

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

Département Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Présenté Par :

Yagoub Nadjat
Ziani Maroua

THÈME

Synthèse et caractérisation des nouveaux matériaux à base d'iodate de cuivre et d'iodate de Nickel

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Taouti Mohamed Ben AbedAllah</i>	<i>Maitre de conférences A</i>	<i>Président</i>
<i>Mouattah Dalila</i>	<i>Maitre assistant A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Benarrach Souad</i>	<i>Maitre assistant A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Benmoulai-Hebboul Zoulikha</i>	<i>Maitre de conférences B</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2017- 2018

Dédicace

Nous dédions notre Mémoire

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères, pour leurs appuis et leur encouragement,

A mes chers grands-pères pour leurs soutiens tout au long de mon parcours universitaire,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

A mes amies et mes camarades,

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

YagoubNadjat et Ziani Maroua

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) Université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par le Professeur Guibadj Abdel Nacer. Je tiens à lui remercier de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Nous remercions tout particulièrement ma directrice de thèse Madame Benmoulai Hebboulzoulikha, maitre de conférences à l'Université Amar Telidji-Laghouat, qui a fait preuve de patience, d'enthousiasme. J'ai pu bénéficier de son expérience et sa compétence.

Nous exprimons mes sincères remerciements à Monsieur Taouti Mohamed Ben Abdallah, maitre de conférences et chef de département de génie des procédés au faculté de technologie à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury, à Mademoiselle Mouattah Dalila, Maitre assistant chargé de cours à l'Université Amar Telidji de Laghouat, et à Mademoiselle Benarrach Souad Maitre assistant à l'école normale supérieure de Laghouat pour m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de ce travail.

Nous remercions aussi Mademoiselle Ameer Anfal doctorants à l'université Amar Telidji de Laghouat pour son aide à réaliser les analyses par spectroscopie IR.

Et enfin un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) qui par leurs compétences et leurs gentillesse m'ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION GENERALE	3
II . PARTIE THEORIQUE	5
II-1 Introduction	5
II-2- Synthèse du composé CdIO₃Cl	5
2-1 Mode opératoire	5
a-Procédé 1	5
b-Procédé 2	6
II-3 Caractérisation du composé CdIO₃Cl	6
3.1. La diffraction des rayons X	6
- Pour le procédé 1	6
-Pour le procédé 2	11
3.2. Microscope électronique à balayage	12
3.3 Analyse thermique DSC	13
- Pour le procédé 1	13
-Pour le procédé 2	13
Aspect structural	15
III. Partie expérimentale	17
III.1 Les Techniques utilisés	17
III.2.1 Étude par infrarouge IR	17
Préparation des échantillons pour analyse	18
III.2.2 Etude par diffraction des rayons X	20
1. Description de L'appareil	20
2. Préparation de l'échantillon	20
3. Le porte-échantillon:	20
III.3 Traitement thermique	21
1. Four tubulaire.	21
III.4 Les produits utilisés	21
IV. Résultats et Discussions	22
IV.1 Etude du Système KIO₃	22
1- Mode opératoire	22
2- Caractérisation Par diffraction des RX sur poudre	24
2-1 Produit de la réaction A (traité à 200°C pendant 2h)	24

2-2	Produit de la réaction E (traité à 230°C pendant 2h)	25
2-3	Produit de la réaction G (traité à 230°C pendant 2h)	26
3-	Caractérisation par infrarouge IR :	26
3-1	Analyse des Produits de la manipulation A (Avant et après le traitement thermique)	26
3-2	Analyse des Produits de la manipulation C (Avant et après le traitement thermique)	27
3-3	Analyse des Produits de la manipulation E (Après le traitement thermique)	28
3-4	Analyse des Produits de la manipulation G (Après le traitement thermique)	29
IV.2	-Etude du Système NaIO₃ :	29
1-	Mode opératoire :	29
2-	Caractérisation Par diffraction des RX sur poudre:	31
2-1	Analyse des produits de la réaction I (traité à 200°C pendant 2h)	31
2-2	Analyse du Produit de la réaction M (traité à 230°C pendant 2h)	32
2-3	Analyse du produit de la réaction O (traité à 230°C pendant 2h)	33
3-	Caractérisation par infrarouge IR :	33
3-1	Analyse du produit de la manipulation I (Avant et après le traitement thermique) :	33
3-2	Analyse du produit de la manipulation K(Avant et après le traitement thermique)	34
3-3	Analyse du produit de la manipulation M (Après le traitement thermique)	35
3-4	Analyse du produit de la manipulation O (Après le traitement thermique)	36
IV-3	Etude du Système HIO₃ :	36
1-	Mode opératoire	36
2-	Caractérisation Par diffraction des RX sur poudre	38
2-1	Analyse du produit de la réaction U (traité à 230°C pendant 2h)	38
2-2	Analyse du produit de la réaction W (traité à 230°C pendant 2h)	39
3-	Caractérisation par infra rouge IR	39
3-1	Analyse du produit de la manipulation Q (Avant et après le traitement thermique)	39
3-2	Analyse du Produit de la manipulation S (Avant et après le traitement thermique)	40
3-3	Analyse du Produit de la manipulation U (Après le traitement thermique)	41
3-4	Analyse du produit de la manipulation W (Avant et après le traitement thermique)	42
V.	Conclusion générale	43
	Références bibliographiques	44

La liste des symboles :

Symboles	
CN	Nombre de coordinance
DSC	Analyse thermique différentielle
EDS-EDX	Analyse élémentaire
RX	Rayon X
DRX	Diffraction des rayons X sur poudre
FTIR	Infrarouge a transformé Fourier
GSH	Génération de seconde harmonique
ICSD	Inorganic Grystal structure Databases
ICDD	International centre for Diffraction Data
IR	Infrarouge
JCPDS	Joint Commeties of Powder Diffraction Standard
ONL	Optique non linéaire
Sys	Système
t	Le temps
T	Température
Tamb	Température ambiante
ρ	Le rendement
Z	Multiplicité

Les listes des figures

Figure	Titre	page
1- 1	Position et intensité des lignes spectroscopiques des principaux gaz toxiques et polluants présents dans l'atmosphère dans la gamme Infra Rouge 3-5 μm [2].	3
II- 1	Une vue prise par microscope optique après 7 jours [3]	6
II- 2	Les spectres de poudre (DRX) expérimental et calculé du composé CdIO ₃ Cl [3]	10
II- 3	Spectre DRX du mélange élaboré [21]	11
II- 4	Spectre DRX de CdIO ₃ Cl [21] :a-Avant le lavage b-Après le lavage	11
II- 5	Morphologie des échantillons élaborés [21] ;a-CdIO ₃ Cl ;b-CdCl ₂ H ₂ O et γ -Cd(IO ₃) ₂	12
II- 6	Analyse EDX de l'échantillon obtenu par le procédé 1 [3]	12
II- 7	Analyse EDX de l'échantillon obtenu par le procédé 2 [3]	13
II- 8	Courbe de DSC de CdIO ₃ Cl en montée (a) et descente (b) de température [3]	14
II- 9	Diffratogrammes de poudre du composé à la longueur d'onde du cuivre K α 1	14
II- 10	Courbe DSC du mélange élaboré par le procédé 2[21]	15
II-11	a-Environnement du cadmium b-Enchaînement des polyèdres de coordination dans la structure de CdIO ₃ Cl [3]	16
III- 1	Spectromètre Jasco FT/IR-4200.	17
III- 2	Préparation des échantillons	18
III- 3	Spectre infrarouge	19
III- 4	L'appareil de rayon X	20
III- 5	Mortier	20
III-6	Porte-échantion	20
III- 7	Four tubulaire	21
IV- 1	Le Protocol expérimental	22
IV- 2	Diffractogramme de poudre pour le produit A traité thermiquement.	24
IV- 3	Diffractogramme de poudre pour le produit E traité thermiquement	25
IV- 4	Diffractogramme de poudre pour le produit G traité thermiquement	26

IV- 5	Spectre IR pour le produit de la réaction A (Avant et après le traitement thermique)	27
IV- 6	Spectre IR pour le produit de la réaction C (Avant et après le traitement thermique)	28
IV- 7	Spectre IR pour le produit de la réaction E (après le traitement thermique).	28
IV- 8	Spectre IR pour le produit de la réaction G (Après le traitement thermique).	29
IV- 9	Diffractionogramme de poudre I traité thermiquement	31
IV-10	Diffractionogramme de poudre pour le produit M traité thermiquement.	32
IV-11	Diffractionogramme de poudre O traité thermiquement.	33
IV-12	Spectre IR pour les produits de la réaction I (avant et après le traitement thermique)	34
IV-13	Spectre IR pour les produits de la réaction K (avant et après le traitement thermique)	35
IV- 14	Spectre IR pour les produits de la réaction M (après le traitement thermique)	36
IV-15	Spectre IR pour les produits de la réaction O (après le traitement)	36
IV-16	Diffractionogramme de poudre pour le produit U traité thermiquement.	38
IV-17	Diffractionogramme de poudre pour le produit W traité thermiquement.	39
IV-18	Spectre IR pour les produits de la réaction Q (avant et après le traitement)	40
IV-19	Spectre IR pour les produits de la réaction S (avant et après le traitement thermique)	41
IV-20	Spectre IR pour les produits de la réaction U (après le traitement thermique)	42
IV-21	Spectre IR pour les produits de la réaction W (après le traitement thermique).	42

Les listes des Tableaux

Tableau	Titre	page
II- 1	Données cristallographiques et affinement structural de CdIO ₃ Cl [3]	7
II- 2	Coordonnées atomiques du composé CdIO ₃ Cl [3]	8
II- 3	Facteurs de déplacement anisotropes des atomes de CdIO ₃ Cl [3]	8
II- 4	Les distances interatomiques dans le composé CdIO ₃ Cl [3]	8
II- 5	Les angles dans le composé CdIO ₃ Cl [3]	9
II- 6	Composition donnée par les deux procédés [21]	13
IV -1	Les conditions opératoires et les différentes observations.	23
IV- 2	Les conditions opératoires et les différentes observations.	30
IV -3	Les conditions opératoires et les différentes observations.	37

I- INTRODUCTION GENERALE

Depuis la mise en évidence de l'effet laser dans le rubis en 1960, la recherche et le développement dans le domaine des lasers n'ont cessé d'explorer de nouvelles applications. Ainsi, les lasers sont de plus en plus présents dans la vie courante (disques compacts, DVD (Digital Video Display)), au niveau de la recherche, de l'industrie (usinage, photolithographie), des télécommunications, de l'armée (télémétrie, détecteur de polluants) ou de la médecine (chirurgie, imagerie). La découverte de phénomène d'optique non linéaire (ONL) dans des cristaux inorganiques a été faite en 1961 peu de temps après l'apparition des sources laser [1].

Au cours de la décennie qui a suivi, les propriétés ONL de nombreux cristaux minéraux (oxydes ou sels inorganiques) ont été caractérisées, Kurtz et ses collaborateurs ont suggérés que les molécules ou les ions de la forme BO_x^{-n} où l'atome B contient une paire d'électrons libres, ne pourrait pas être un problème de construction des cristaux non centrosymétrique, donc ils ont considéré les ions de l'halate (IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^-) et ions du chalcogenite (TeO_3^{-2} , SeO_3^{-2} , SO_3^{-2}) comme bons candidats pour l'ONL. L'une des applications les plus intéressantes des matériaux ONL se situe dans le domaine de l'environnement. Ces matériaux peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR) pour la détection, à distance et in situ, d'aérosols ou d'agents chimiques dans l'atmosphère. Plusieurs gaz toxiques et/ou à effet de serre absorbent dans la gamme de longueur d'onde 3-5 μm offrant ainsi des « signatures » uniques de leur présence. Les sources laser utilisées doivent donc être capables d'émettre à ces longueurs d'onde [2].

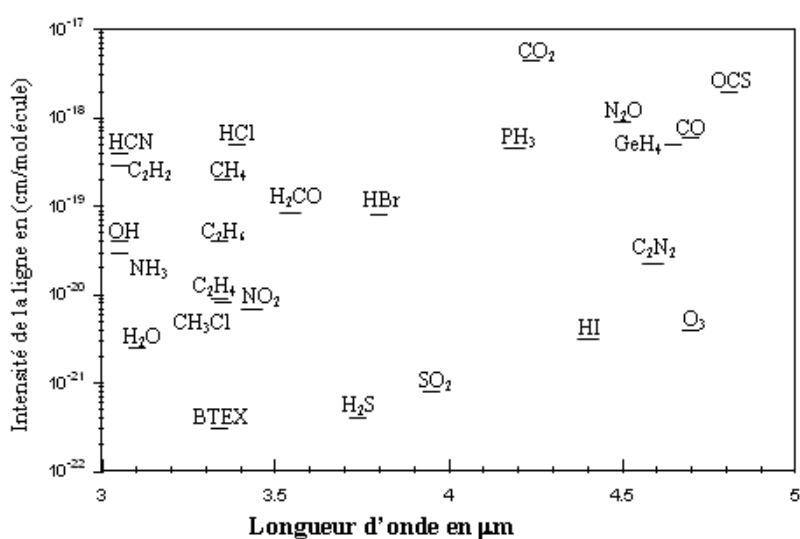


Figure I-1 : Position et intensité des lignes spectrales des principaux gaz toxiques et polluants présents dans l'atmosphère dans la gamme Infra Rouge 3-5 μm [2].

En particulier, les matériaux transparents dans les fenêtres II et III sont très peu nombreux. parmi les familles de matériaux susceptibles de remplir ces fonctions : **Les halogénures**, les chlorures peuvent être transparents jusqu'à $15\mu\text{m}$, les bromures jusqu'à $30\mu\text{m}$ et les iodures au-delà de $40\mu\text{m}$. Malheureusement, la plupart de ces composés montrent une grande hygroscopicité et les plus lourds (bromures, iodures) sont peu stables thermiquement. Aucun n'est commercialisé pour ces applications [2].

Un très gros travail de bibliographie sur la chimie des iodates portant sur les quarante dernières années, fait ressortir que les études déjà effectuées l'ont été sur les iodates métalliques et un très petit nombre sur des composés à ligand mixte iodate-chlorure métallique et iodate-nitrate métallique [3].

Dans ce contexte le but de notre travail, est d'obtenir des nouveaux matériaux, qui pourraient être à la fois optiquement actif (GSH) et qui ont un large domaine de transparence.

La présente étude est centrée essentiellement sur l'élaboration et la caractérisation des composés d'iodates de cuivre et du Nickel où on essaye de faire l'insertion du chlorure ou du nitrate dans les deux structures afin d'avoir des nouveaux composés noncentrosymétriques avec large domaine de transparence.

Dans la première partie de ce manuscrit nous présentons un bref rappel bibliographique sur les méthodes d'élaboration et la caractérisation du premier iodate-chlorure métallique le $\text{Cd}(\text{IO}_3)\text{Cl}$ ainsi que son aspect structural, et dans la seconde partie expérimentale nous présentons les différents matériels utilisés ensuite description d'une étude préliminaire sur l'élaboration des nouveaux composés d'iodate à base de cuivre et du Nickel suivie d'une caractérisation par la diffraction des Rayons X et la spectroscopie infra rouge et enfin on termine par une conclusion et des perspectives.

II-1-Introduction

Un grand nombre de composés iodates ont été synthétisés avec des groupements H_2O 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 [4-9]. Les chlorures métalliques sont connus pour leurs fenêtres de transparence étendus vers l'infrarouge lointain, et leurs stabilités thermiques, aussi la présence de cet anion chlorure avec le groupement iodate peut favoriser la formation des composés très originaux [10-14] L'iodate $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ est connu et bien caractérisé [15], Ce matériau n'a pas trouvé d'application, notamment à cause de leur faible bande de transparence beaucoup plus étroite que celle du $\alpha\text{-LiIO}_3$ en raison des liaisons O-H existantes.

Les recherches actuelles s'intéressent à développer les propriétés de ces matériaux et les méthodes de leurs élaborations. Parmi ces matériaux, on s'intéresse à l'étude de chloro-iodate de cadmium CdIO_3Cl . Ce composé CdIO_3Cl a été préparé par Z.Hebboul pour la première fois en 2001 dans le laboratoire sciences fondamentales [16], puis caractérisé par la même personne en 2012 au laboratoire CNRS Grenoble France mais sans qu'il soit publié.

En 2014 la structure a été résolue par Bing-Ping Yang [17], 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 sont CdCl_2 et I_2O_5 dans le milieu H_2O . Nous décrivons dans ce présent chapitre 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 $[\text{Cl}^-]$.

II-2- Synthèse du composé CdIO_3Cl :

2-1 Mode opératoire

a-Procédé 1 :

La première méthode consiste à dissoudre le KIO_3 dans l'acide nitrique 16N, la même chose pour le CdCl_2 dont le rapport molaire est (2 :1) puis le mélange réactionnel est mené à l'ambient. À la première minute la solution deviens opaque, une vue par le microscopique optique après 24h montre la formation des aiguilles de très petites tailles, mais après 7 jours on remarque l'augmentation de la taille des cristaux sous forme de des aiguilles en sphérulite (Figure II-1). [3]

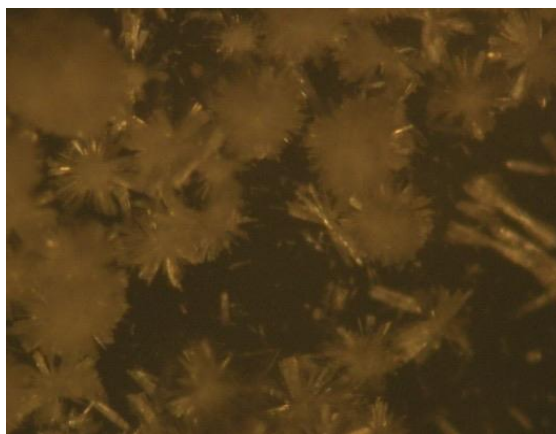


Figure II-1 - Une vue prise par microscope optique après 7 jours [3]

Le temps au bout duquel il ont vu l'apparition des cristaux en solution dépend de la concentration en acide nitrique. Ainsi, une solution faiblement concentrée en acide nitrique nécessite une évaporation presque à sec alors qu'une solution plus concentrée, comme le 7M, permet une cristallisation quand la moitié du solvant s'est évaporé. Ces cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée puis séchés à 60°C dans une étuve.

Le rendement molaire de la réaction avoisine les 90%. [3]

b-Procédé 2 :

Pour la deuxième méthode l'acide iodique HIO_3 (0.148g) et le chlorure de cadmium CdCl_2 (0.48g) sont solubilisés dans 20ml l'eau distillée, puis le mélange réactionnel est mené à l'ambient, après quelques jours on observe la formation d'un mélange de deux phases, des cristaux sous forme de baguette et une poudre blanche.

Le mélange ainsi élaboré est mené à température 400°C dans un four à moufle pendant 2H suivie par un simple lavage d'eau distillé.

II-3 Caractérisation du composé CdIO_3Cl :

3.1. La diffraction des rayons X :

- Pour le procédé 1 :

Une aiguille monocristalline obtenue par le procédé 1 de dimensions $0.09 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}^3$ 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 II-1).

