$
$01\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 100,4(4)$	$03\text{-Ag}_2\text{-O}_5 = 96,(4)$
$01\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 116,6(4)$	$03\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 117,9(4)$
$01\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 88,3(4)$	$03\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 85,3(4)$
$02\text{-Ag}_1\text{-O}_5 = 61,3(4)$	$04\text{-Ag}_2\text{-O}_5 = 61,3(4)$
$02\text{-Ag}_1\text{-O}_5 = 118,9(4)$	$04\text{-Ag}_2\text{-O}_5 = 117,3(4)$
$02\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 73,8(4)$	$04\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 75,0(4)$
$02\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 148,4(4)$	$04\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 147,4(4)$
$05\text{-Ag}_1\text{-O}_5 = 74,3(4)$	$05\text{-Ag}_2\text{-O}_5 = 73,8(4)$
$05\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 84,1(4)$	$05\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 87,0(4)$
$05\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 137,4(4)$	$05\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 140,3(4)$
$05\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 142,2(4)$	$05\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 145,3(4)$
$05\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 92,4(4)$	$05\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 94,7(4)$
$06\text{-Ag}_1\text{-O}_6 = 82,7(4)$	$06\text{-Ag}_2\text{-O}_6 = 81,7(4)$
$\text{I}_1\text{-O}_2 = 1,81(1) \text{ \AA}$	$\text{I}_1\text{-O}_1 = 2,79(1) \text{ \AA}$
$\text{I}_1\text{-O}_4 = 1,78(1)$	$\text{I}_1\text{-O}_3 = 2,74(1)$
$\text{I}_1\text{-O}_5 = 1,81(1)$	$\text{I}_1\text{-O}_4 = 2,99(1)$
$\text{O}_2\text{-I}_1\text{-O}_4 = 101,0(5)$	
$\text{O}_2\text{-I}_1\text{-O}_5 = 96,3(5)$	
$\text{O}_4\text{-I}_1\text{-O}_5 = 97,6(5)$	
$\text{I}_2\text{-O}_1 = 1,85(1) \text{ \AA}$	$\text{I}_2\text{-O}_2 = 2,77(1) \text{ \AA}$
$\text{I}_2\text{-O}_2 = 1,85(1)$	$\text{I}_2\text{-O}_2 = 2,71(1)$
$\text{I}_2\text{-O}_6 = 1,80(1)$	$\text{I}_2\text{-O}_4 = 2,74(1)$
$\text{O}_3\text{-I}_2\text{-O}_6 = 95,8(5)$	
$\text{O}_1\text{-I}_2\text{-O}_6 = 97,9(5)$	
$\text{O}_1\text{-I}_2\text{-O}_3 = 99,9(5)$	

FIG. 1. Projection ( $a, b$ ) de la structure  $\text{AgIO}_3$ .

## Références

1. C. DE MARIGNAC, *Ann. Mines (Oeuvres 1, 476)* **9**, 1 (1856).
2. F. W. CLARKE, *Amer. J. Sci.* **3**(14), 281 (1877).
3. A. S. EAKLE, *Z. Kristallogr.* **26**, 558 (1896).
4. D. SANTANA, *Ann. Real Soc. Esp. Fis. Quim. Ser. A* **44**, 557 (1948).
5. N. W. ALCOCK, Ph. D. thesis, Cambridge (1963).
6. C. T. PREWITT, SFLS-5, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL-TM-305 (1966).
7. N. W. ALCOCK, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2783 (1972).
8. R. LIMINGA, SC. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **62**, 4388 (1975).
9. R. LIMINGA, S. R. BOOLES, SUBRATAGHOSE, ET C. WAN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 2398 (1978).