



## Synthèse et caractérisation du composé Chloro-Iodate de Cadmium $\text{CdIO}_3\text{Cl}$ (Synthesis and characterization of $\text{CdIO}_3\text{Cl}$ compound)

Z. Hebboul\*, M. B. Taouti, D. Benbertal

Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux (LPCM), Université Amar Telidji, Bp37G 03000 Laghouat, Algérie.

Received 23 Sep 2015, Revised 25 Feb 2016, Accepted 11 Mar 2016

\*Corresponding author. E-mail: [z.hebboul@lagh-univ.dz](mailto:z.hebboul@lagh-univ.dz), Tel: (+213663353715)

### Abstract

Two new chemical routes of preparation of Chloro cadmium iodate  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  are given. The prepared material was characterized by X-Ray diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry DSC, and scanning electron microscopy (SEM). The crystal structure has been determined by single-crystal X-ray diffraction methods, the unit cell is orthorhombic with  $a = 7.270(0) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.995(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1980(0) \text{ \AA}$ ,  $V = 837.009(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ . The space group is CmCa.

**Keywords :** Chloro-iodate of cadmium-Double decomposition-XRD -SEM-DSC.

### Résumé

Deux nouvelles méthodes d'élaboration du composé chloro-iodate de cadmium  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$ , sont présentées. Ce matériau ainsi élaboré a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, analyse thermique DSC et microscopie électronique à balayage (MEB). Le  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  cristallise dans le système orthorhombique, le groupe d'espace est CmCa (N°64) avec les paramètres de maille suivants :  $a = 7.270(0) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.995(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1980(0) \text{ \AA}$ ,  $V = 837.009 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ .

**Mots clés :** Chloro-iodate de cadmium-Double décomposition-DRX sur monocristal -DRX sur poudre - MEB-DSC.

### Introduction

L'anion  $[\text{IO}_3]^-$  s'est présenté comme un anion de choix pour la recherche et la conception de nouvelles phases acentriques pour l'optique non linéaire. Un examen des structures met en évidence un environnement octaédrique déformé autour de l'iode I [1-8].

Un travail effectué en 2005 a mis en évidence un polymorphisme de l'iodate  $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$  anhydre. Dans le système  $\text{CdCl}_2\text{-IO}_3$  il n'existe pas moins de cinq phases polymorphes pour le cadmium  $\alpha\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\beta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$  et  $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ , obtenues selon les conditions de synthèses [9-11]. Il s'agit d'un système chimique complexe qui présente un polymorphisme important et qui rend ces matériaux très difficiles à développer comme cristaux pour l'optique. De plus, toutes ces phases polymorphes ne sont pas acentriques, celles qui le sont  $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$  et  $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$  ont un signal de génération de second harmonie (GSH) faible, inférieur à celui de  $\text{LiIO}_3$  [9].

De nombreux composés iodates ont été synthétisés avec des groupements  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $[\text{OH}]^-$  mais ne présentent aucun intérêt pour l'optique non linéaire à cause de leurs fenêtres de transparence étroites et de leurs faibles stabilités thermiques par rapport au flux laser [12-17]. En revanche, les chlorures métalliques sont connus pour leurs fenêtres de transparence étendues vers l'infrarouge lointain, et leurs stabilités thermiques, aussi la présence de cet anion chlorure avec le groupement iodate peut favoriser la formation de composés très originaux [18-22]. Les recherches actuelles s'intéressent à développer les méthodes de leur élaboration et à caractériser leurs propriétés. Parmi ces matériaux, on s'intéresse ici à l'étude de chloro-iodate de cadmium  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$ .

Ce composé  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  a été préparé en 2014 par Bing-Ping Yang [23] et la structure a été résolue.- en donne une morphologie d'un prisme.- La méthode utilisée par l'auteur pour obtenir ce cristal était la synthèse par voie hydrothermale où les réactifs de départ étaient  $\text{CdCl}_2$  et  $\text{I}_2\text{O}_5$  dans le milieu  $\text{H}_2\text{O}$ . Nous décrivons dans ce présent article deux nouvelles méthodes d'élaboration pour obtenir ce composé :- la première méthode est une synthèse par double décomposition, et la deuxième méthode une synthèse par substitution d'un des deux groupements  $[\text{IO}_3^-]$  du polymorphe  $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$  par un chlorure  $[\text{Cl}^-]$ .