Le CdIO_3Cl cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace CmCa (N°64) avec les paramètres de maille suivants : $a = 7.270(0) \text{ \AA}$, $b = 15.995(0) \text{ \AA}$ $c = 7.1980(0) \text{ \AA}$ $V = 837.009 \text{ \AA}^3$, $Z=8$. [3]

Tableau II-1 : Données cristallographiques et affinement structural de CdIO₃Cl[3]

Formule	CdIO ₃ Cl
Forme - Couleur	aiguille incolore
Dimension du cristal (mm ³)	0.09x0.03x0.03
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	322.75
Système cristallin	orthorhombique
Température (K)	293
λ (Ag) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	<i>CmCa</i> (64)
<i>a</i> (Å)	7.270(0)
<i>b</i> (Å)	15.995(0)
<i>c</i> (Å)	7.1980(0)
<i>V</i> (Å ³)	837.01
<i>Z</i>	8
D _x (g.cm ⁻³)	5.122
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	6.897
F(000)	1136
Domaine de balayage en θ (°)	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
R _{int}	0.0457
R ₁	0.0385
ω R ₂	0.0888
Qualité de l'affinement (S)	1.247
$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ (e.Å ⁻³)	1.406/ -1.565

Les coordonnées atomiques, le facteur d'agitations thermiques isotropes $Beq(A^{\circ 2})$ sont présentés dans le tableau II-2 tandis que les facteurs de déplacement anisotropes sont présentés dans le tableau II-3. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux II-4, II-5. [3]

Tableau II-2 : Coordonnées atomiques du composé $CdIO_3Cl$ [3]

atome	x	y	z	$Beq(A^{\circ 2})$
<i>Cd</i>	0.2500	0.1023	0.2500	0.96
<i>Cl</i>	0.5000	0.2083	0.1656	1.36
<i>I</i>	0.5000	0.0972	0.7241	0.66
<i>O1</i>	0.5000	-0.0136	0.7803	0.91
<i>O2</i>	0.3068	0.0973	0.5651	1.05

Tableau II-3 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes de $CdIO_3Cl$ [3]

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

Tableau II-4 : Les distances interatomiques dans le composé $CdIO_3Cl$ [3]

Atome(1)	Atome(2)	Distance (A°)
<i>Cd_(a)</i>	<i>Cl_(a)</i>	2.558
<i>Cd_(a)</i>	<i>Cl_(b)</i>	2.559(2)
<i>Cd</i>	<i>O1</i>	2.316(4)

<i>Cd</i>	<i>O2</i>	<i>2.307(6)</i>
<i>I</i>	<i>O1</i>	<i>1.817(7)</i>
<i>I</i>	<i>O2</i>	<i>1.812(6)</i>
<i>Cl_(a)</i>	<i>O1</i>	<i>3.138</i>
<i>Cl_(a)</i>	<i>O2</i>	<i>3.660</i>
<i>Cl_(a)</i>	<i>O2</i>	<i>3.299</i>
<i>Cl_(a)</i>	<i>Cl_(b)</i>	<i>3.833</i>
<i>Cl_(a)</i>	<i>I_(I)</i>	<i>4.395</i>
<i>Cl_(a)</i>	<i>I_(II)</i>	<i>4.950</i>
<i>I_(III)</i>	<i>Cl_(a)</i>	<i>4.923</i>
<i>I_(IV)</i>	<i>Cl_(a)</i>	<i>6.104</i>

Tableau II-5: Les angles dans le composé *CdIO₃Cl* [3]

<i>Atome(1)</i>	<i>Atome(2)</i>	<i>Atome(3)</i>	<i>Angle(°)</i>
<i>O2</i>	<i>Cd</i>	<i>O2</i>	<i>176.0(3)</i>
<i>O1</i>	<i>Cd</i>	<i>O2</i>	<i>86.0(3)</i>
<i>O1</i>	<i>Cd</i>	<i>O2</i>	<i>91.5(3)</i>
<i>O1</i>	<i>Cd</i>	<i>Cl_a</i>	<i>79.99(16)</i>
<i>O1</i>	<i>Cd</i>	<i>Cl_b</i>	<i>170.3(2)</i>
<i>O2_a</i>	<i>Cd_a</i>	<i>Cl_a</i>	<i>85.20(16)</i>
<i>O2_b</i>	<i>Cd_a</i>	<i>Cl_a</i>	<i>97.43(16)</i>
<i>Cl</i>	<i>Cd</i>	<i>Cl</i>	<i>97.01 (10)</i>
<i>O1</i>	<i>Cd</i>	<i>O1</i>	<i>104.4(3)</i>

<i>O2</i>	<i>Cd</i>	<i>Cl</i>	85.20(16)
<i>O1</i>	<i>I</i>	<i>O2</i>	98.1(2)
<i>O2</i>	<i>I</i>	<i>O2</i>	101.7(4)
<i>Cd</i>	<i>Cl</i>	<i>Cd</i>	90.53(9)
<i>I</i>	<i>O1</i>	<i>Cd</i>	125.20(19)
<i>I</i>	<i>O1</i>	<i>Cd</i>	125.20(19)
<i>Cd</i>	<i>O1</i>	<i>Cd</i>	103.4(3)
<i>I</i>	<i>O2</i>	<i>Cd</i>	139.4(3)
<i>I</i>	<i>O1</i>	<i>Cd</i>	125.20(19)

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèses.

Le spectre de poudre de $CdIO_3Cl$ (figure II-2 a) été enregistré puis comparé au spectre calculé avec le programme Poudrix [18]. La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure.

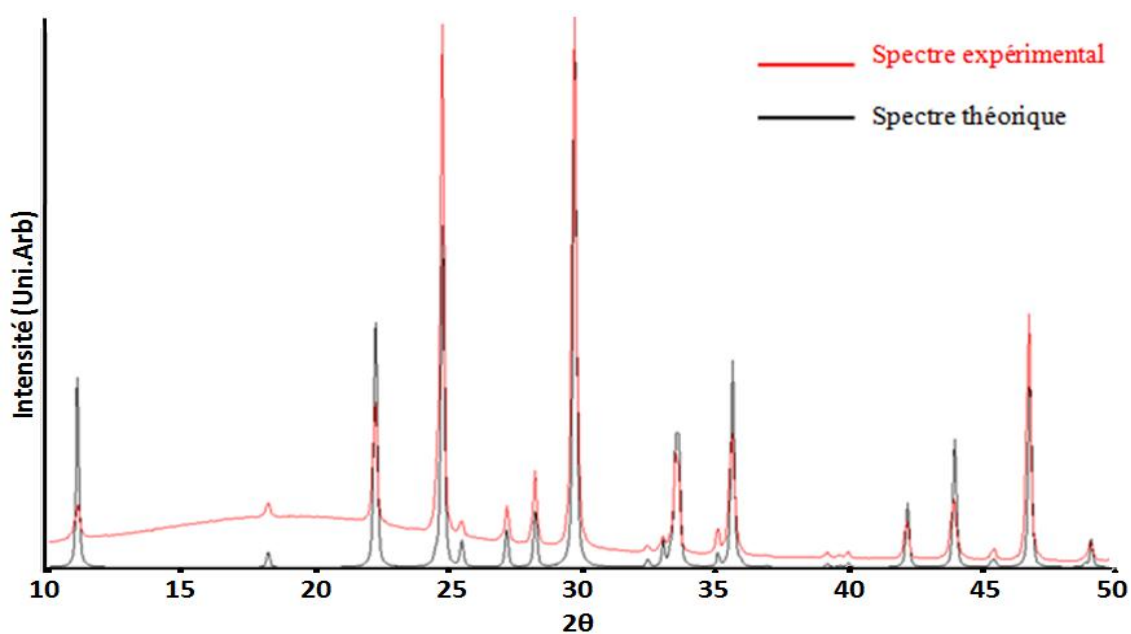


Figure II-2 : Les spectres de poudre (DRX) expérimental et calculé du composé $CdIO_3Cl$ [3]

- Pour le procédé 2 :

Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel High Score plus, l'identification des phases présentées s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données de références du fichier JCPDS -ICDD [19].

L'analyse nous a donnée les types des phases préparés (figure II- 3), la comparaison avec les fichiers JCPDS montre que l'une des phases est le chlorure de cadmium hydraté $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ N° 00-027-0073, l'autre n'est pas répertorié, mais une simple comparaison avec les spectres de poudre publiés sur les polymorphes de l'iodate de cadmium [20] confirme la formation de $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$.

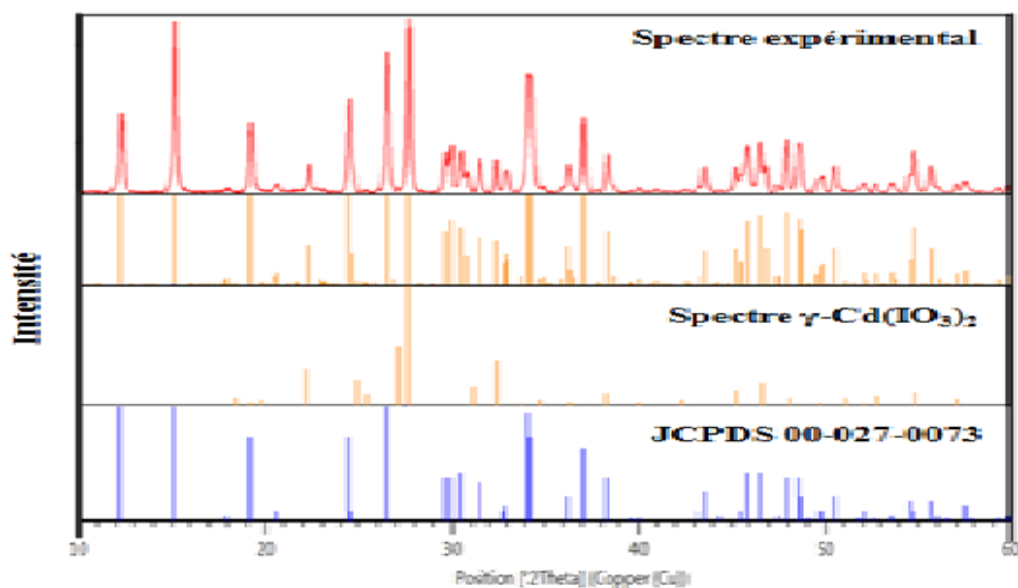


Figure II-3 : Spectre DRX du mélange élaboré [21]

Après le traitement thermique l'analyse de diagramme de poudre avant et après le lavage (figure II-4a) et (figure II-4b) montre la formation de la bonne phase CdIO_3Cl .

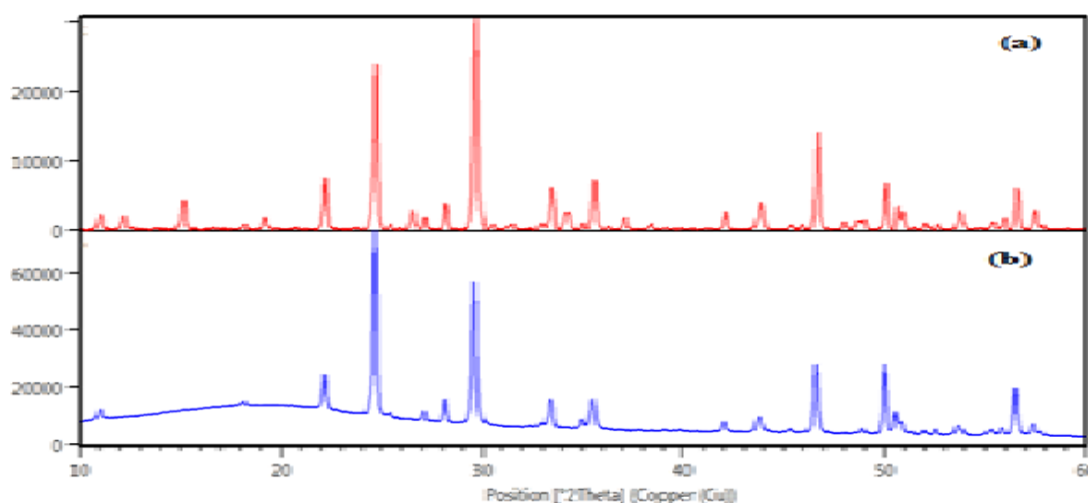


Figure II-4 : Spectre DRX de CdIO_3Cl [21]

a-Avant le lavage b-Après le lavage

3.2. Microscope électronique à balayage

Le cliché MEB de la figure (II-5-a) montre l'aspect cristallin du composé CdIO_3Cl obtenu par le procédé 1, le cristal a une morphologie d'aiguille.

La figure (II-5-b) montre la morphologie du mélange élaboré par le procédé 2, une poudre de $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ est collée à des baguettes de $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$.

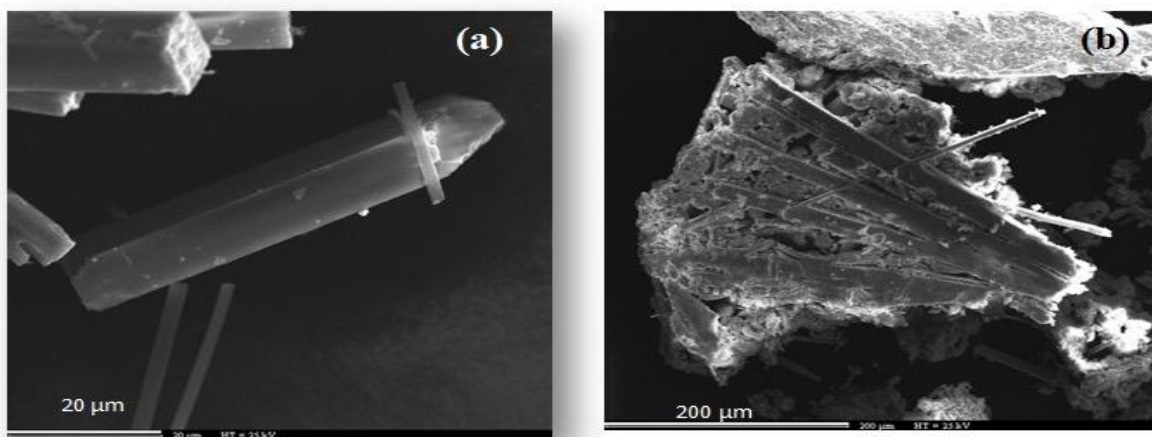


Figure II-5 – Morphologie des échantillons élaborés[21]

a- CdIO_3Cl b- $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ et $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$

L'analyse élémentaire EDS (figure II-6) et (figure II-7) a donné des compositions confirmant à la composition nominale, le (tableau II-6) présente les compositions des éléments chimiques par analyse EDS. Pour l'échantillon du procédé 2 l'analyse était sur une baguette.

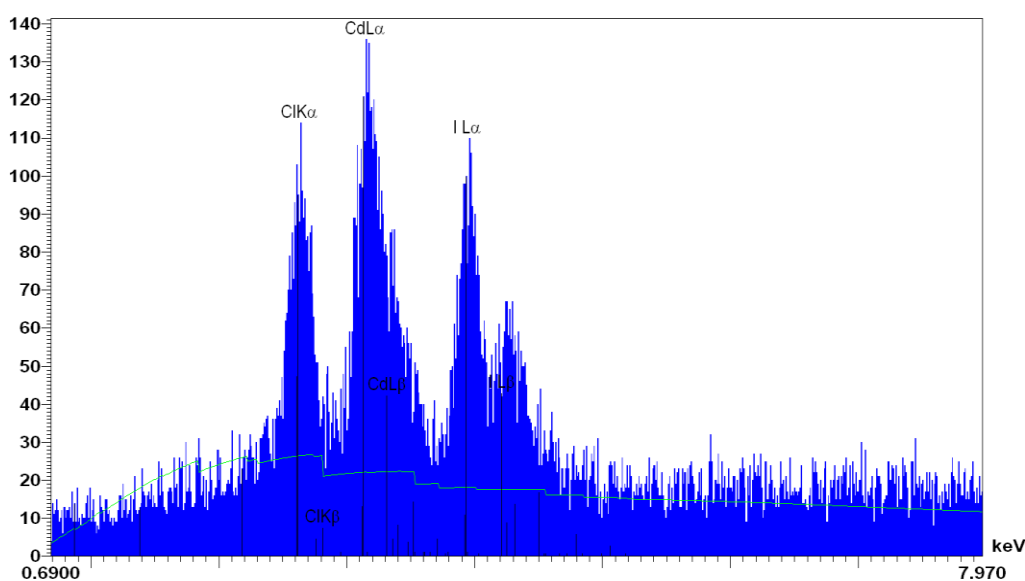


Figure II-6 : Analyse EDX de l'échantillon obtenu par le procédé 1[3]

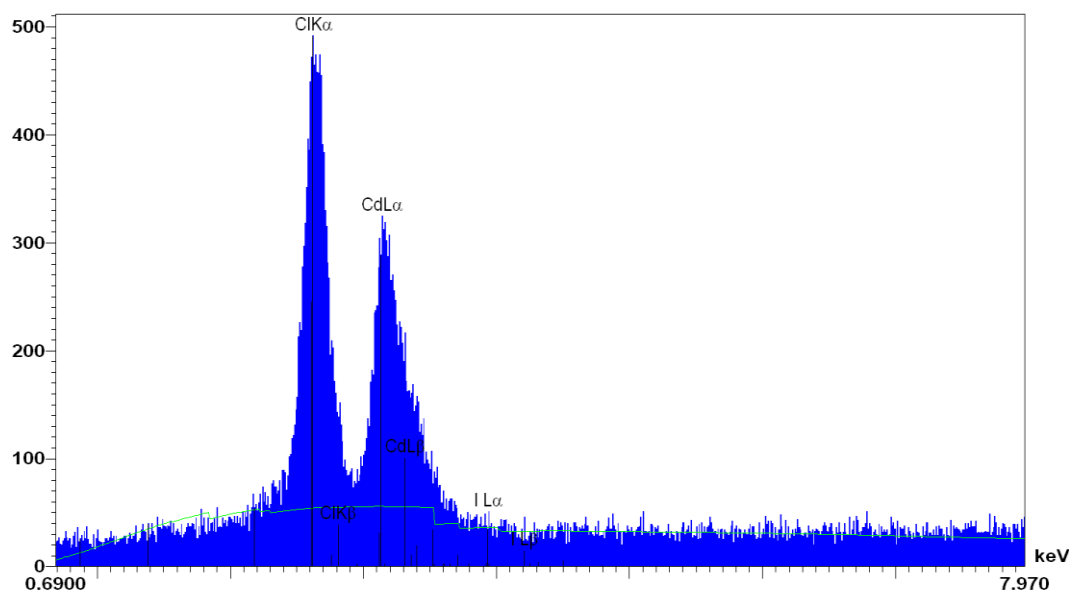


Figure II-7 : Analyse EDX de l'échantillon obtenu par le procédé 2[3]

Tableau II-6 : Composition donnée par les deux procédés[21]

Procédé 1			Procédé 2	
Elément	% 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 ₃ Cl		CdCl ₂	

3.3 Analyse thermique DSC

- Pour le procédé 1 :

le chloroiodate de cadmium a été analysé par DSC sur un appareil NETZSCH DSC 404S, 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. Lorsqu'on soumet le matériau à une montée et une descente en température (Figure II-8), on observe en chauffant (la courbe a) la présence d'un seul pic large endothermique à 150°C mais avec une énergie négligeable 26.24 j/g. [3]

Au delà 350°C, on remarque une descente de l'allure jusqu'à 450°C qui peut être due au début de la fusion car en refroidissant (la courbe b) on observe aucun pic.

L'analyse de la poudre à température ambiante après cette DSC, par DRX (Figure II-9) confirme que le composé CdClIO₃ a été re obtenu et il n'a subit aucun changement.

