

Structure cristalline d'un dihydrogeno-sulphato-iodate de potassium

M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

Received July 6, 1981; in final form October 15, 1981

The iodato-sulfate $K_4H_2(S_2I_2O_{14})$ is monoclinic, $P2_1/n$ with a unit cell: $a = 13.84(1) \text{ \AA}$, $b = 7.173(5) \text{ \AA}$, $c = 7.443(5) \text{ \AA}$, $\beta = 93.16(1)^\circ$, and $Z = 2$. The crystal structure of this salt has been solved using 1956 independent reflections, with a final R value of 0.03. The main feature of this salt is the existence of a finite new heteropolyanion: $(I_2S_2O_{14})^{-6}$.

Préparation chimique

L'existence de ce composé a été signalée dès 1856 par Marignac (1), puis a été confirmée en 1889 par Blomstrand (2).

La méthode de préparation de ce sel consiste à dissoudre dans un minimum d'eau et en proportions stoechiométriques du sulfate acide de potassium et de l'iodate de potassium KIO_3 .

La solution ainsi obtenue, abandonnée à température ambiante, laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux de $K_4H_2(I_2S_2O_{14})$. Les cristaux sont transparents, en forme de prisme allongé à six faces.

Données cristallographiques

L'étude préliminaire d'un de ces cristaux par la méthode de Weissenberg indique que ce composé est monoclinique, le groupe d'espace étant $P2_1/n$.

Un affinement des paramètres de maille fait à partir de données angulaires obtenues à l'aide d'un diffractomètre-poudre Philips-

Norelco fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ Cu et à la vitesse de $1/8^\circ$ (θ) par minute donne des valeurs suivantes ($a = 13,82(1) \text{ \AA}$, $b = 7,167(5) \text{ \AA}$, $c = 7,433(5) \text{ \AA}$, $\beta = 93,23(1)^\circ$) pour les paramètres du réseau. Ces valeurs conduisent à un volume de $734,9 \text{ \AA}^3$ et à une densité calculée $d_x = 3.164$ pour $Z = 2$. Le tableau I donne le dépouillement du diagramme de poudre. Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

Détermination de la structure

Un fragment prismatique de cristal ($0,16 \times 0,13 \times 0,17 \text{ mm}^3$) a été utilisé pour les mesures. Ces dernières ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 fonctionnant avec un monochromateur en graphite à la longueur d'onde $K\alpha$ de l'argent. Cette longueur d'onde a été choisie pour éviter d'avoir à faire des corrections d'absorption; le facteur d'absorption linéaire est seulement de $29,6 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda K\alpha$ Ag alors qu'il est de $57,7 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda K\alpha$ Mo). L'intensité de

TABLEAU I
DIAGRAMME DE POUDRE DE $KHSO_4$, KIO_3

hkl	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	hkl	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
2 0 0	6,90	6,91	36	1 2 1	3,125	—	—
$\bar{1}$ 0 1	6,70	6,69	12	4 1 0	3,107	3,106	31
1 0 1	6,39	—	—	$\bar{2}$ 1 2	3,033	3,030	45
1 1 0	6,36	6,36	59	$\bar{2}$ 2 1	2,951	—	—
0 1 1	5,16	—	—	4 1 1	2,920	2,920	16
2 1 0	4,97	—	—	2 1 2	2,917		
$\bar{1}$ 1 1	4,89	4,90	14	2 2 1	2,896	2,894	24
1 1 1	4,77	4,77	100	3 2 0	2,826	—	—
$\bar{2}$ 1 1	4,21	4,21	41	4 1 1	2,816	2,816	6
2 1 1	4,05	—	—	$\bar{3}$ 1 2	2,744	—	—
$\bar{3}$ 0 1	4,01	4,01	12	$\bar{3}$ 2 1	2,672	2,672	4
3 1 0	3,870	3,867	4	$\bar{5}$ 0 1	2,635	2,634	28
3 0 1	3,814	—	—	3 1 2	2,617	2,615	6
0 0 2	3,711	3,712	5	3 2 1	2,611		
0 2 0	3,583	3,581	18	$\bar{4}$ 0 2	2,600	—	—
$\bar{3}$ 1 1	3,500	3,500	5	0 2 2	2,578	—	—
1 2 0	3,468	—	—	5 1 0	2,575	—	—
4 0 0	3,449	3,450	5	$\bar{1}$ 2 2	2,552	2,551	4
3 1 1	3,367	3,365	14	5 0 1	2,540	—	—
$\bar{2}$ 0 2	3,347	—	—	1 2 2	2,516	2,514	5
0 1 2	3,295	—	—	4 2 0	2,485	—	—
$\bar{1}$ 1 2	3,242	—	—	$\bar{5}$ 1 1	2,473	—	—
0 2 1	3,227	3,229	71	$\bar{1}$ 0 3	2,459	2,455	7
2 0 2	3,193	3,191	42	4 0 2	2,458		
2 2 0	3,180	—	—	$\bar{2}$ 2 2	2,446	2,442	20
1 1 2	3,169	—	—	4 1 2	2,444		
$\bar{1}$ 2 1	3,159	—	—				

1956 réflexions ont pu être ainsi mesurées avec les conditions expérimentales suivantes:

- domaine angulaire de mesure: 3 à $24^\circ(\theta)$,
- mode de balayage: Ω ,
- largeur du domaine: $1,20^\circ$,
- vitesse de balayage: $0,02^\circ/s$,
- temps total de mesure du fond continu: 20 s,
- réflexions de référence: $\bar{8}40$ et $8\bar{4}0$.