## **2. Matériels et méthodes**

### **2.1. Synthèse**

Le chloro-iodate de cadmium  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  est obtenu à partir de chlorure de cadmium  $\text{CdCl}_2$  (Sigma Aldrich 99%), d'iodate de potassium  $\text{KIO}_3$  (Sigma Aldrich 99.5%), d'acide iodique  $\text{HIO}_3$  (Sigma Aldrich 99%), et d'acide nitrique (Merk 65%).

La première méthode (Procédé 1) consiste à dissoudre séparément (0.428g) de  $\text{KIO}_3$  et (0.183g) de  $\text{CdCl}_2$  dans 10ml de solution d'acide nitrique 16N, les dissolutions et la réaction sont menées à température ambiante. Dès la première minute la solution devient opaque. Une observation au microscope optique après 24h montre la formation d'aiguilles de très petites tailles, mais après 7 jours on remarque l'augmentation de la taille des cristaux sous forme de d'aiguilles en spherulite.

Le temps au bout duquel on voit l'apparition des cristaux en solution dépend fortement de la concentration en acide nitrique. Ainsi, une solution faiblement concentrée en acide nitrique nécessite une évaporation presque totale alors qu'une solution plus concentrée, comme le 7N, permet d'observer une cristallisation quand la moitié du solvant s'est évaporée. Ces cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée puis séchés à  $60^\circ\text{C}$  dans une étuve. Le rendement molaire de la réaction avoisine les 90%.

Pour la deuxième méthode (Procédé 2) l'acide iodique  $\text{HIO}_3$  (0.148g) et le chlorure de cadmium  $\text{CdCl}_2$  (0.48g) sont solubilisés dans 20ml l'eau distillée, puis le mélange réactionnel est laissé à l'ambiante. Après quelques jours on observe la formation d'un mélange de deux phases solide, des cristaux sous forme de baguettes et une poudre blanche. Le mélange ainsi élaboré est mené à température  $400^\circ\text{C}$  dans un four à moufle pendant 2H. On obtient finalement le composé voulu sous forme de poudre avec quelques traces de résidus dont on peut débarrasser par un simple lavage à l'eau distillée.

### **2.2. Techniques de caractérisation**

#### **Diffraction des rayons X sur monocristal:**

L'enregistrement des données est réalisé avec un diffractomètre Nonius Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD Apex-II. Le diffractomètre était à l'origine monté avec une anticathode d'argent et un monochromateur sous la forme d'une lame de graphite orientée sur le plan (220) afin de générer un rayonnement X monochromatique  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre a subi un certain nombre de modifications, la plus importante étant la mise en place d'une micro-source d'argent permettant dans le meilleur cas d'avoir plus d'intensité diffractée donc une meilleure résolution. Le générateur associé à cette micro-source est un Incoatec 632. Pour notre composé, un monocristal a été sélectionné et collé sur une tige en verre puis monté sur une tête goniométrique afin de collecter les données cristallographiques.

#### **Diffraction des rayons X sur poudre:**

L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 à géométrie  $\theta$ - $2\theta$  fonctionnant en mode transmission avec un générateur Inel XRG-3000 à la longueur d'onde du cuivre  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  ( $K\alpha_1$ ) avec un détecteur à localisation.

#### **Microscopie électronique à balayage :**

Le microscope électronique à balayage MEB (JEOL 840) a été utilisé pour identifier la morphologie des monocristaux et leurs dimensions. Les analyses de type EDS (Energie Dispersive Spectroscopy) ont permis d'étudier la composition des échantillons (pour les éléments plus lourds que l'oxygène).

### Analyse thermique DSC

L'analyse thermique a été réalisée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur un appareil Netzsch ATD-DSC 404S. Deux nacelles en alumine, l'une contenant l'échantillon à analyser sous forme de poudre et l'autre contenant la référence (l'alumine sous forme de poudre ou de morceaux) sont placées sur la tête DSC. L'ensemble est placé dans un four régulé en température sous atmosphère d'argon. Les deux nacelles subissent le même cycle de température, et l'énergie nécessaire pour maintenir les deux creusets à la même température est mesurée. Elle est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou émise par l'échantillon. La vitesse de chauffe ou de refroidissement est de l'ordre de 5°C/min. L'appareil peut être utilisé pour analyser des échantillons jusqu'à 1600°C.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. La diffraction des rayons X

Une aiguille monocristalline obtenue par le procédé 1 de dimensions 0.09 x 0.03x 0.03 mm<sup>3</sup> a été choisie puis montée sur une tête goniométrique. Les conditions de la collecte des intensités et les paramètres d'affinement de la structure sont donnés dans le tableau 1.