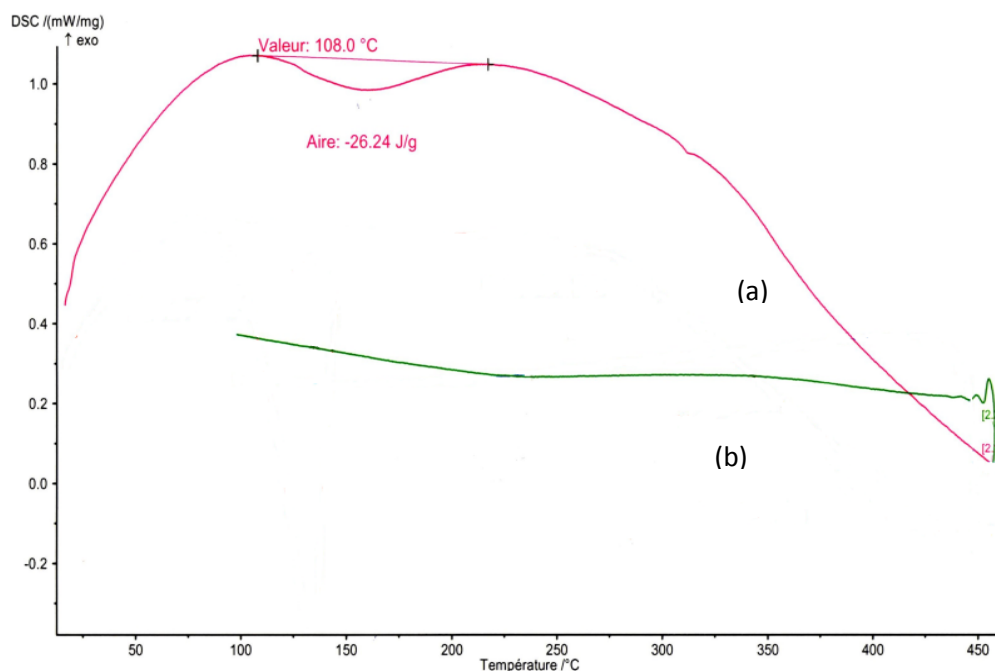


Figure II-8 : Courbe de DSC de CdIO₃Cl en montée (a) et descente (b) de température [3]

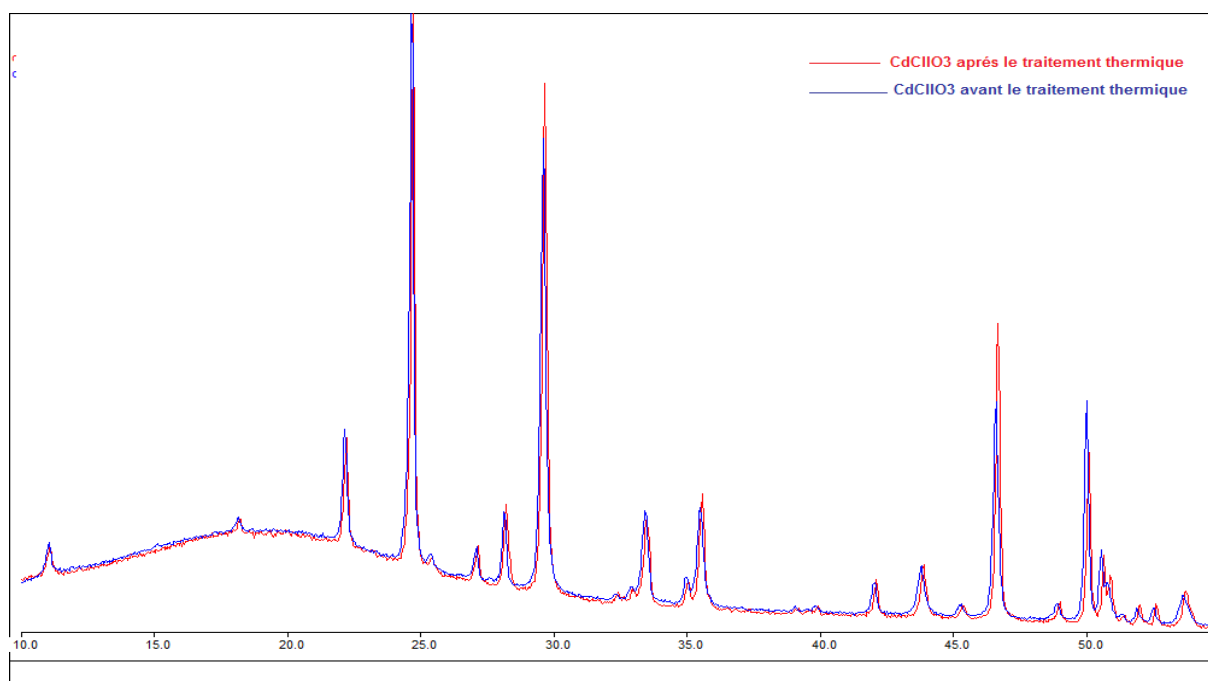


Figure II-9: Diffratogrammes de poudre du composé à la longueur d'onde du cuivre K α 1 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) (rouge) après le traitement thermique et (bleu) avant traitement thermique avec le programme Poudrix de CdIO₃Cl.[21]

- **Pour le procédé 2 :**

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 de substitution l'un des deux groupements iodate du composé γ -Cd(IO₃)₂ par un chlorure.

Lorsqu'ils ont soumis 19.45 mg du mélange élaboré par le procédé 2 à une montée et une descente en température (Figure II-10), ils ont observé en chauffant (la courbe a) la présence de deux pics endothermiques le premier à 77°C due à l'évaporation de l'eau de surface et le deuxième à 359°C le début de formation du composé CdIO₃Cl.

En refroidissant (la courbe b) on observe aucun pic se qui confirme que le composé CdIO₃Cl a été obtenu et il n'a subi aucun changement.

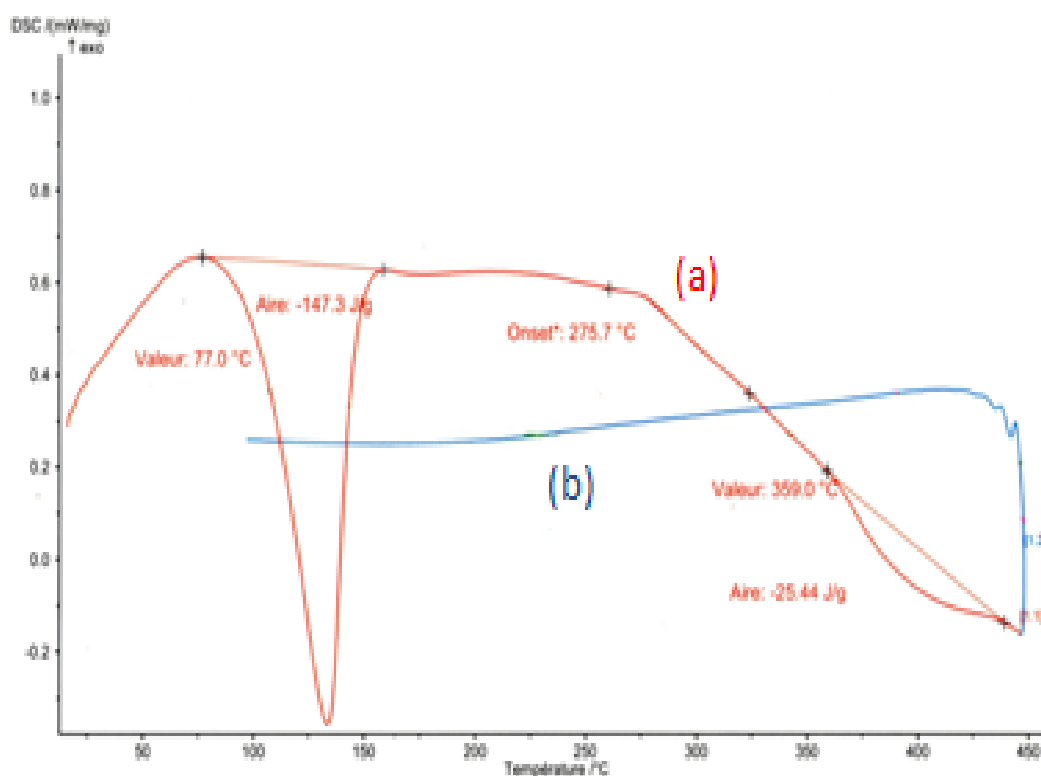


Figure II-10 : Courbe DSC du mélange élaboré par le procédé 2[21]

Aspect structural

Les quatre groupements IO₃(I), IO₃(II), IO₃(III) et IO₃(IV) sont liés de façon monodentée vis-à-vis l'atome de cadmium par l'intermédiaire des atomes d'oxygène (figure II-11- a).

Les six atomes Cl(a), Cl(b), O1(II), O1(IV), O2(II), et O2(III) coordonnés à l'atome de cadmium Cd_(a) décrivent six sommets d'un octaèdre peu déformé dont la distance Cd-O1 est 2,316(4) Å et la distance Cd-O2 2,307(6) Å, les distances Cd-Cl_a et, Cd-Cl_b sont respectivement 2,558(0) Å,

2.559(0)Å , les angles O-Cd-O entre 86.04(1)° et 176,03(1)° et l'angle Cl-Cd-O entre 79.98(0)° et 170.31(0)°.

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle (figure II-11-b) dans laquelle les cadmiums sont connectés aux travers des iodates et des chlorures.

L'étude structurale révèle une organisation bidimensionnelle en feuillets qui s'étendent parallèlement au plan (100).

Les atomes de cadmium situés dans un même plan mènent aux distances intermétalliques Cd...Cd 7.198(0) Å. Les feuillets s'empilent selon la direction [100] et se connectent les uns par rapport aux autres une fois par l'intermédiaire d'interactions (charpente) Cd...O1-I (Cd-O1 = 2.316(0) Å mène à une distance inter-feuillets Cd-I égale à 3.677(0) Å et une autre fois par l'intermédiaire d'interactions Cl...Cl = 4.547 Å mène à une distance inter-feuillets Cd-I égale à 5.142(0) Å (Figure I-16-b).

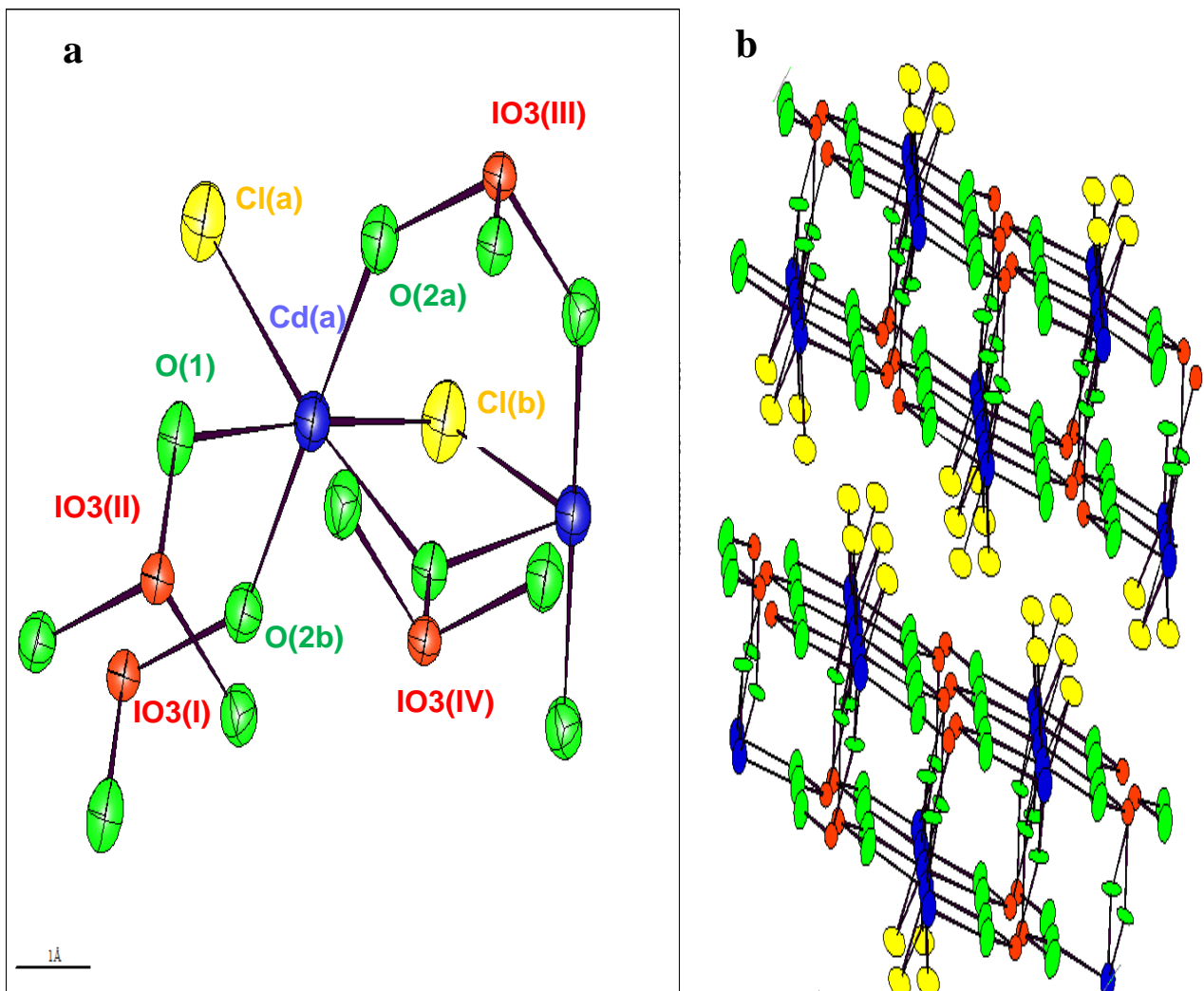


Figure II-11-a-Environnement du cadmium

b-Enchaînement des polyèdres de coordination dans la structure de *CdIO₃Cl*[3]

III. Partie expérimentale :

III.1 Les Techniques utilisés :

Dans cette partie nous présentons les méthodes de caractérisation utilisées pour l'identification des différents composés synthétisés pendant ce travail ainsi que les différents produits chimiques utilisés.

III.2 .1 Étude par infrarouge IR:

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre **Jasco FT/IR-4200** dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$ cet appareil est disponible au Laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) à l'université de Laghouat Amar Telidji (figure III-1).



Figure III- 1: Spectromètre Jasco FT/IR-4200.

Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain). Les bandes d'absorption observées sur les spectres obtenus ne peuvent pas être interprétées après 650 cm^{-1} (14.4 mm) du fait de la technique utilisée (ATR). Les bandes d'absorption présentes autour de 750 cm^{-1} sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^- . Ils existent quatre modes principaux de vibration pour l'anion iodate qui sont actives en infrarouge et en Raman :

- (a) ν_1 : élongation symétrique O-IO₂ à $630-780\text{ cm}^{-1}$ ($12.8-15.9\text{ mm}$)
- (b) ν_2 : déformation symétrique -O.IO₂ à $350-400\text{ cm}^{-1}$ ($25-28.6\text{ mm}$)
- (c) ν_3 : élongation antisymétrique à $730-820\text{ cm}^{-1}$ ($12.2-13.7\text{ mm}$)
- (d) ν_4 : déformation asymétrique à 330 cm^{-1} (30.3 mm)

Dans les composés iodates, les bandes d'absorption dominantes se trouvent entre 700 cm^{-1} et 800 cm^{-1} , les modes de vibration correspondants sont : ν_1 , $2\nu_2$, ν_3 , $2\nu_4$ et $\nu_2 + \nu_4$. Des travaux ont montré que le mode ν_3 pouvait se fragmenter en deux sous modes ν_{3a} et ν_{3b} .

Les bandes de vibration de liaison M-O dans les structures iodates se situent généralement entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1} . Les absorptions IR les plus fortes sont souvent dues à des groupes très polaires tels que C=O, N-O, O-H. Un composé est considéré comme transparent.

Lorsque la transmittance est supérieure à 50%. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de F.T.I.R (Infrarouge à transformé Fourier). Le principe consiste à mettre l'échantillon à analyser en contact avec un cristal de diamant. Il est donc directement placé à la

surface du cristal, aucun additif n'est nécessaire, c'est une méthode directe. Cette technique permet donc d'observer exclusivement les différentes bandes d'absorption des produits étudiés, il n'y a pas d'ambiguïté possible. Il n'est donc plus nécessaire de réaliser des pastilles de KBr contenant le composé à analyser, s'affranchissant ainsi des problèmes liés à l'hygroscopicité du KBr. Avant d'enregistrer le spectre infrarouge de l'échantillon, il faut purger l'appareil par circulation de dioxyde d'azote de manière à éliminer les gaz atmosphériques. Ensuite, il convient de faire un enregistrement à blanc (détection d'eau et autres gaz résiduels comme CO₂) qui va être soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon. Dans nos analyses nous n'avons pas purgé l'appareil [22].

1- Préparation des échantillons pour analyse :

Un mélange de poudre bien broyé (Echantillon – KBr) (1/3) a été réalisé à l'aide d'un mortier en Agathe (Figure III-2-1), puis placé dans une pastilleuse (Figure III-2-2) et mené à une pression 60 bars pendant 2 min (Figure III-2-3).

La pastille en suite placée dans un support (Figure III-2-4) adapté au spectromètre et le spectre est enregistré en suivant les instructions sur l'appareil.

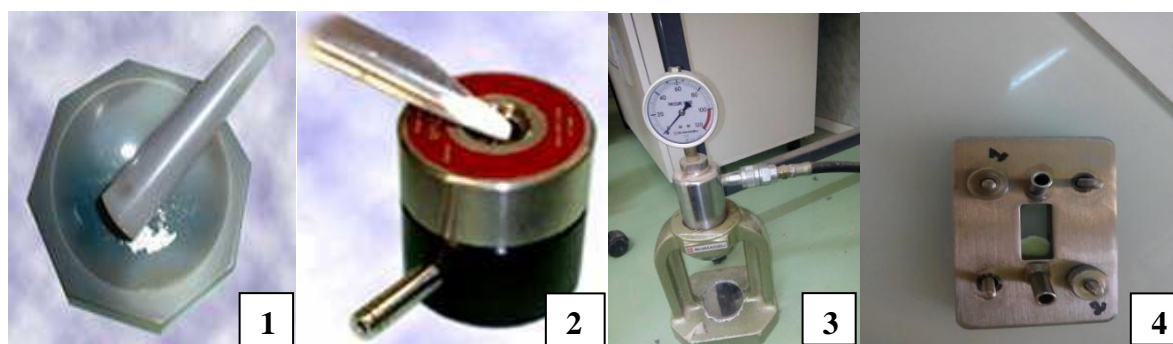


Figure III- 2 : Préparation des échantillons 1-Mortier. 3-Control de pression. 2-Pastilleuse. 4-Support.

La qualité de la pastille détermine la qualité du spectre. Voici un exemple d'un spectre IR d'un composé solide en pastille de KBr de mauvaise et de bonne qualité (Figure III-3-a et III-3-b) successivement [1].