Aucune variation de la valeur de l'intensité des raies de référence n'a été observée durant les mesures.

Les intensités ont été corrigées du fac-

teur de Lorentz-polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Les paramètres de maille obtenus à partir des données recueillies avec le diffractomètre diffèrent quelque peu de ceux obtenus par la méthode des poudres: $a = 13,84(1)$ Å, $b = 7,173(5)$ Å, $c = 7,443(5)$ Å, $\beta = 93,16(1)^\circ$.

La détermination de la structure s'est faite à l'aide de la fonction de Patterson par la méthode de l'atome lourd. Une synthèse de Fourier réalisée avec la position des atomes d'iode et de potassium révèle la totalité de l'arrangement atomique hormis la position des atomes d'hydrogène.

Après plusieurs cycles d'affinement avec des facteurs de température anisotropes, le

TABLEAU II
PARAMÈTRES DES POSITIONS ATOMIQUES ET
FACTEURS DE TEMPÉRATURE ÉQUIVALENTS

Atom	$\mathcal{L}(\sigma)$	$\mathcal{Y}(\sigma)$	$\mathcal{Z}(\sigma)$	$B_{eq.}$
I	0,04771(3)	0,13948(5)	0,19249(5)	0,73
K(1)	0,0810(1)	0,3851(2)	0,6680(2)	1,50
K(2)	0,3211(1)	0,1586(2)	0,4007(2)	1,58
S	0,3419(1)	0,3500(2)	0,9242(2)	0,91
O(1)	0,1747(3)	0,0610(8)	0,1349(7)	1,43
O(2)	0,0796(4)	0,3650(7)	0,2823(7)	1,52
O(3)	0,5074(4)	0,2978(7)	0,4666(6)	1,20
O(4)	0,3756(4)	0,2870(8)	0,7462(7)	1,57
O(5)	0,3892(4)	0,2366(8)	0,0673(7)	1,82
O(6)	0,2356(4)	0,3252(7)	0,9202(7)	1,57
O(7)	0,1329(4)	0,0483(7)	0,5489(8)	1,90

Note. Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

résidu cristallographique prend la valeur de 0.040 pour l'ensemble des 1956 réflexions mesurées.

Ce résidu est de 0.034 lorsque l'on écarte des calculs 144 réflexions faibles pour lesquelles $I/\sigma(I) < 4$ et 7 raies fortes telles que $|F_{obs} - F_{calc}| > 275$ dans notre échelle de mesure sachant que la valeur maximale observée pour F est de 2025.

Le tableau II rassemble les coordonnées

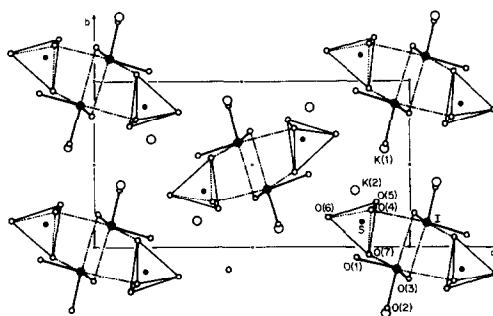


FIG. 1. Projection de l'arrangement atomique de $KHSO_4$, KIO_3 , sur le plan (a, b) .

atomiques de cet arrangement ainsi que les facteurs thermiques $B_{eq.}$. Le tableau III donne les facteurs de température anisotropes.

Description de la structure

La figure 1 représente la projection de l'arrangement atomique sur le plan (a, b) . Le tableau IV rassemble les principales distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques.