Le CdIO<sub>3</sub>Cl cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace CmCa (N°64) avec les paramètres de maille suivants :  $a = 7.270(0) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.995(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1980(0) \text{ \AA}$ ,  $V = 837.009 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ .

**Tableau 1 :** Données cristallographiques et affinement structural de CdIO<sub>3</sub>Cl

Formule	CdIO <sub>3</sub> Cl
Forme - Couleur	aiguille incolore
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.09x0.03x0.03
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	322.75
Système cristallin	orthorhombique
Température (K)	293
$\lambda$ (Ag) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	CmCa(64)
$a$ (Å)	7.270(0)
$b$ (Å)	15.995(0)
$c$ (Å)	7.1980(0)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	837.01
$Z$	8
$D_x$ (g.cm-3)	5.122
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	6.897
F(000)	1136
Domaine de balayage en $\theta$ (°)	3.00-21.38
Limites d'indice (h k l)	-9≤9; -20≤20 ; -9≤9;
Réflexions mesurées	16006
Réflexions indépendantes	522
Nombre de paramètres affinés	33
Rint	0.0457
R1	0.0385
$\omega$ R2	0.0888
Qualité de l'affinement (S)	1.247
$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	1.406/ -1.565

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope  $B_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) sont présentés dans le tableau 2 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau 3. A travers la chaîne de programme WinGX et en utilisant le logiciel Shelxl, on a pu affiner la structure. Le spectre de poudre de

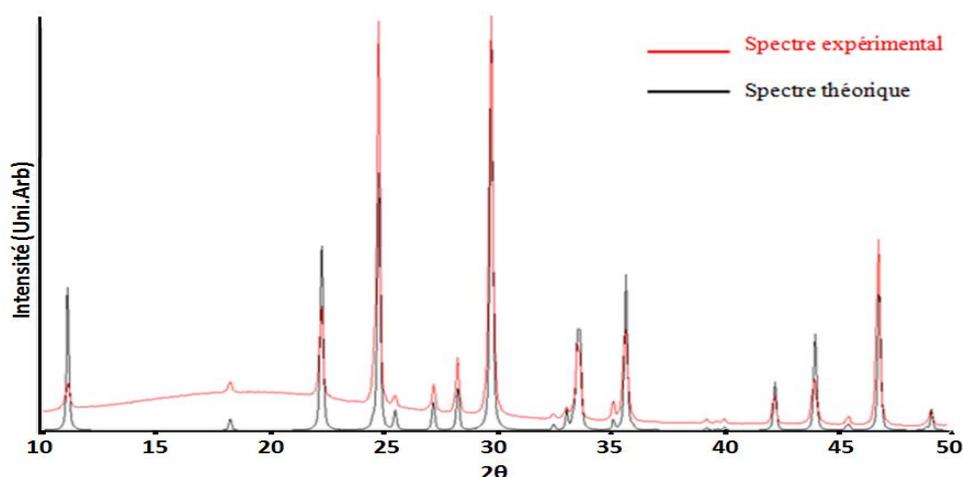
CdIO<sub>3</sub>Cl (cf.figure 1) a été enregistré puis comparé au spectre calculé avec le programme Poudrix [24]. La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure.

**Tableau 2:** Coordonnées atomiques du composé CdIO<sub>3</sub>Cl

atome	x	y	z	Beq(Å <sup>2</sup> )
<b>Cd</b>	0.2500	0.1023	0.2500	0.96
<b>Cl</b>	0.5000	0.2083	0.1656	1.36
<b>I</b>	0.5000	0.0972	0.7241	0.66
<b>O1</b>	0.5000	-0.0136	0.7803	0.91
<b>O2</b>	0.3068	0.0973	0.5651	1.05

**Tableau 3 :** Facteurs de déplacement anisotrope des atomes de CdClIO<sub>3</sub>

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
<b>Cd</b>	0.009100	0.016000	0.011300	0	0.000200	0
<b>Cl</b>	0.013400	0.009700	0.028600	0	0	0.001700
<b>I</b>	0.008000	0.008000	0.008800	0	0	-0.000700
<b>O1</b>	0.009000	0.003000	0.022000	0	0	-0.004000
<b>O2</b>	0.010000	0.020000	0.0110000	-0.001	0.001	0.003000