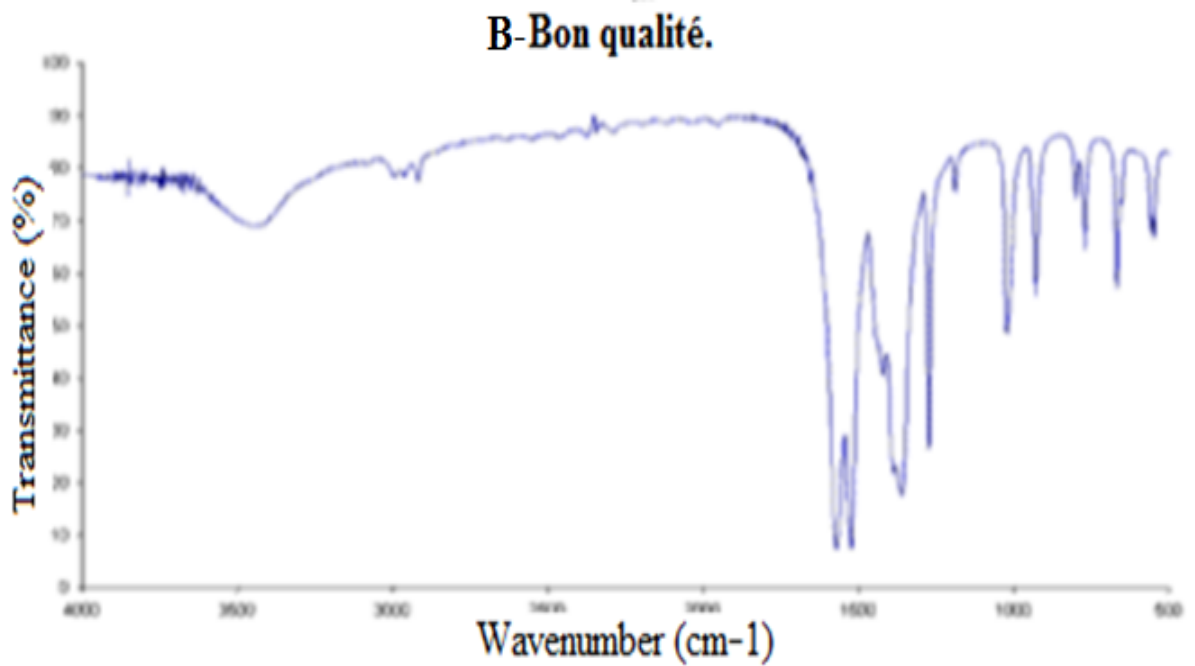
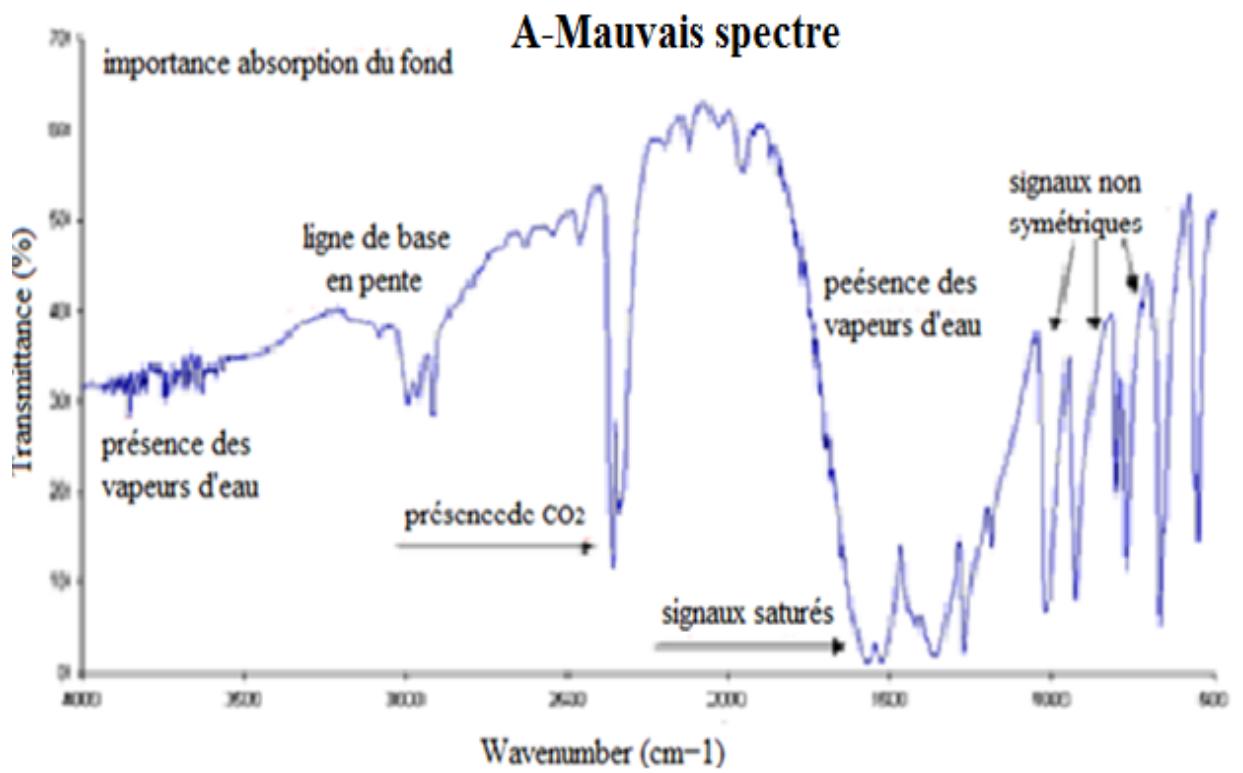


Figure III- 3: Spectre infrarouge
A-Mauvais qualité. B- Bon qualité.

III.2.2 Etude par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. Cette technique a été largement utilisée pour l'identification des produits.

1. Description de L'appareil

Diffractionmètre Philips -x pert pro ;Base de donné 1999 ;Mode : $\theta/2\theta$ Longueurs d'onde de cuivre $\lambda=1.54$; Ordinateur installé Windows 98. Cet appareil est disponible au Laboratoire d'analyse par diffraction des RX de l'université de Laghouat.



Figure III- 4: Appareil de diffraction des rayons X Philips

2-Préparation de l'échantillon :

La poudre a été bien broyée afin (Figure III- 5) de la mettre dans le porte échantillon et la surface est corrigée à l'aide d'une lame pour favoriser la statistique de répartition.

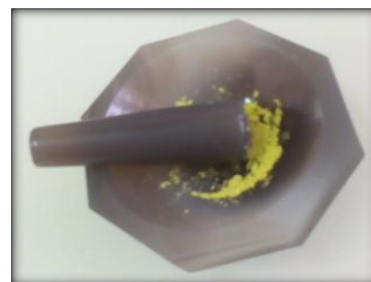


Figure III- 5 : Mortier

3-Le porte-échantillon:

Le porte-échantillon peut être circulaire (Figure III- 6). L'empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être circulaire, avec des dimensions variables de 1 à 2 cm. La profondeur de l'empreinte (quelques dixièmes de mm) est choisie pour assurer une absorption quasi complète d'un faisceau RX perpendiculaire à la surface [23].

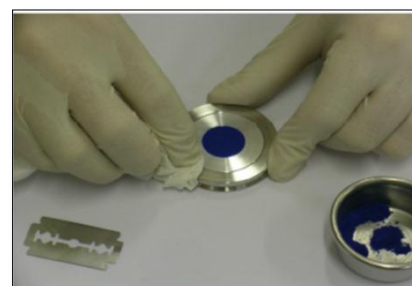


Figure III- 6 : Porte-échantillon

La préparation de la surface a une très grande importance expérimentale:

- Assurer le niveau "0" du goniomètre. (Condition dans l'appareil).
- Eviter de créer une "rugosité de surface".

Et des "orientations préférentielles" qui modifient les valeurs relatives des intensités diffractées [23].

III.3 Traitement thermique

1- Four tubulaire :

Un four tubulaire de type Nabertherm, qui monte à 1300°C (Figure III-7-a, Figure III-7-b) ont été utilisés pour le traitement thermique des produits obtenus, disponibles au Laboratoire physicochimie des matériaux LPCM-Université de Laghouat. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de température variant entre 240°C et 450°C sous air.

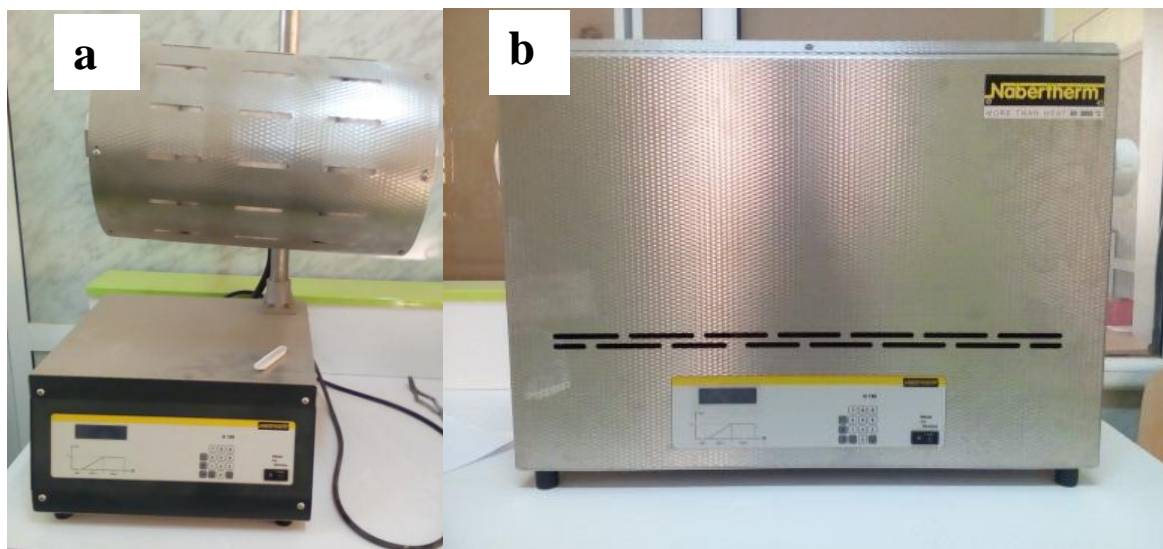


Figure III- 7 : Four tubulaire

III.4 Les produits utilisés :

Les différents produits synthétisés sont obtenus à partir de chlorure de cuivre di hydraté (Sigma Aldrich 97%), le chlorure de nickel hexa hydraté (Sigma Aldrich 79%), iodate de potassium KIO_3 (Sigma Aldrich 99.5%), et l'acide iodique HIO_3 (Sigma Aldrich 99%), nitrate de nickel hexahydraté (Sigma Aldrich), et iodate de sodium $NaIO_3$ (Fluka 98.0%).

IV - Résultats et Discussions

Nous avons suivie l'organigramme suivant pour les différentes manipulations réalisées (Figure IV-1)

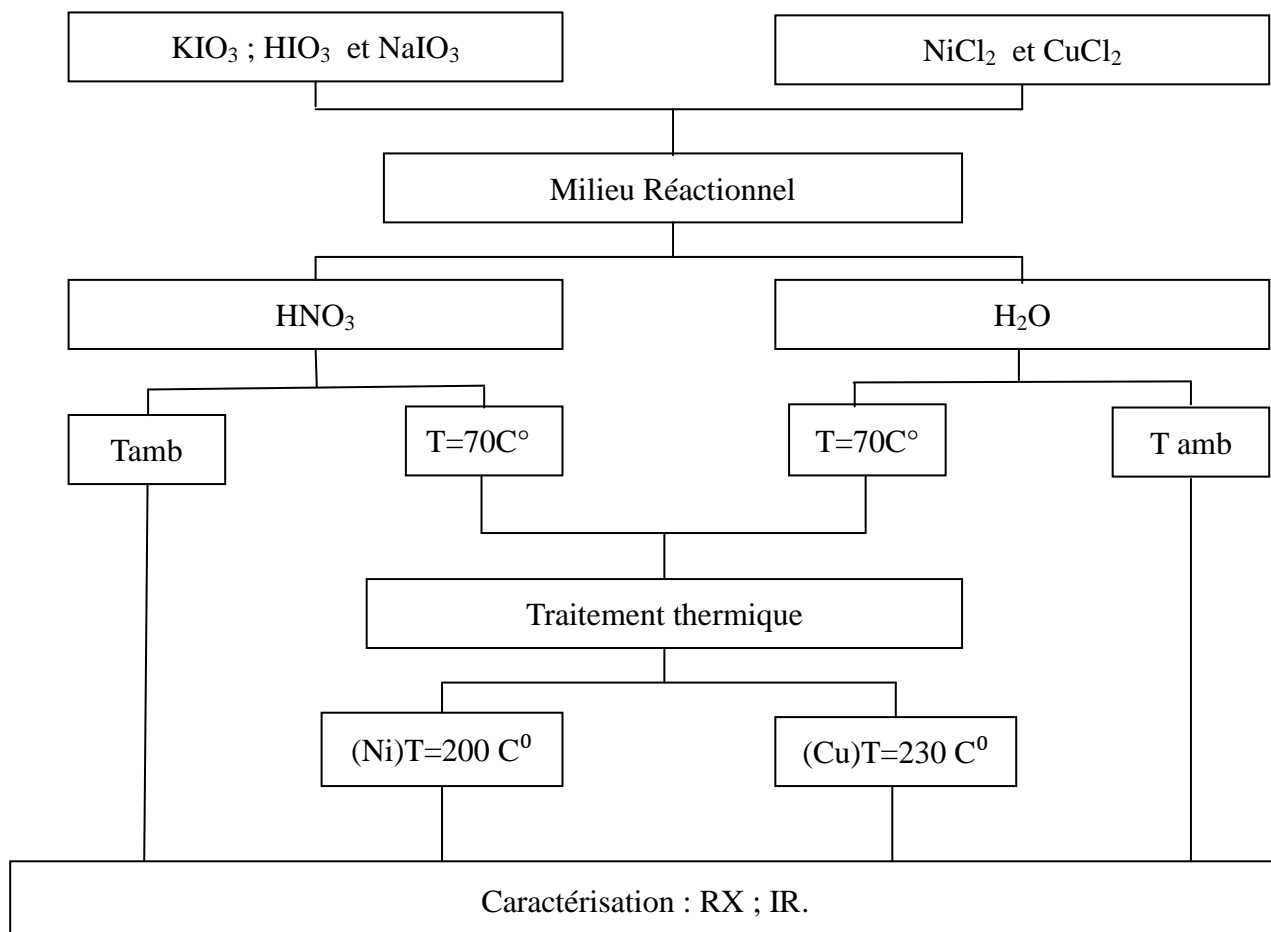


Figure IV- 1 :LeProtocol expérimental

IV.1 -Etude du Système KIO3 :

1- Mode opératoire :

On mélange une source de chlorure métallique XCl_2 ($X=Ni^{2+}, Cu^{2+}$) avec une source d'iodate de potassium KIO_3 , dont la fraction molaire (1 ; 2) dans deux milieux différents une fois dans le l'eau distillée, et une deuxièmefois en milieu acide nitrique (7N), pour deux températures l'ambianteet $70^\circ C$. Le tableau IV-1 résume les différentes conditions opératoires et les différents résultats.

Tableau IV -1: Les conditions opératoires et les différentes observations.

10 ml HNO ₃		20 ml H ₂ O		
<i>T amb</i>	D-NiCl₂ 6H₂O +KIO ₃ (0.237g) (0.42g)	 20 jours	H-CuCl₂ 2H₂O +KIO₃ (0.170g) (0.42g)	 15 jours (brillant)
<i>T amb</i>	B-NiCl₂ 6H₂O +KIO ₃ (0.237g) (0.42g)	 18 jour	F-CuCl₂ 2H₂O +KIO₃ (0.170g) (0.42g)	 24 heures

2- Caractérisation Par diffraction des RX sur poudre :

Pour identifier les différents phases nous avons réalisé des spectres de diffraction de Rx sur poudre sur un diffractomètre de type Philips X'Pert pro la gamme choisie est de ($2\theta = 15-60^\circ$) (15min). Nous avons fait une sélection aléatoire selon - La morphologie et seulement sur les échantillons traités thermiquement.

2-1 Produit de la réaction A (Traité à 200°C pendant 2h)

Le spectre de diffraction de Rx (Figure IV-2) montre un mélange de phase, l'identification sur la banque des données (Highscore Plus) montre qu'il s'agit de l'iodate de nickel anhydre $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ son numéro JCPDS 028-0702 et son ICDD 00-028-07-01 et il s'agit aussi d'une autre phase inconnue.

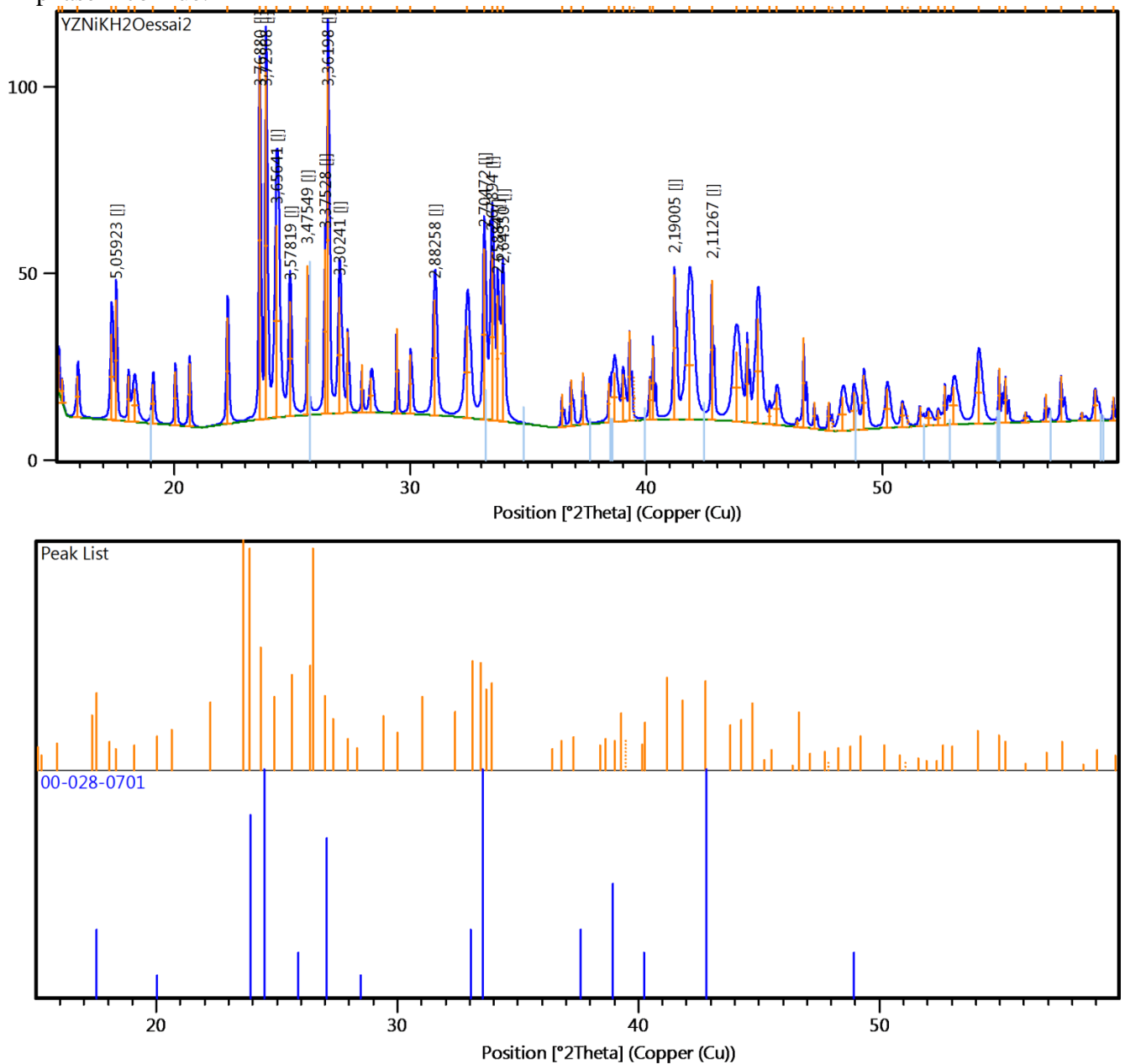


Figure IV- 2 : Diffractogramme de poudre pour le produit A traité thermiquement.

2-2 Produit de la réaction E (Traité à 230°C pendant 2h)

Le spectre de diffraction de Rx(Figure IV-3) montre un mélange de phase, l'identification sur la banque des données (Highscore PlusCOD 2013) montre qu'il s'agit de l'iodate de cuivre anhydre $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ denuméro JCPDS 27-0162 et son ICDD 01-070-1844 et une deuxième phase de chlorure de potassium (JCPDS 01-0790) et une troisième phase minoritaire inconnu.