La détermination de la structure a révélé l'existence d'un anion iodato-sulfate

TABLEAU III
FACTEURS DE TEMPÉRATURE ANISOTROPES

Atom	$\beta(11)$	$\beta(22)$	$\beta(33)$	$\beta(12)$	$\beta(13)$	$\beta(23)$
I	0,00107(1)	0,00284(5)	0,00352(4)	-0,00013(6)	-0,00005(4)	-0,0001(1)
K(1)	0,00232(6)	0,0056(2)	0,0071(2)	0,0006(2)	-0,0003(2)	-0,0011(4)
K(2)	0,00220(6)	0,0078(2)	0,0065(2)	-0,0030(2)	-0,0002(2)	0,0012(4)
S	0,00114(5)	0,0040(2)	0,0048(2)	-0,0001(2)	0,0008(2)	0,0004(4)
O(1)	0,0015(2)	0,0082(9)	0,0066(7)	0,0008(8)	0,0017(6)	0,002(1)
O(2)	0,0029(2)	0,0038(7)	0,0071(7)	-0,0023(8)	-0,0004(7)	-0,003(1)
O(3)	0,0020(2)	0,0059(7)	0,0038(7)	-0,0005(7)	0,0003(6)	-0,002(1)
O(4)	0,0019(2)	0,0101(9)	0,0053(7)	-0,0021(8)	0,0017(7)	-0,006(1)
O(5)	0,0026(2)	0,0093(9)	0,0071(8)	0,0025(8)	-0,0001(8)	0,006(1)
O(6)	0,0015(2)	0,0077(9)	0,0091(8)	-0,0006(7)	0,0001(7)	0,001(1)
O(7)	0,0033(3)	0,0045(8)	0,0101(9)	0,0023(8)	0,0004(9)	0,001(1)

Note. Les écarts standard sont donnés entre parenthèses. $T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + hl\beta_{13} + kl\beta_{23})]$.

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET PRINCIPAUX
ANGLES DE LIAISON (°) DANS $KHSO_4$, KIO_3

Tétraèdre SO_4						
S	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)		
O(4)	<u>1,499(3)</u>	1,415(5)	2,406(5)	2,423(5)		
O(5)	109,1(2)	<u>1,466(3)</u>	2,422(5)	2,410(5)		
O(6)	107,7(2)	110,6(2)	<u>1,481(3)</u>	2,426(5)		
O(7)	109,1(2)	110,1(2)	110,3(2)	<u>1,475(3)</u>		
Octaèdre IO_6						
I	O(1)	O(2)	O(3) _a	O(3) _b	O(4)	O(7)
O(1)	<u>1,916(3)</u>	98,0(1)	96,0(1)	83,13(1)	173,7(1)	78,9(1)
O(2)	2,802(5)	<u>1,796(3)</u>	100,3(1)	176,5(1)	88,1(1)	77,6(1)
O(3)a	2,763(4)	2,761(4)	<u>1,799(3)</u>	76,2(1)	81,2(1)	174,1(1)
O(3)b	3,206(5)	4,603(4)	2,953(6)	<u>2,809(3)</u>	90,7(1)	105,9(1)
O(4)	3,489(5)	3,025(5)	2,843(4)	3,779(4)	<u>2,494(3)</u>	104,1(1)
O(7)	3,168(5)	3,079(5)	4,711(4)	4,571(5)	2,423(5)	<u>2,917(3)</u>
Voisinage des atomes de potassium						
K(1)-O(2)	2,874(3) Å		K(2)-O(1)	2,841(3)		
O(2)	2,895(3)		O(1)	2,899(3)		
O(3)	2,818(3)		O(2)	2,896(3)		
O(4)	3,006(4)		O(3)	2,784(3)		
O(5)	2,855(3)		O(4)	2,796(3)		
O(5)	3,111(4)		O(5)	2,760(3)		
O(6)	2,801(3)		O(6)	2,868(3)		
O(7)	2,685(3)		O(7)	2,991(4)		

Note. Les atomes O(3)_a et O(3)_b se déduisent par centrosymétrie.

$(S_2I_2O_{14})^{6-}$ d'une géométrie inconnue, semblable-t-il, jusqu'alors.

Le soufre possède un voisinage tétraédrique classique, la moyenne des distances S-O étant ici de 1,480 Å.

L'iode est entouré de six atomes d'oxygène:

—trois à des distances courtes (moyenne: 1,837 Å),

—trois à des distances plus longues (moyenne: 2,704 Å).

Ces trois dernières liaisons plus faibles que les trois premières sont assurées par la paire libre d'électrons de l'iode. On peut consulter à ce sujet les travaux de Brown (3) et de Galy *et al.* (4).

Ces deux figures de coordination mettent en commun six atomes d'oxygène (Fig. 1) pour former un anion fini centrosymétrique $(S_2I_2O_{14})^{6-}$. Cet anion est constitué par deux tétraèdres SO_4 et par deux octaèdres très déformés IO_6 qui partagent chacun deux de leur sommets avec les deux tétraèdres SO_4 .

Les liaisons sont réalisées par les oxygènes O(4) et O(7) qui participent aux liaisons longues iode-oxygène.

Les deux octaèdres IO_6 possèdent une arête commune: O(3)-O(3).

Les deux atomes de potassium sont entourés chacun par huit atomes d'oxygène à des distances variant entre 2,685 et 3,111 Å pour K(1) et entre 2,760 et 2,991 Å pour K(2).

Références

1. M. C. MARIGNAC, *Ann. Mines* **5**, 47 (1856).
2. C. W. BLOMSTRAND, *J. Prakt. Chem.* **2** **40**, 317 (1889).
3. I. D. BROWN, *J. Solid State Chem.* **11**, 214 (1974).
4. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, AND A. ASTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).