**Figure 1:** Les spectres de poudre (DRX) expérimental et calculé du composé CdIO<sub>3</sub>Cl.

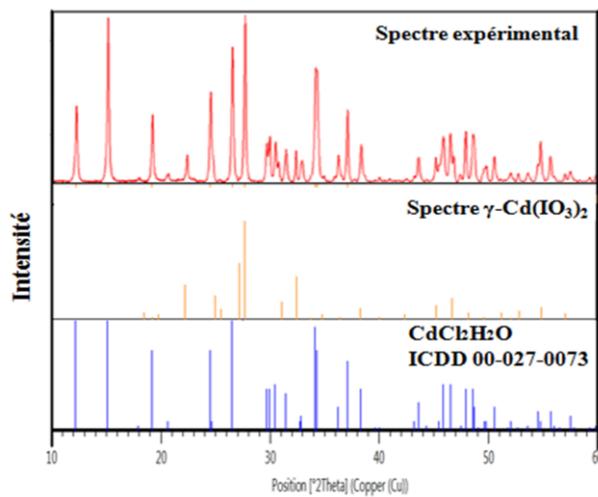
Pour les composés obtenus par le procédé 2, les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel High Score plus, l'identification des phases présentes s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données de références du fichier ICDD-JCPDS [25].

L'analyse donne les types des phases préparés avant le traitement thermique (cf. figure 2) : la comparaison avec les fichiers ICDD-JCPDS montre que l'une des phases est le chlorure de cadmium hydraté CdCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O N° 00-027-0073, l'autre phase n'est pas répertoriée dans la base de données JCPDS, mais une comparaison avec les spectres de poudre publiés sur les polymorphes de l'iodate de cadmium [9] confirme la formation de γ-Cd(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Après le traitement thermique l'analyse de diagramme de poudre avant et après le lavage (cf. figure 3a) et (cf. figure 3b) montre la formation de la bonne phase CdIO<sub>3</sub>Cl.

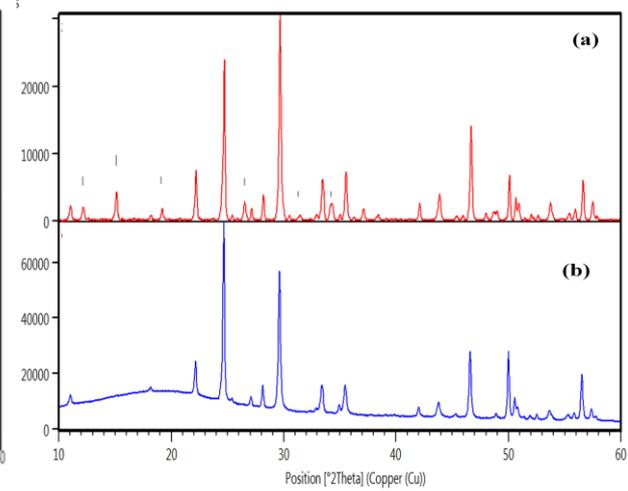
### 3.2. Microscopie électronique à balayage

Le cliché MEB de la figure (4a) montre l'aspect cristallin du composé CdIO<sub>3</sub>Cl obtenu par le procédé 1 : le cristal a une morphologie d'aiguille.

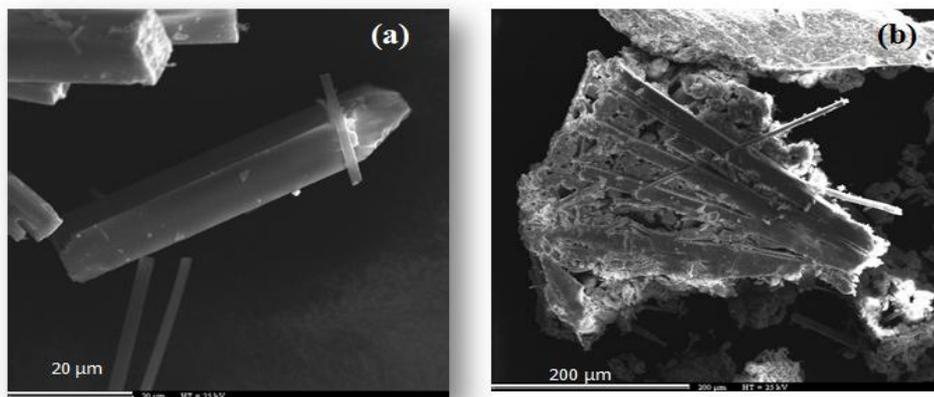
La figure (4b) montre la morphologie du mélange élaboré par le procédé 2 : une poudre de γ-Cd(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est collée à des baguettes de CdCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.