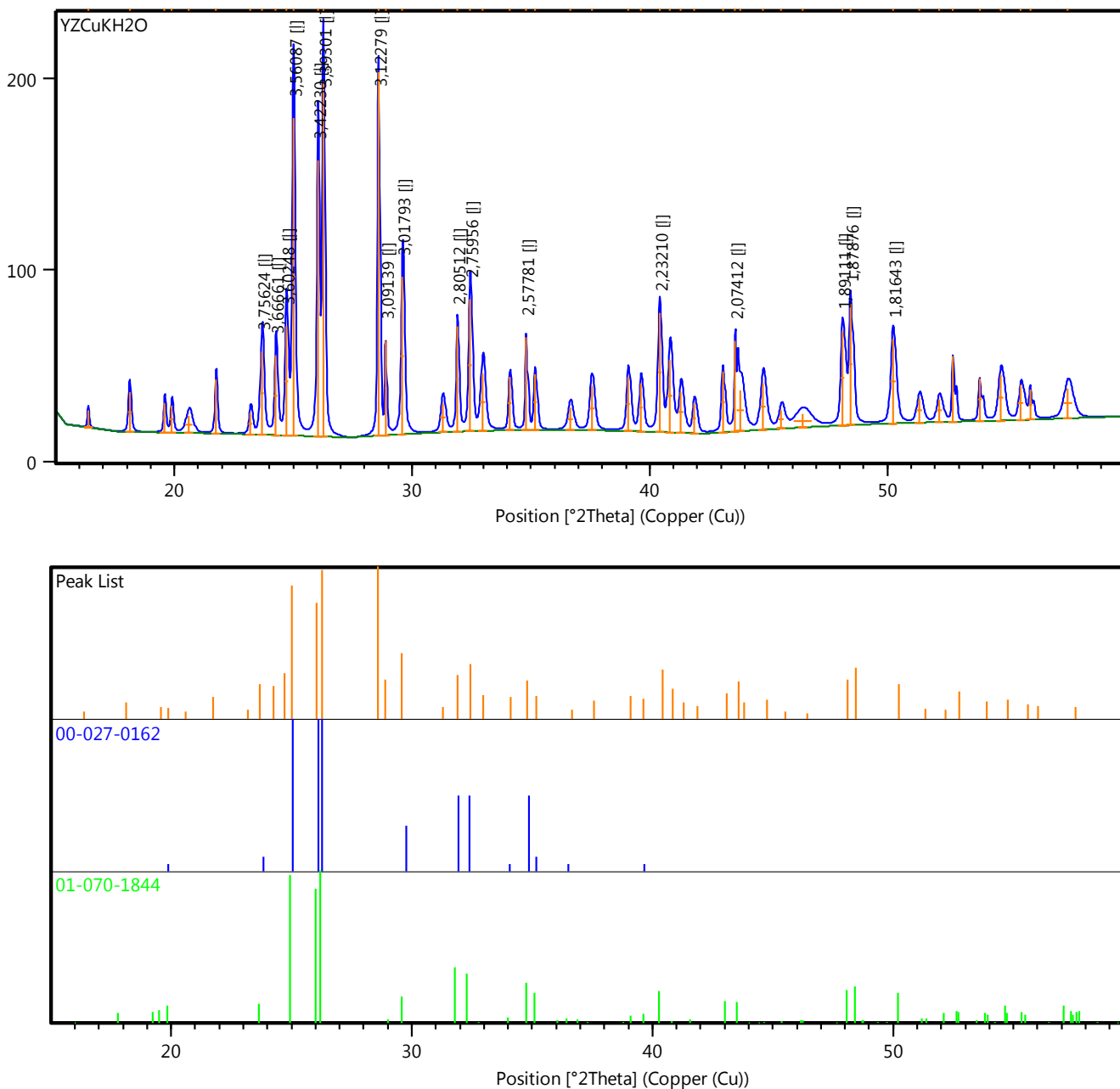


Figure IV- 3 : Diffractogramme de poudre pour le produit E traité thermiquement

2-3 Produit de la réaction G (Traité à 230°C pendant 2h)

Le spectre de diffraction de Rx (Figure IV- 4) montre une phase bien cristallisée de l'iodate de cuivre anhydre $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ de numéro JCPDS 27-0162.

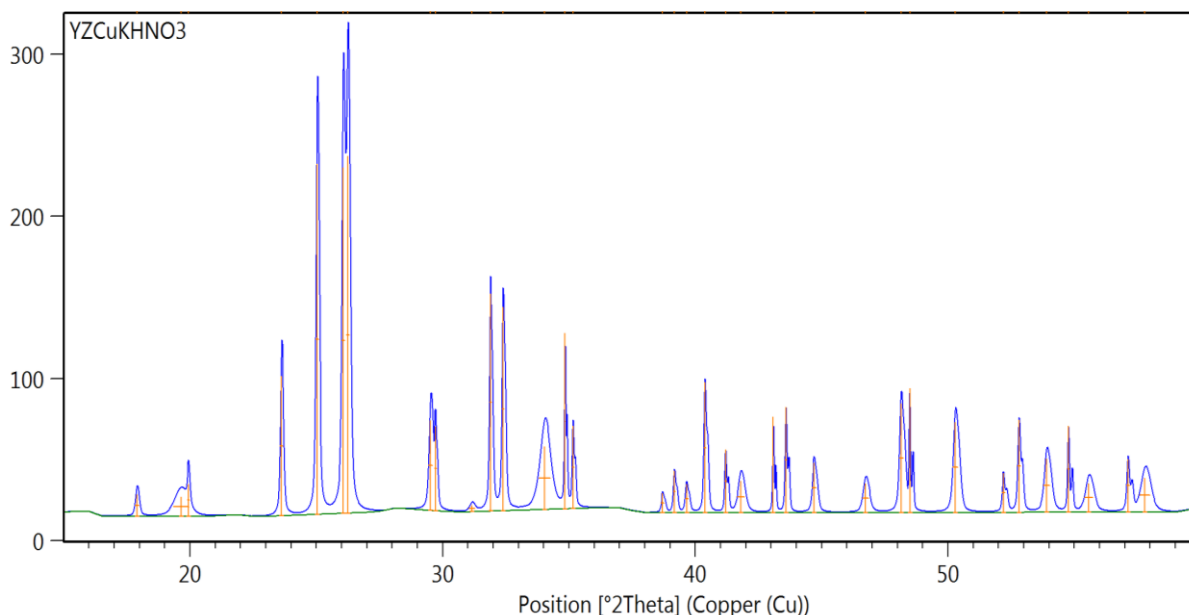


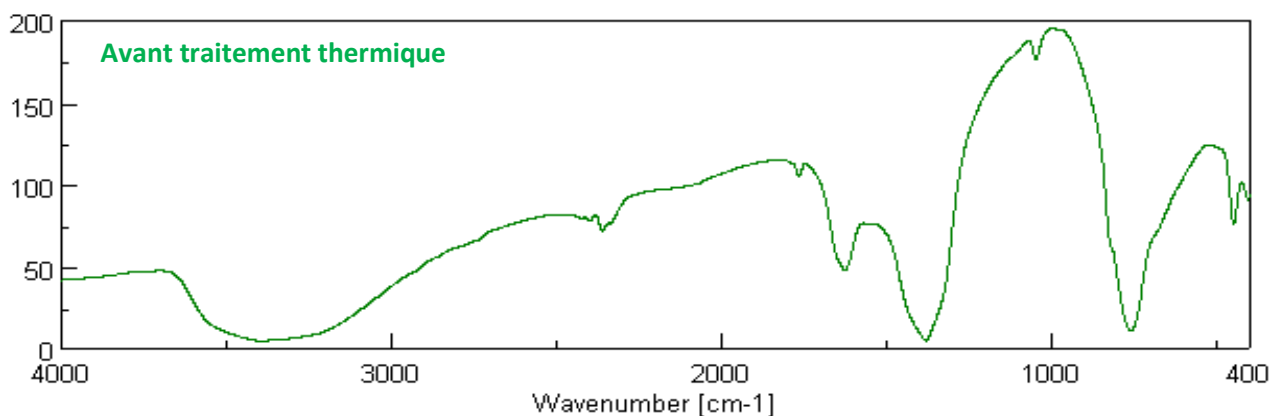
Figure IV- 4 : Diffractogramme de poudre pour le produit G traité thermiquement

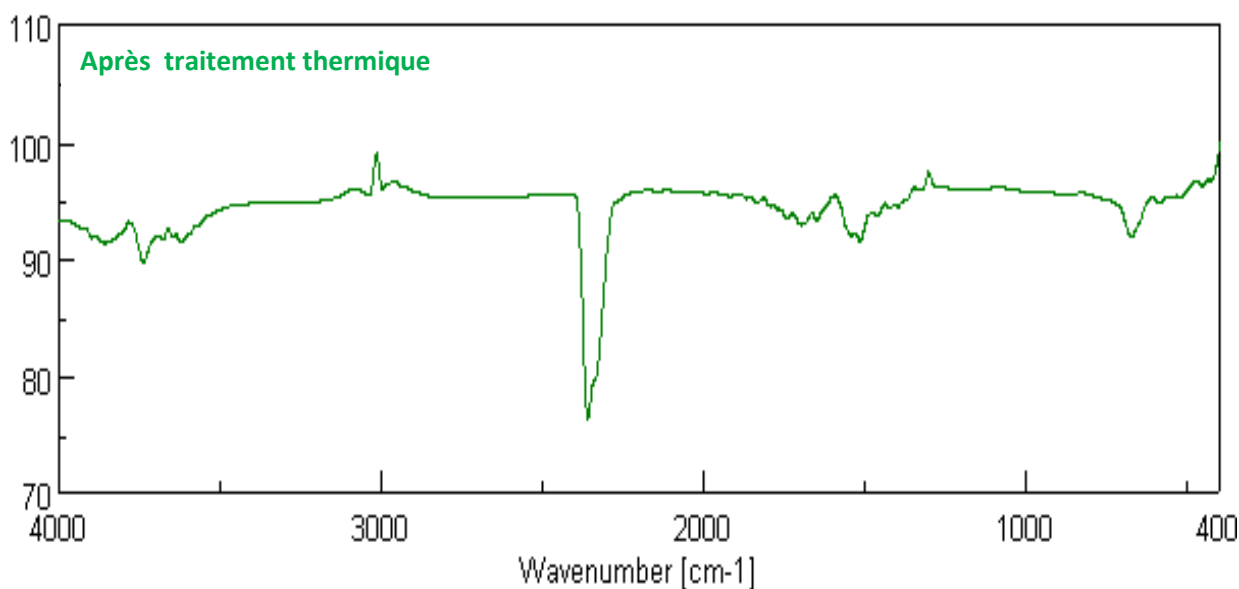
3- Caractérisation par infrarouge IR :

Dans le but de vérifier le domaine de transparence ainsi que vérifier l'existence du groupement iodate nous avons réalisé une analyse par infra-rouge pour les différents composés synthétisés.

3-1 Analyse des Produits de la manipulation A (Avant et après le traitement thermique)

L'analyse pour le spectre avant le traitement thermique montre l'existence de la liaison I-O ($400-700 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que la liaison O-H peut être due à l'humidité. L'analyse spectrale après le traitement thermique montre l'absence de la liaison O-H et une faible absorbance pour la liaison I-O (Figure IV-5).

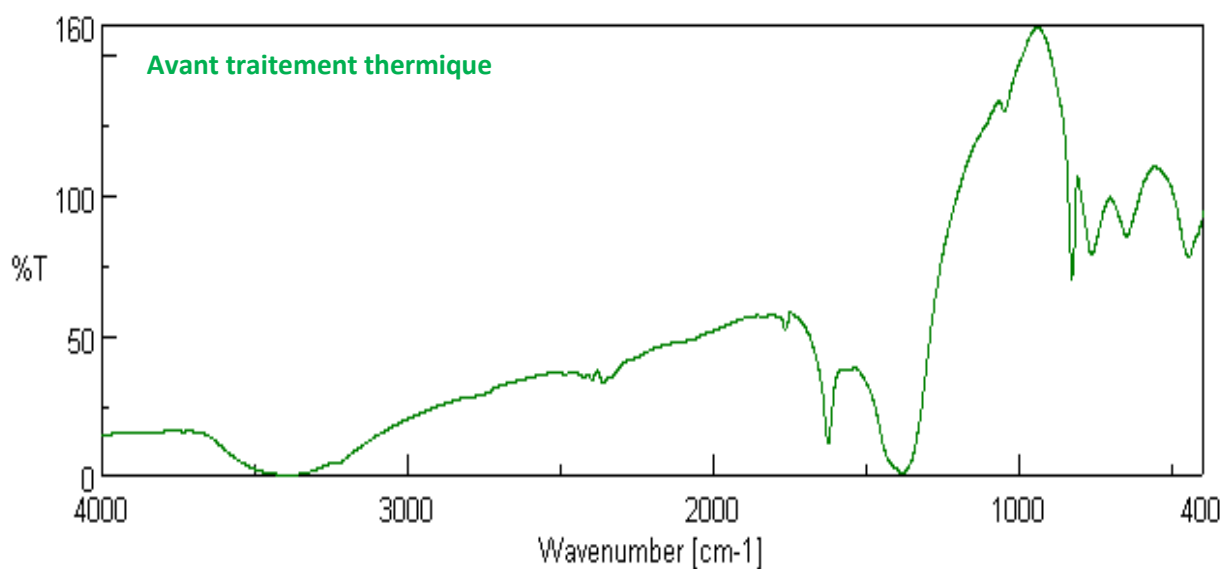




FigureIV-5 : Spectre IR pour le produit de la réaction A (Avant et après le traitement thermique)

3-2 Analyse des Produits de la manipulation C (Avant et après le traitement thermique)

L'analyse spectrale pour les deux échantillons avant et après traitement thermique (Figure IV-6) montrent l'absorbance entre (400-800 cm^{-1}) due à liaison I-O du groupement iodate et (1350-1560 cm^{-1}) due à la liaison N-O, et (1620-1650 cm^{-1}) due à la liaison N-H ainsi que l'existence la liaison O-H (3300-3600 cm^{-1}).



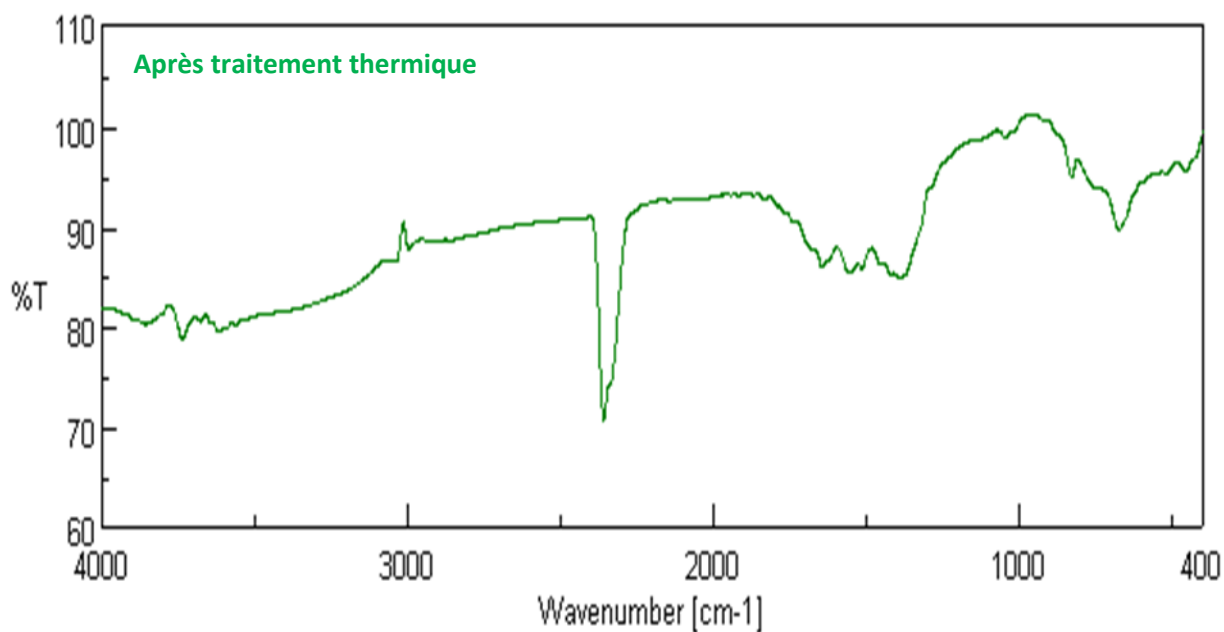


Figure IV- 6: Spectre IR pour le produit de la réaction C (Avant et après le traitement thermique)

3-3 Analyse des Produits de la manipulation E (Après le traitement thermique)

L'analyse spectrale (Figure IV-7) montre l'existence de la liaison I-O résultat confirmé par la diffraction des Rx.

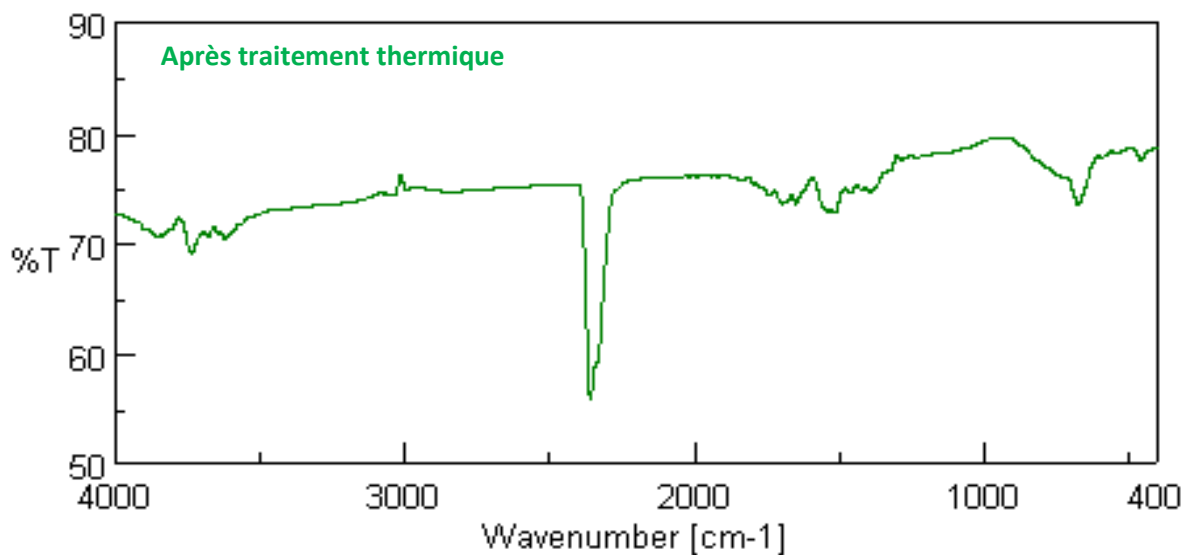


Figure IV- 7 : Spectre IR pour le produit de la réaction E (Après le traitement thermique).

3-4 Analyse des Produits de la manipulation G (Après le traitement thermique)

L'analyse par diffraction des Rx montre que ce composé est pur c'est un iodate de cuivre anhydre donc l'existence de l'absorbance dans la gamme 400-800 cm^{-1} est explicable mais l'existence de l'absorbance dans la gamme 1350-1560 cm^{-1} est inexplicable car elle montre l'existence de la liaison N-O peut être aussi O-H (Figure IV-8).

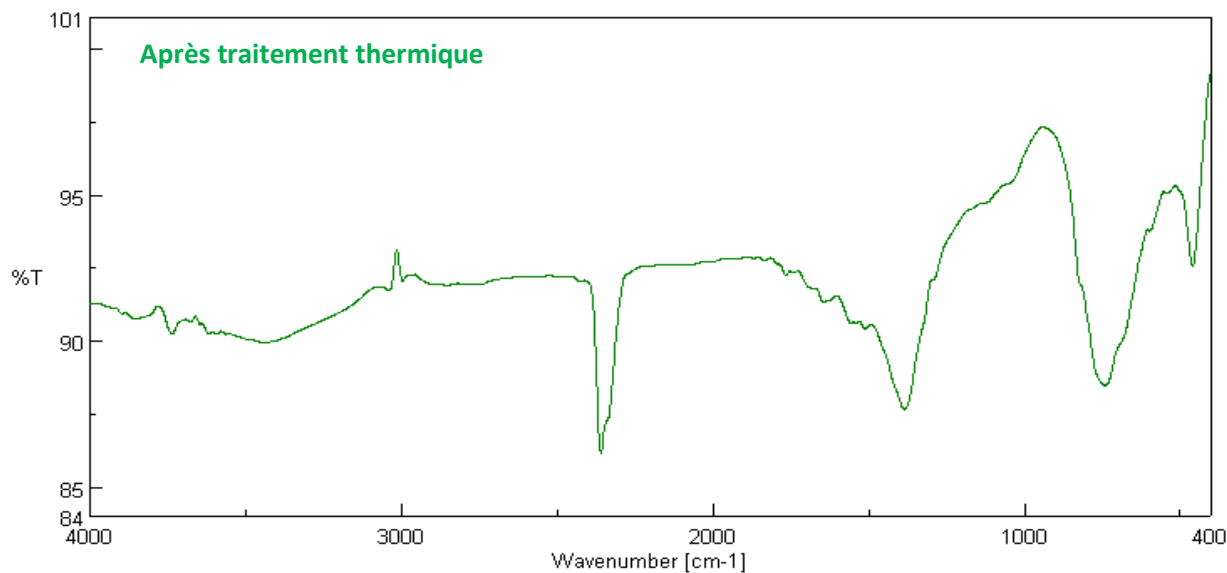


Figure IV- 8:Spectre IR pour le produit de la réaction G (Après le traitement thermique).

IV.2 -Etude du Système NaIO_3 :

1- Mode opératoire :

Nous avons suivie le même mode opératoire précédant mais cette fois en change pour une source d'iodate de sodium. Le tableau IV-2 résume les différentes conditions de manipulations et les observations obtenues.

Tableau IV- 2: les conditions opératoires et les différentes observations.

10 ml HNO ₃		20 ml H ₂ O			
<i>T amb</i>	<i>T = 70 C^o</i>	<i>T amb</i>	<i>T = 70 C^o</i>	Reaction de sys Ni	Reaction de sys Cu
L-NiCl₂ 6H₂O +NaIO₃ (0.237g) (0.39g)	K-NiCl₂ 6H₂O +NaIO₃ (0.237g) (0.39g)	J-NiCl₂ 6H₂O +NaIO₃ (0.237g) (0.39g)	I-NiCl₂ 6H₂O +NaIO₃ (0.237g) (0.39g)	Observation (t:jour) 3 jours 	Observation (t:jour) 3 jours 
P-CuCl₂ 2H₂O +NaIO₃ (0.170g) (0.39g)	O-CuCl₂ 2H₂O +NaIO₃ (0.170g) (0.39g)	N-CuCl₂ 2H₂O +NaIO₃ (0.170g) (0.39g)	M-CuCl₂ 2H₂O +NaIO₃ (0.170g) (0.39g)	Observation (t:jour) 3 jours 	Observation (t:jour) 3 jours 

2- Caractérisation Par diffraction des RX sur poudre:

Pour identifier les différents phases pour cette nouvelle série de manipulations nous avons réalisé des spectres de diffraction de Rx sur poudre toujours la gamme choisie est de ($2\theta = 15-60^\circ$) (15min). Même chose, nous avons fait une sélection aléatoire sur seulement les échantillons traités thermiquement.

2-1 Analyse des produits de la réaction I (Traité à 200°C pendant 2h)

Le diffractogramme(FigureIV-9) montre qu'il s'agit d'un mélange de phase bien cristallisé, nous avons pu identifier que l'iodate de Nickel (JCPDS 28-0702)(ICDD 00-51-0492).

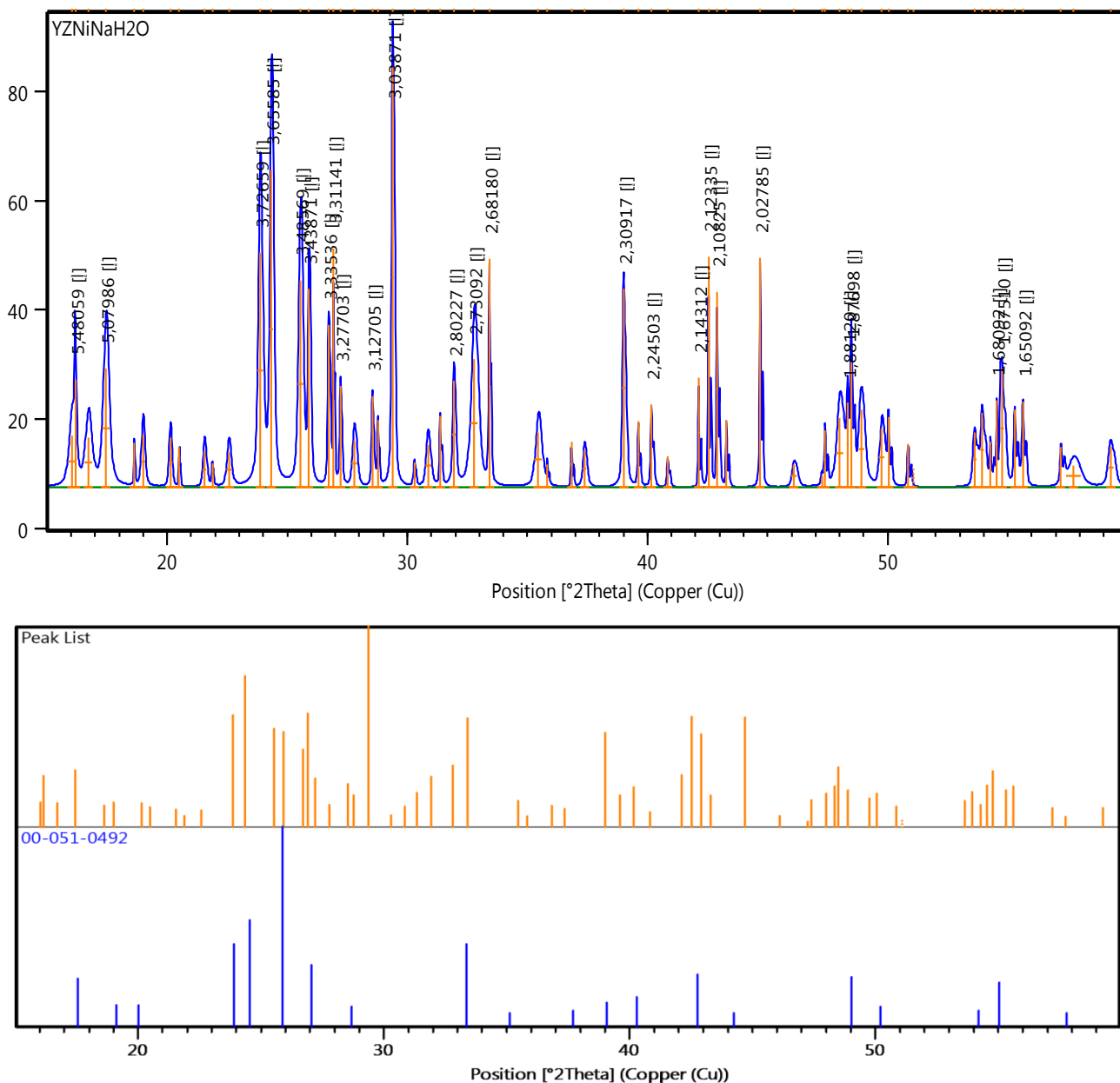


Figure IV- 9: Diffractogramme de poudre I traité thermiquement

2-2 Analyse du Produit de la réaction M (Traité à 230°C pendant 2h)

Le diffractogramme de poudre (Figure IV-10) montre qu'il s'agit d'une phase bien cristallisée de l'iodate de cuivre, son numéro est JCPDS 70-1844, cette dernière est mélangé avec une impureté où leur pics principaux sont dans l'intervalle de 2θ (20° - 23°).

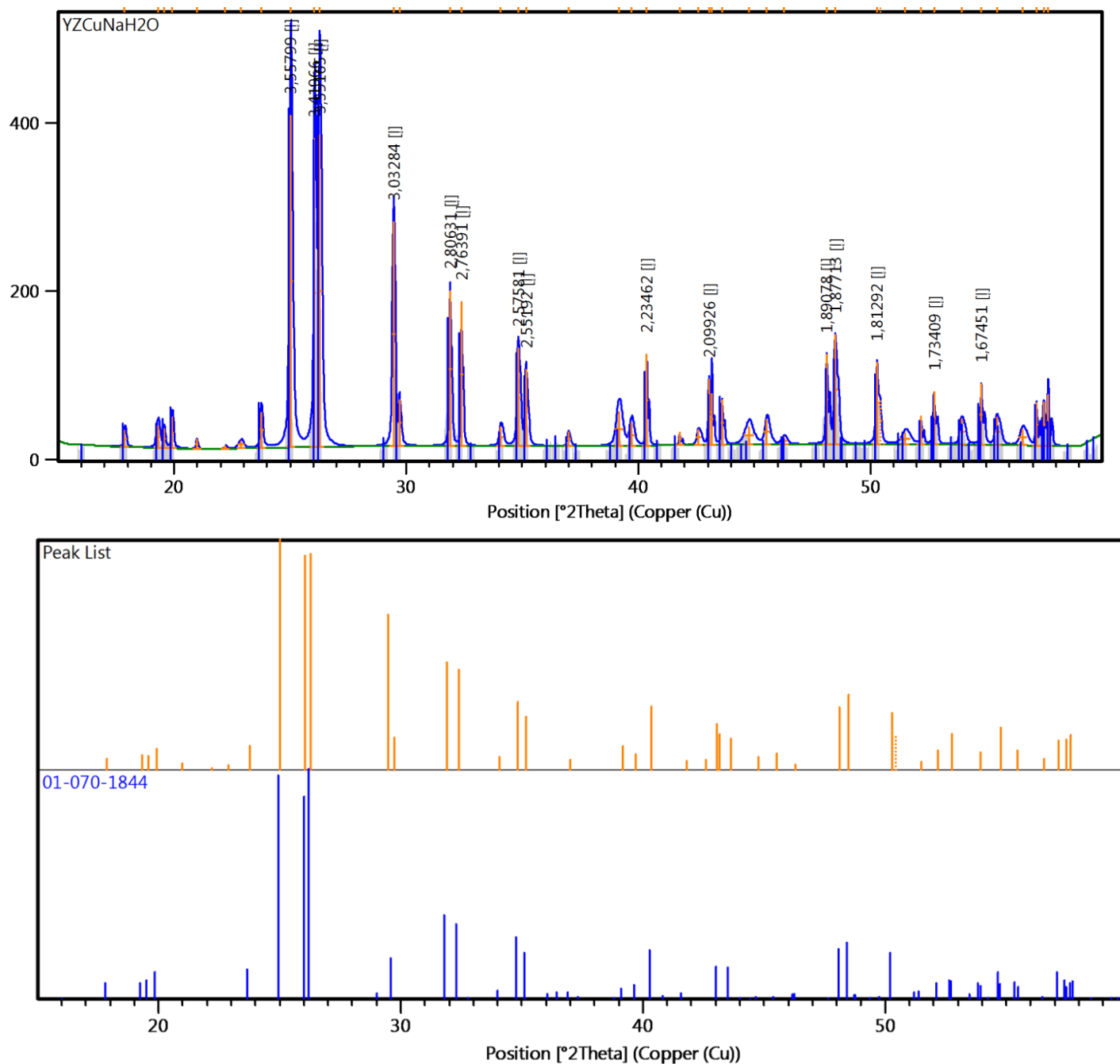


Figure IV- 10: Diffractogramme de poudre pour le produit M traité thermiquement.

2-3 Analyse du produit de la réaction O (Traité à 230°C pendant 2h)

Le diffractogramme de Rx (Figure IV-11) montre la formation d'une phase majoritaire bien cristallisée non identifiée et une autre minoritaire de l'iodate de cuivre $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ (JCPDS 27-0162).

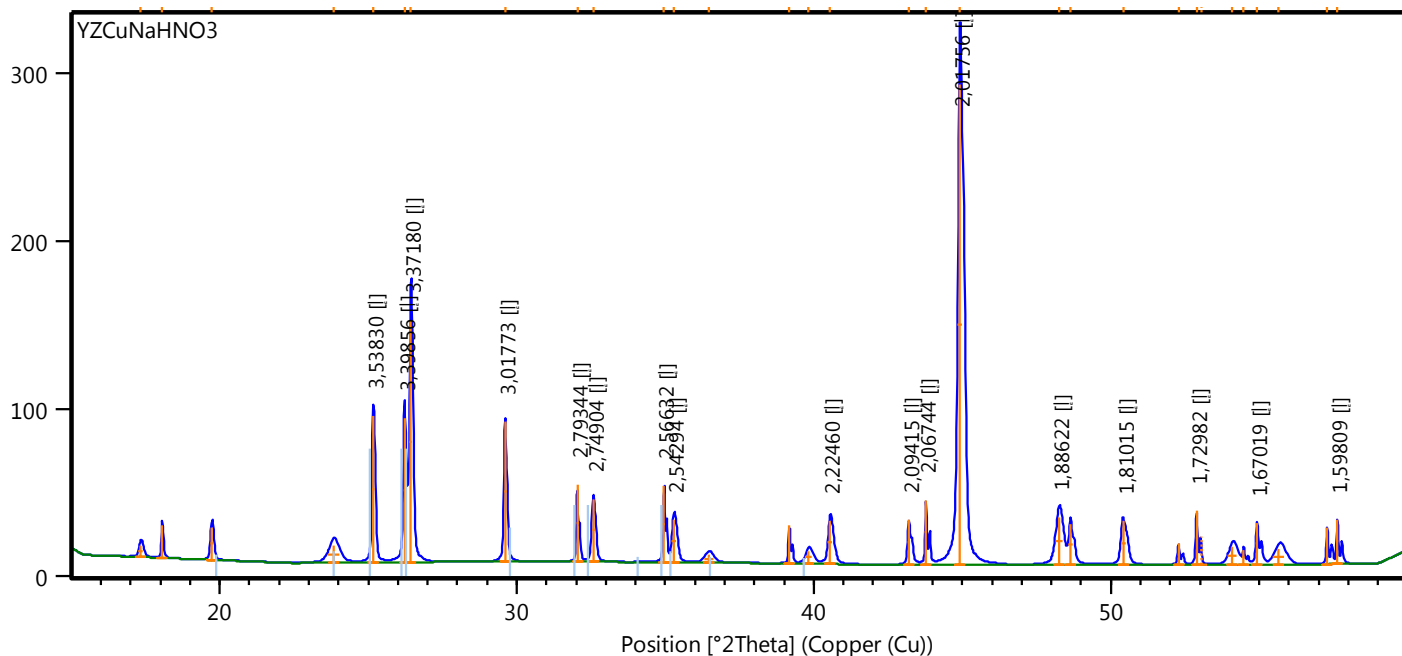


Figure IV- 11: Diffractogramme de poudre O traité thermiquement.

3- Caractérisation par infrarouge IR :

3-1 Analyse du produit de la manipulation I (Avant et après le traitement thermique) :

L'analyse spectrale pour l'échantillon I avant traitement thermique (Figure IV-12) montre l'absorbance entre $(400-800 \text{ cm}^{-1})$ due à liaison I-O du groupement iodate et $(1350-1560 \text{ cm}^{-1})$ et $(3300-3600 \text{ cm}^{-1})$ due à la liaison O-H.

Et pour l'échantillon après le traitement thermique la diffraction a montré qu'il s'agit d'un mélange de phase l'une d'elle est l'iodate du nickel, ce résultat est confirmé par IR

(FigureIV -12).

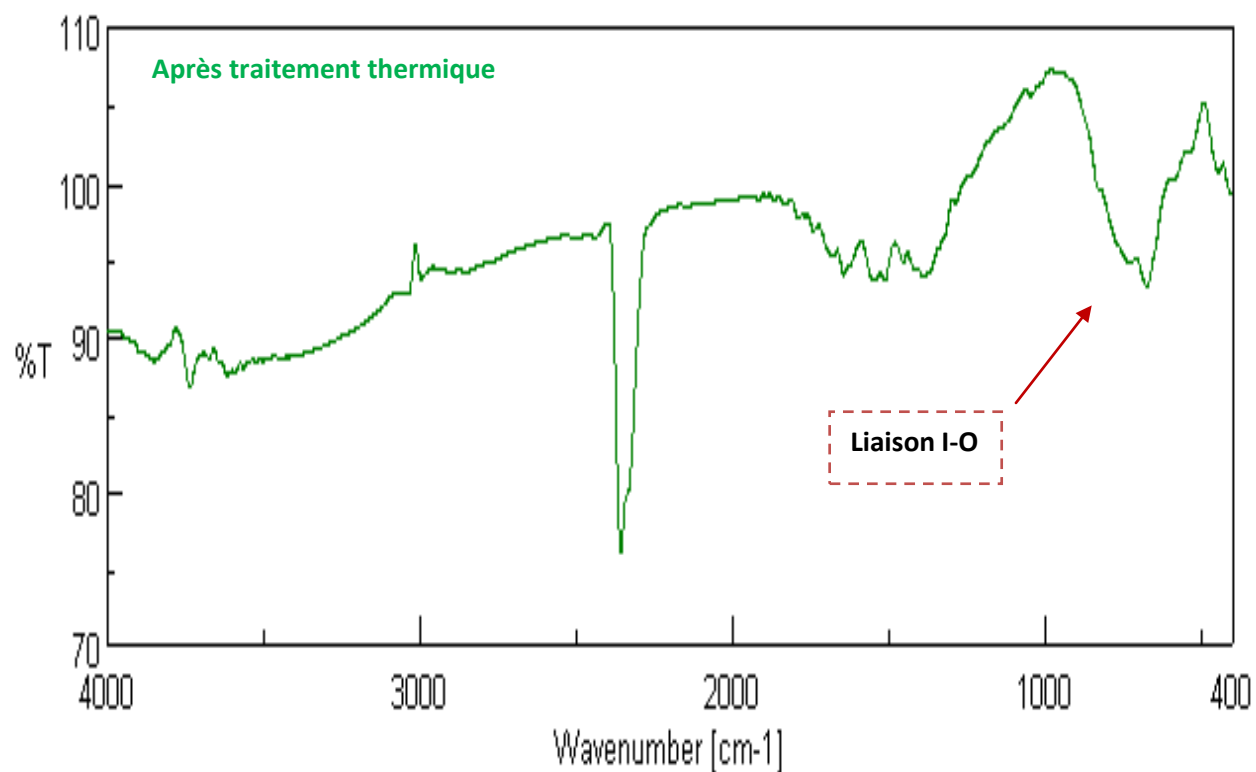
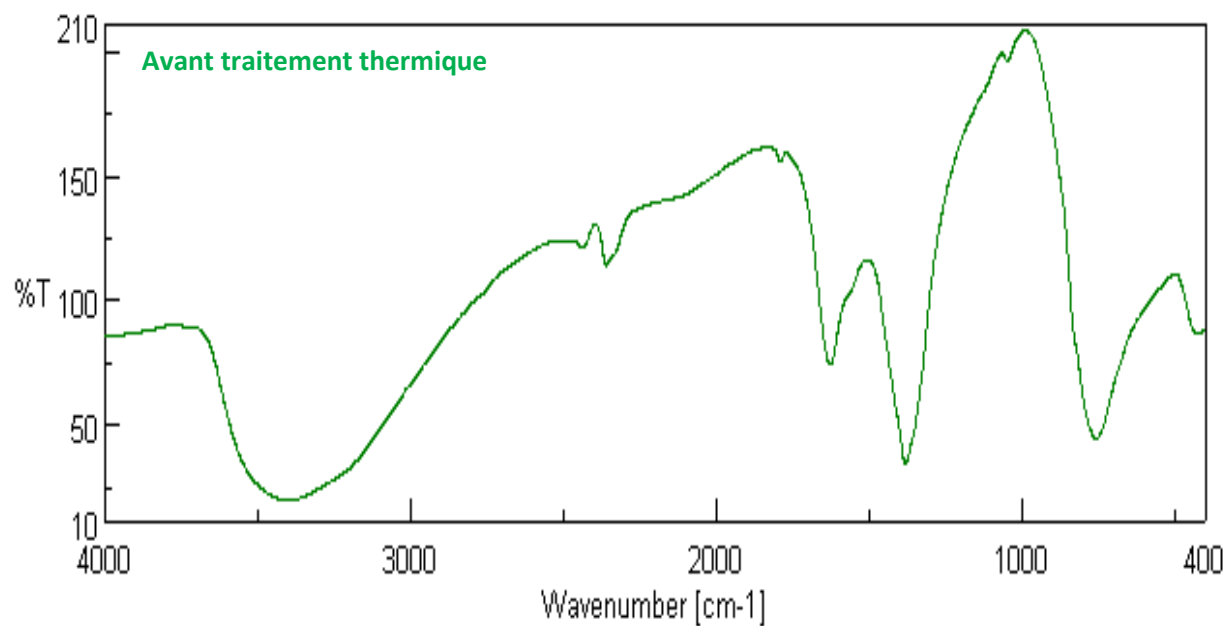


Figure IV- 12: Spectre IR pour les produits de la réaction I (Avant et après le traitement thermique)

3-2 Analyse du produit de la manipulation K (Avant et après le traitement thermique)

Même conclusion que pour les produits obtenus dans le système (I) sauf que nous avons changé le milieu pour HNO_3 au lieu H_2O (Figure IV-13).