**Figure 2 :** Spectre DRX du produit élaboré selon le procédé 2 avant traitement thermique.



**Figure 3 :** Spectre DRX de CdIO<sub>3</sub>Cl - élaboré selon le procédé 2 après traitement thermique  
 a-Avant lavage à l'eau distillée.  
 b-Après lavage à l'eau distillée.



**Figure 4 –** Morphologie des échantillons élaborés  
 a-CdIO<sub>3</sub>Cl selon le procédé1  
 b-CdCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O et γ-Cd(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> selon le procédé2 (avant le traitement thermique)

L'analyse élémentaire EDS a donné des compositions qui confirment la composition nominale, (cf. tableau 5). Pour l'échantillon obtenu selon le procédé 2, nous avons focalisé l'analyse sur une baguette.

**Tableau 5 :** Composition d'échantillons synthétisée par les deux procédés et obtenue par analyse EDS.

Elément	Procédé 1		Procédé 2	
	% m	% atm	% m	% atm
Cd	39.84	32.11	60.41	67.49
I	46.61	33.27	-	-
Cl	13.559	34.62	39.59	32.51
Formule	CdIO <sub>3</sub> Cl		CdCl <sub>2</sub>	

### 3.3 Analyse thermique DSC

Le matériau a été analysé par DSC, dans la plage de température de 30°C à 450°C sous un flux continu d'argon avec un incrément de température de 5°C/min. Cette présente étude thermique a permis de déterminer la

température exacte laquelle a lieu la substitution l'un des deux groupements iodate du composé  $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$  par un ion chlorure (cf. figure 5).

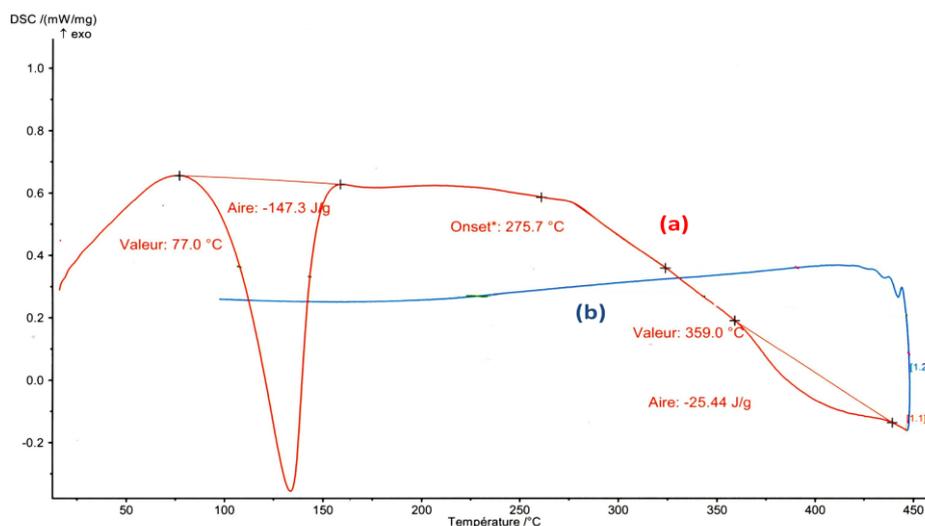


Figure 5 : Courbe DSC du mélange élaboré par le procédé 2

Lorsqu'on soumet le mélange élaboré dans la première phase du procédé 2 à une montée et une descente en température, on observe en chauffant (la courbe a) la présence de deux pics endothermiques le premier à 77°C est dû à l'évaporation de l'eau de surface et le deuxième à 359°C correspond au début de formation du composé  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$ . On n'observe aucun pic au cours du refroidissement ce qui confirme que le composé  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  a été obtenu et il ne subit aucun changement lors de la redescente en température (cf. figure 5, courbe b).