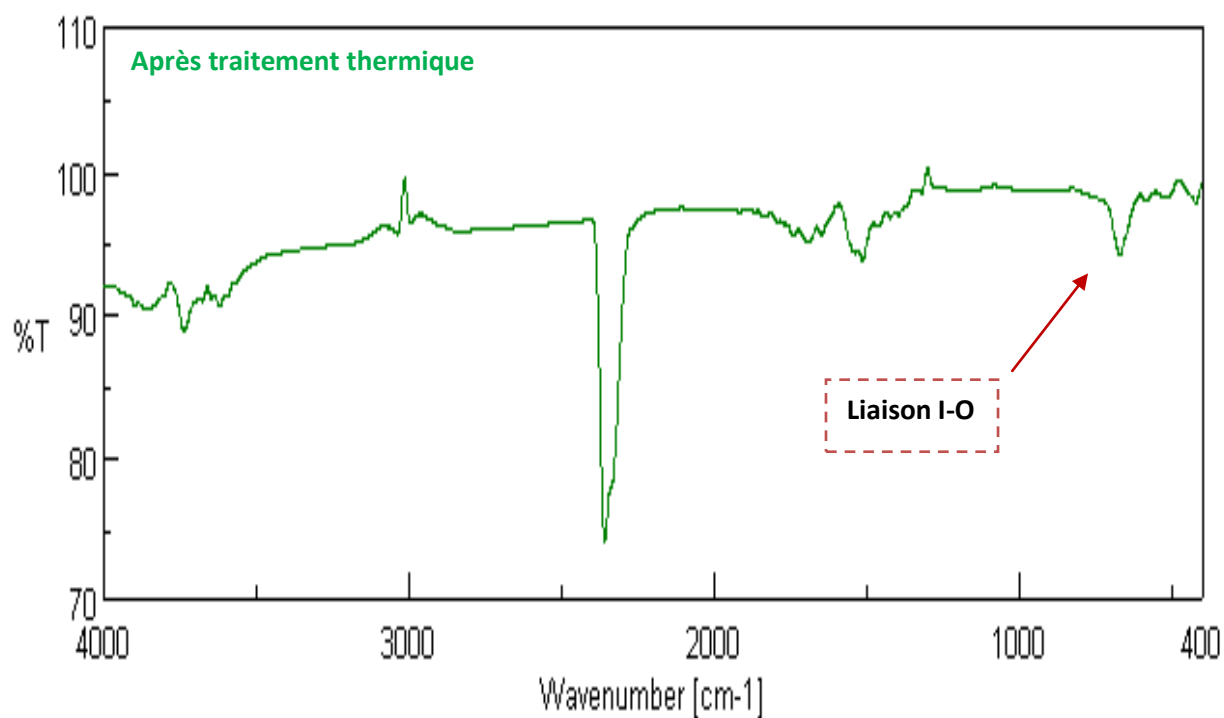
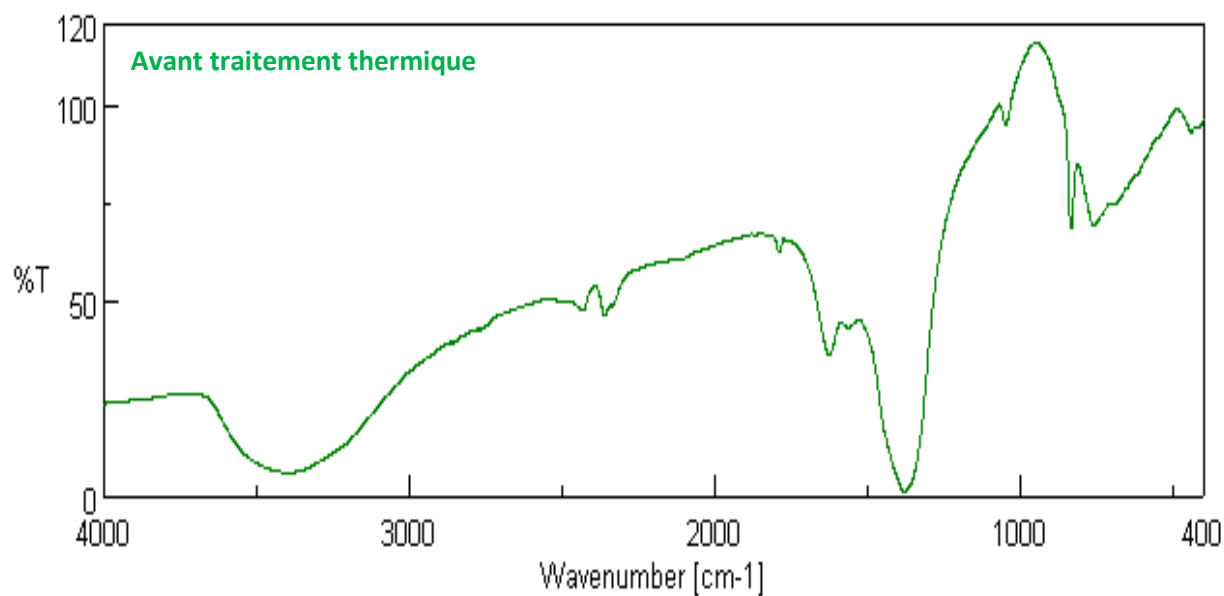


Figure IV- 13: Spectre IR pour les produits de la réaction K (Avant et après le traitement thermique)

3-3 Analyse du produit de la manipulation M (Après le traitement thermique)

Le résultat obtenu par IR confirme l'analyse par DRX, l'absorbance dans la gamme 400-800 cm^{-1} confirme l'existence que du groupement iodate (Figure IV-14).

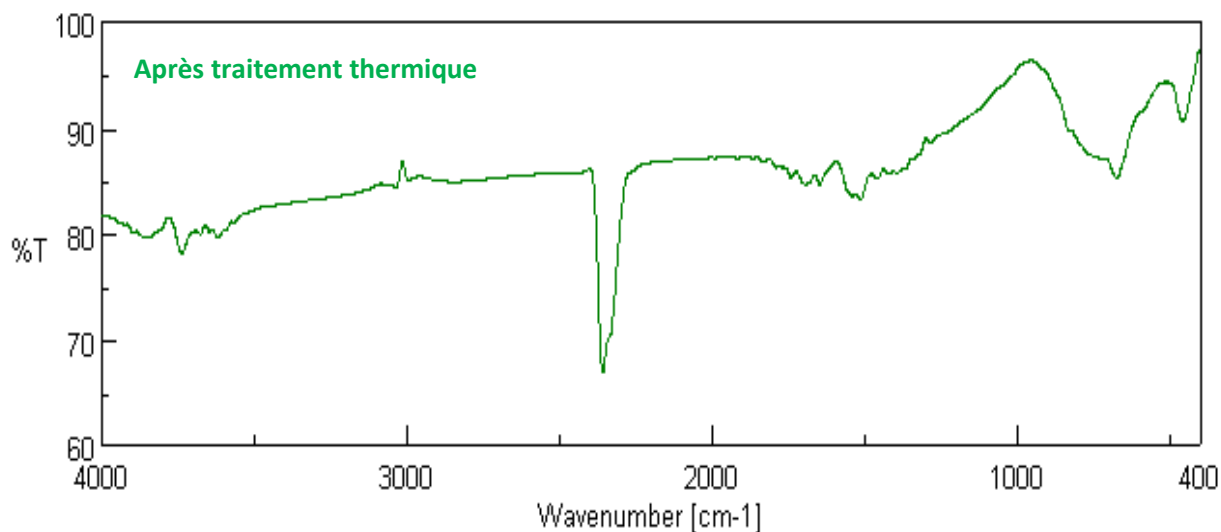


Figure IV- 14: Spectre IR pour les produits de la réaction M (Après le traitement thermique)

3-4 Analyse du produit de la manipulation O (Après le traitement thermique)

L'analyse spectrale (Figure IV-15) montre une faible absorbance pour la liaison I-O ce résultat est confirmé par la diffraction des Rx.

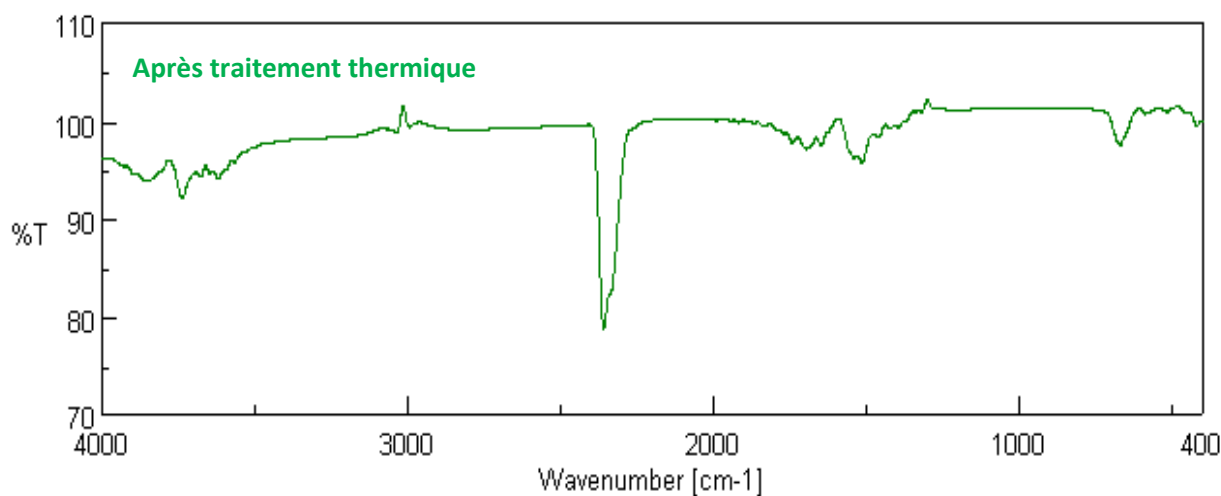


Figure IV- 15 : Spectre IR pour les produits de la réaction O (Après le traitement)

IV-3 Etude du Système HIO₃ :

1- Mode opératoire :

Le tableau IV-3 résume les conditions opératoires si on change pour l'acide iodique HIO₃, avec les différentes observations.

Tableau IV -3 :Les conditions opératoires et les différentes observations.

10 ml HN3		20 ml H2O		
<i>T amb</i>	<i>T = 70 C^o</i>	<i>T amb</i>	<i>T = 70 C^o</i>	
T-NiCl₂ 6H₂O + HIO₃ (0.237g) (0.35g)		Q-NiCl₂ 6H₂O + HIO₃ (0.237g) (0.35g)		Reaction de sys Ni
				Observation (t:jour)
22 jours		3 jours		3 jours
X-CuCl₂ 2H₂O + HIO₃ (0.170g) (0.35g)		V-CuCl₂ 2H₂O + HIO₃ (0.170g) (0.35g)		Reaction de sys Cu
				Observation (t: jour)
20 jours (brillant)		3 jours		3 jours
		Pendant (précipitation)		

2- Caractérisation Par diffraction des RX sur poudre:

Pour identifier les différents phases pour cette nouvelle série de manipulations où nous avons utilisé l'acide iodique comme source d'iodate, nous avons réalisé des spectres de diffraction de Rx sur poudre toujours la gamme choisie est de ($2\theta = 15-60^\circ$) (15min). Même chose, nous avons fait une sélection aléatoire pour seulement les échantillons traités thermiquement.

2-1 Analyse du produit de la réaction U (Traité à 230°C pendant 2h)

Identification par diffraction des Rx (Figure IV-16) montre qu'il s'agit d'un mélange de deux phases la première est l'iodate de cuivre (JCPDS 70-1844) et la deuxième est $\text{Cu}_3(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 019-0393).

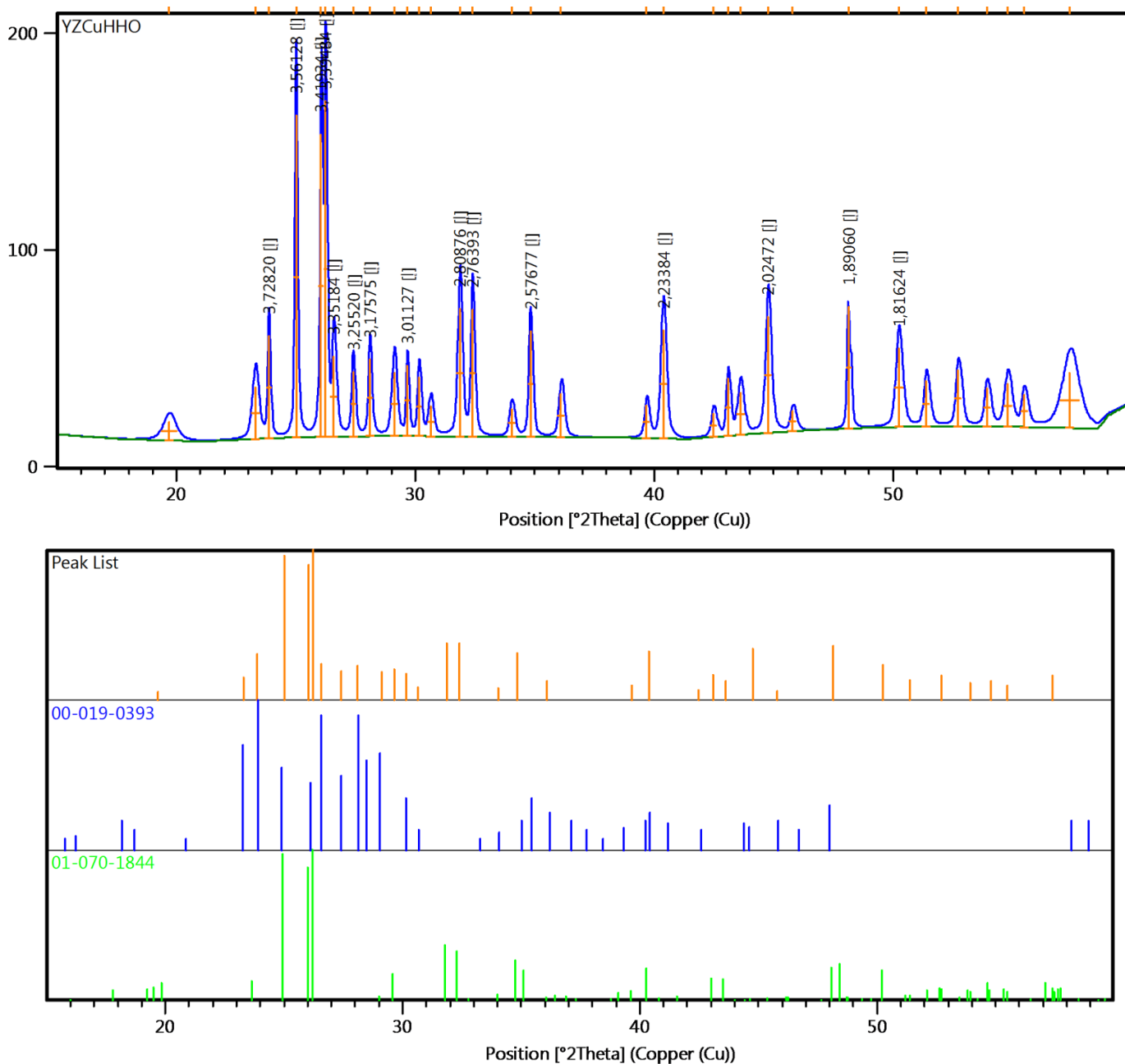


Figure IV- 16: Diffractogramme de poudre pour le produit U traité thermiquement.

2-2 Analyse du produit de la réaction W (Traité à 230°C pendant 2h)

Le spectre de la figure suivante IV-17 montre que nous avons obtenu deux polymorphes de l'iodate de cuivre alpha et Béta les numéros JCPDS est 70-1844 et 27-0162.

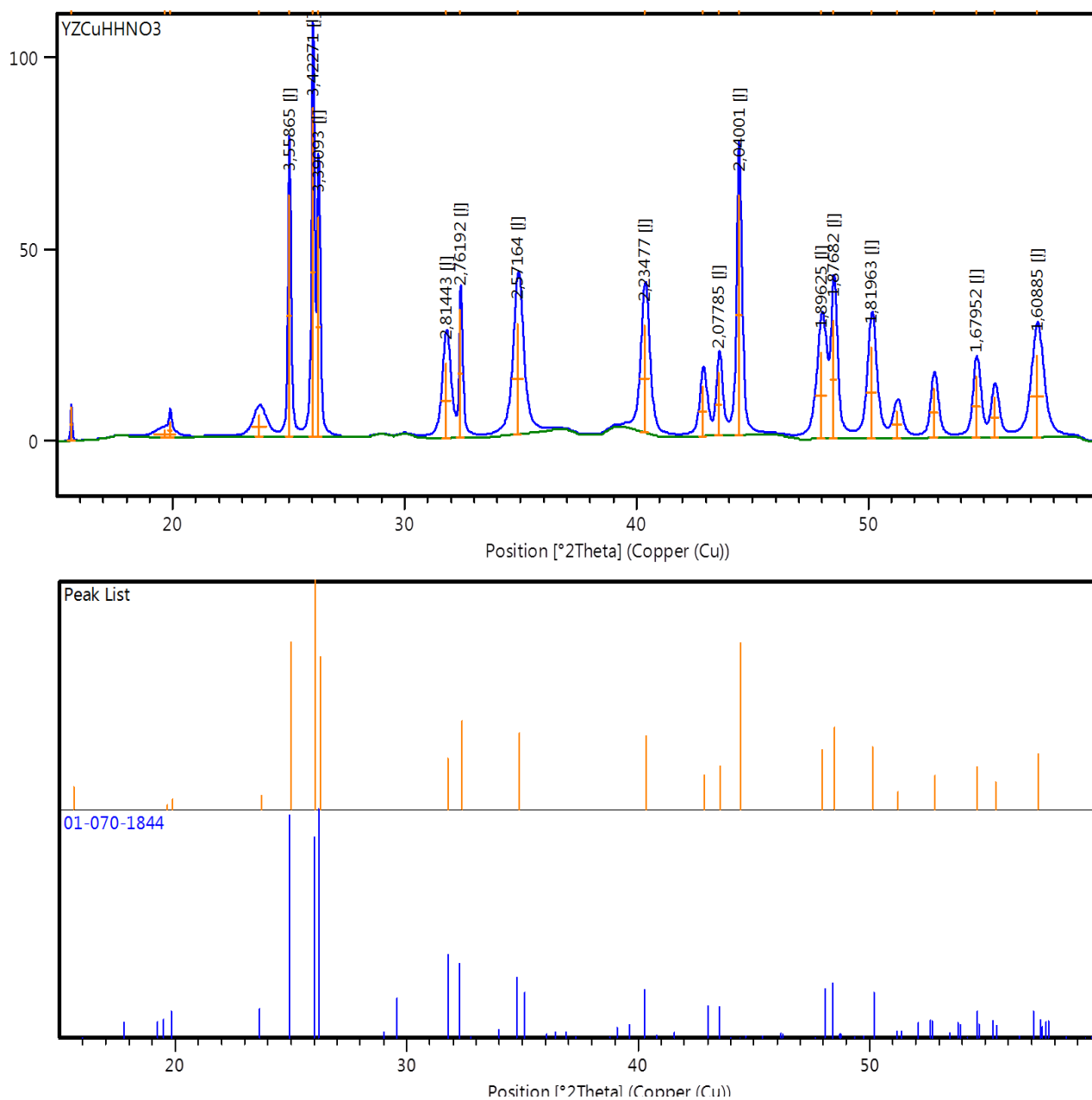


Figure IV- 17:Diffractogramme de poudre pour le produit W traité thermiquement.

3- Caractérisation par infrarouge IR:

3-1 Analyse du produit de la manipulation Q (Avant et après le traitement thermique)

L'analyse pour le spectre avant le traitement thermique, montre l'existence de la liaison I-O ($400-700\text{ cm}^{-1}$) ainsi que la liaison O-H peut être due à l'humidité. L'analyse spectrale Après le traitement thermique montre l'absence de la liaison O-H et une faible absorbance pour la liaison I-O (FigureIV-18).