## Conclusion

Nous avons synthétisé le composé  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  par deux méthodes simples et efficaces, la première méthode par double décomposition permet d'avoir des monocristaux qui ont une morphologie d'aiguille, la deuxième méthode par substitution d'un des deux groupements iodates du polymorphe  $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$  par un ion chlorure. Par le biais de la diffraction des rayons X sur poudre, sur monocristal, et microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse locale EDS, nous avons confirmé l'obtention de la bonne phase. Malgré la présence de doublet électronique libre sur l'atome d'iode et malgré la substitution de groupement iodate par un chlorure, le composé  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  cristallise dans un groupe spatial centrosymétrique  $\text{CmCa}$ , mais avec une amélioration de la stabilité thermique qui passe de 380°C pour  $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$  [9] à 510°C pour  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  [23].

**Remerciement**-Les auteurs remercient le Professeur Isabelle Gautier-Luneau -Institut NEEL/CNRS Associé à l'université Joseph Fourier, Grenoble, France - pour son aide à la diffraction des rayons X sur monocristal.

## Références

1. Bentria B., Benbortal D., Bagieu B.M., Masse R., Mosset A., *J. Chem. Cryst.* 33(11) (2003) 871-875.
2. Svensson C., Abrahams S. C., Bernstein J. L., *J. Solid State Chem.* 36 (1981) 195-204.
3. Hu C.L., Mao J.G. *Coordination Chemistry Reviews.* 288 (2015)1-17
4. Ok K.M., Halasyamani P.S., *Angew.Chem.Int.Ed.* 43 (2004) 5489-5491.
5. Ok K.M., Halasyamani P.S., *Inorg.Chem.* 44 (2005) 9353-9359.
6. Phanon D., Gautier-Luneau I., *Angew.Chem.Int.Ed.* 46 (2007) 8488-8491.
7. Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I., *J. Mater.Chem.* 17 (2007) 1123-1130.
8. Xu X., Yang B.P., Huang C., Mao J.G., *Inorg.Chem.* 53 (2014) 1756-1763.
9. Bentria B., Benbortal D., Hebboul Z., Bagieu B.M., Mosset A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631(5) (2005) 894-901.

10. Rammelsberg C.F., *Pogg. Ann.* 55 (1838) 588.
11. Ravi-Kumar S.M., Melikechi N., Selvakumar S., Sagayaraj P., *J. Crystal Growth* 311 (2009) 337-341.
12. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N., *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*. Springer Series in Optical Sciences, Ed. A. E. Siegman 64 (1991).
13. Shklovskaya R.M., Arkhipov S.M., Kidyarov B.I., Poleva G.V., Kuzina V.A., *Russ. J. Inorg. Chem.* 26(3) (1981) 425-427.
14. Shklovskaya R. M., Arkhipov S. M., Kidyarov B. I., Tokareva A. G., Kuzina V. A., *Russ. J. Inorg. Chem.* 25(4) (1980) 618-620.
15. Tarasova G. N., Vinogradov E. E., Kudinov I. B., *Russ. J. Inorg. Chem.* 26(10) (1981) 1520-1523.
16. Shklovskaya R.M., Arkhipov S. M., Isaenko L.I., Kidyarov B.I., Kuzina V.A., Tokareva A.G., Kolobkova L.A., *Russ. J. Inorg. Chem.* 33(1) (1988) 122-123.
17. Bentría B., Benbental D., Bagieu B.M., Mosset A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 781-782.
18. Lanfredi A.M., Tiripicc A., Pellingh M., *Acta Cryst.* B28 (1972) 1822-1826.
19. Bean A.C., Xu Y.W., Danis J.A., Albercht-Schmitt T.E., Scott B.L., Runde W., *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6775-6779.
20. Sharma R.P., Bala R., Sharma R., Ferretti V., *Inorg. Chem. Acta* 358 (2005) 3457-3464.
21. Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., *Crystallogr. Rep.* 55 (2010) 24-27.
22. Zhao W.W., Pan S.L., Dong L.Y., Yang Z.H., Dong X.Y., Chen Z.H., Zhang M., Zhang F.F., *J. Mol. Struct.* 1049 (2013) 288-292.
23. Yang B.P., Mao J. G., *J. Solid State Chem.* 219 (2014) 185-190.
24. Laugier J., Bochu B., *LMGP-Programs for the interpretation of X-ray Experiments (POUDRIX)*, ENSP/Laboratoire des matériaux et du Génie Physique, Saint Martin d'Hères. France (2000).
25. PCPDF win version 2.02.May1999.JCPDS, ICDD, Copyright (1999).

(2016) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>