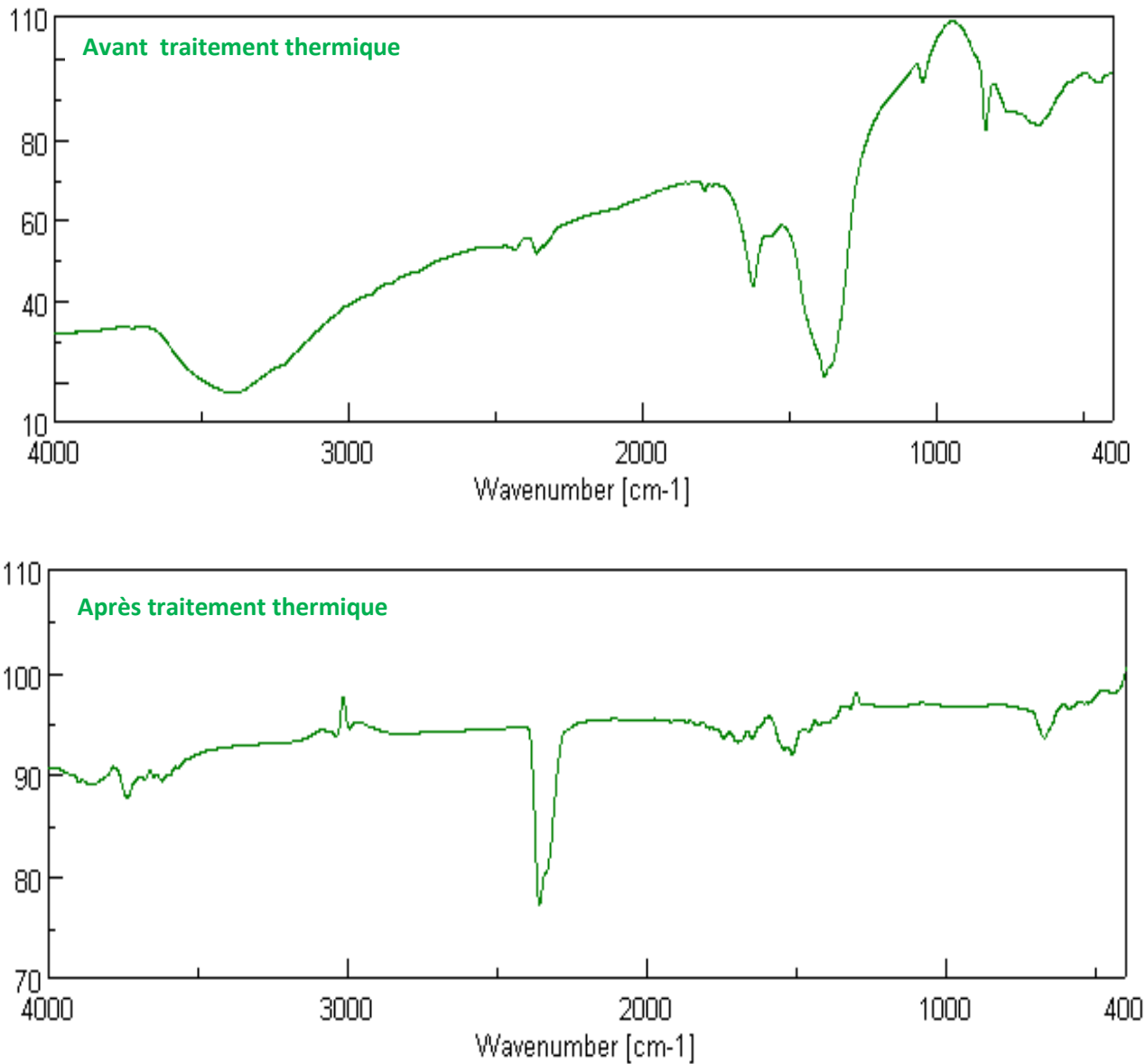


Figure IV- 18: Spectre IR pour les produits de la réaction Q (Avant et après le traitement)

3-2 Analyse du Produit de la manipulation S (Avant et après le traitement thermique)

L'analyse spectrale pour les deux échantillons avant traitement thermique (Figure IV-19) montrent l'absorbance entre (400-800 cm^{-1}) due à liaison I-O du groupement iodate et (1350-1560 cm^{-1}) due à la liaison N-O, et (1620-1650 cm^{-1}) due à la liaison N-H ainsi que l'existence la liaison O-H (3300-3600 cm^{-1}), et après traitement on observe une faible absorbance entre (1620-1650 cm^{-1}) et (1350-1560 cm^{-1}), et l'absence de la bande entre (3300-3600 cm^{-1}) donc notre composé n'est pas hydraté.

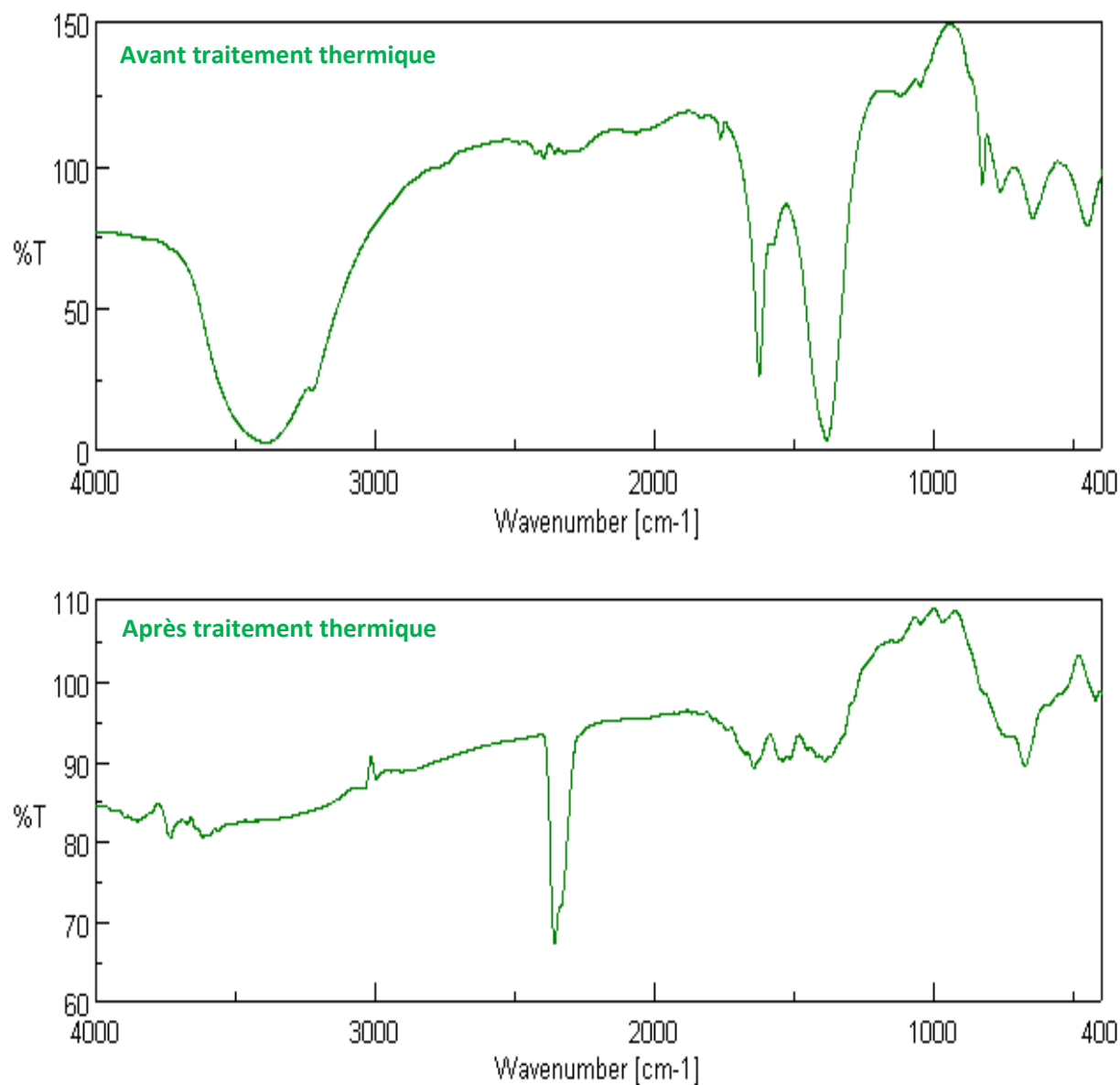


Figure IV- 19 : Spectre IR pour les produits de la réaction S (Avant et après le traitement thermique)

3-3 Analyse du Produit de la manipulation U (Après le traitement thermique)

L'analyse montre l'existence de la liaison I-O entre (400-800 cm⁻¹) donc le résultat obtenu par IR confirme l'analyse de DRX (Figure IV-20).

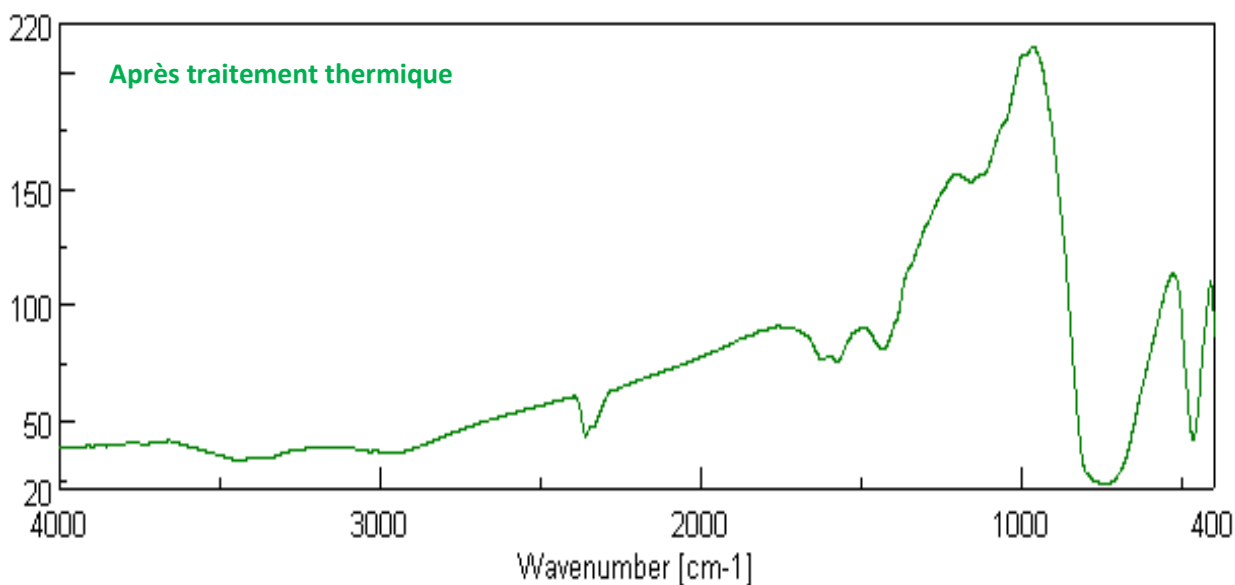


Figure IV- 20:Spectre IR pour les produits de la réaction U (Après le traitement thermique)

3-4Analyse du produit de la manipulation W (Après le traitement thermique)

L'analyse pour le spectre après le traitement thermique montre l'existence de la liaison I-O ($400-700\text{ cm}^{-1}$). L'absorbance dans la gamme $1350-1560\text{ cm}^{-1}$ peut être due à la liaison N-O (Figure IV-21).

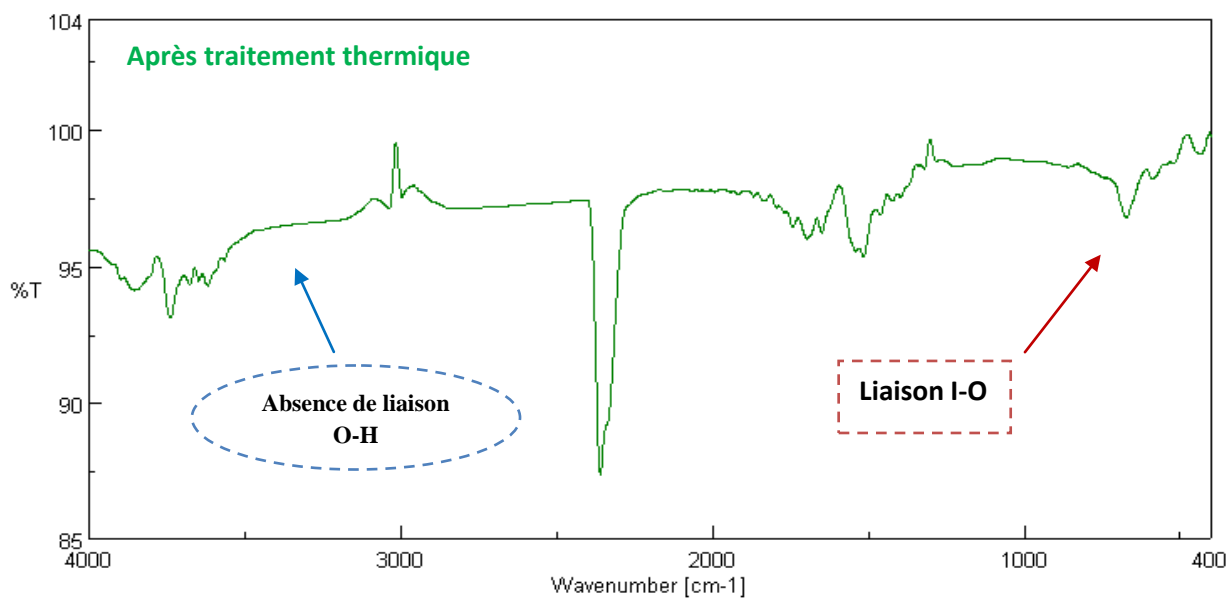


Figure IV- 21: Spectre IR pour les produits de la réaction W (Après le traitement thermique).

V-CONCLUSION GÉNÉRALE

L'anion $[\text{IO}_3]^-$ possède un doublet électronique non liant sur l'iode, il est présenté comme un anion de choix pour la recherche et la conception de nouvelles phases acentriques, A noter aussi qu'un grand nombre de composés iodates ont été synthétisés avec des groupements H_2O , HIO_3 , $[\text{NH}_4]^+$ ou $[\text{OH}]^-$ mais ne présentent aucun intérêt pour l'optique non linéaire à cause de leurs fenêtres de transparence étroites (présence liaisons O-H) et de leurs faibles stabilités thermiques par rapport au flux laser.

Les recherches actuelles s'intéressent à développer les propriétés des matériaux à ligand mixte et les méthodes de leurs élaboration. Parmi ces matériaux, le chloro-iodate métallique exemple le CdIO_3Cl [21]. Malgré la présence de doublet électronique libre sur l'atome d'iode et malgré la substitution de groupement iodate par un chlorure, le composé CdIO_3Cl cristallise dans un groupe spatial centrosymétrique CmCa .

Dans ce travail nous avons essayé aussi de préparer l'iodate de cuivre, et iodate de nickel ces composés sont non centrosymétriques donc actifs en optique non linéaire et nous avons identifié par la technique de diffraction des rayons X sur poudre, Nous avons pu caractérisé le composé $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ par la présence de la bande d'absorbance de la liaison I-O dans le spectre IR , ainsi que pour le $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$, leurs morphologies et leurs couleurs bleu, et vert sont caractéristique de l'ion Cu^{2+} , et Ni^{2+} respectivement.

Nous avons essayé de préparer de nouveaux iodates métalliques peut être à ligand mixte iodate chlorure ou iodate-nitrate et nous avons mis en évidence l'existence de quatre composés non identifiés dans les deux systèmes $\text{KIO}_3\text{-MCl}_2$ ($\text{M}=\text{Ni,Cu}$) en milieu H_2O et $\text{NaIO}_3\text{-MCl}_2$ ($\text{M}=\text{Ni,Cu}$) dans les deux milieu H_2O et HNO_3 respectivement.

La réaction de base de préparation des iodates métalliques est maintenant bien contrôlée et les techniques de caractérisation sont bien maîtrisées. Les premiers résultats obtenus avec le système $\text{KIO}_3\text{-NiCl}_2$, $\text{KIO}_3\text{-CuCl}_2$, $\text{NaIO}_3\text{-NiCl}_2$ et $\text{NaIO}_3\text{-CuCl}_2$ en particulier, sont encourageant et le travail sera poursuivi afin de déterminer une autre technique de cristallogenèse qui permis l'obtention de cristaux de tailles suffisantes pour la résolution structurale.

Références bibliographiques

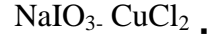
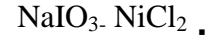
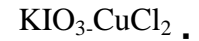
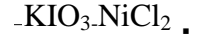
- [1]. Reino, E : Les oxoborates de calcium et de lanthanide, $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ (Ln = Gd, Y, La) : Synthèse et recherche d'angles d'accord de phase non critique pour la conversion de fréquence de longueurs d'onde Laser spécifiques. *Thèse de Doctorat*, Université de Paris VI (2002).
- [2]. Taouti, M. B.: Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).
- [3]. Hebboul, Z. : Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire. *Thèse de doctorat*, Université Amar Telidji Laghouat (2016)
- [4]. 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).
- [5]. Shklovskaya R.M., Arkhipov S.M., Kidyarov B.I., Poleva G.V., Kuzina V.A., Russ.J. Inorg. Chem. 26(3) (1981) 425-427.
- [6]. Shklovskaya R. M., Arkhipov S. M., Kidyarov B. I., Tokareva A. G., Kuzina V. A., Russ. J. Inorg. Chem. 25(4) (1980) 618-620.
- [7]. Tarasova G. N., Vinogradov E. E., Kudinov I. B., Russ. J. Inorg. Chem. 26(10) (1981) 1520-1523.
- [8]. 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.
- [9]. Bentría B., Benbortal D., Bagieu B.M., Mosset A., Z. Anorg. Allg. Chem. 630(2004) 781-782.
- [10]. Lanfredi A.M., Tiripicc A., Pellingh M., Acta Cryst. B28 (1972) 1822-1826.
- [11]. Bean A.C., Xu Y.W., Danis J.A., Albercht-Schmitt T.E., Scott B.L., Runde W., Inorg.Chem.41(2002) 6775-6779.
- [12]. Sharma R.P., Bala R., Sharma R., Ferretti V., Inorg. Chem. Acta 358(2005) 3457-3464.
- [13]. Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., Crystallogr. Rep.55 (2010) 24-27.
- [14]. 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.
- [15]. Bruce C. Tofield, Glen R. Crane and John G. Bergman J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1974,70, 1488-1495
- [16]. Hebboul.Z: Elaboration et caractérisation de nouveaux iodates bimétalliques pour l'optique non linéaire. *Thèse d'ingénieur*, Centre universitaire de Laghouat Algérie (2001).
- [17]. Yang B.P., Mao J. G., J. Solid State Chem. 219(2014)185-190.
- [18]. 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).
- [19]. PCPDF win version 2.02.May1999.JCPDS,ICDD, Copyright1999.
- [20]. Bentría B., Hebboul Z., Bagieu B.M., Mosset A., Z. Anorg. Allg. Chem. 631(5) (2005) 894-901.
- [21]. Hebboul Z., Taouti M.B, Benbortal D, *J.Mater. Environ.Sci.* 7(5)(2016)1607-1613.
- [22]. Attachi, R. : Elaboration et caractérisation des matériaux à base d'iodate Thèse de master, Université Amar Telidji Laghouat (2016).
- [23] . Gravereau, p. : Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. Université Bordeaux 1, France(2011).

ملخص :

يهدف هذا العمل الى تطوير المواد الغيرمركزية التناظر للبصريات الغير خطية من خلال توليف مركب على اساس ايودات بواسطة الكيمياء اللطيفة و الكيمياء الصلبة و توصيف هذه بواسطة التقنيات طيفية الاشعة تحت الحمراء و حيود الاشعة السينية .

و قمنا كذلك بتحليل و وصف ايودات النحاس وايودات النيكل

وقد برهننا على وجود مواد جديدة و التي تحصلنا عليها في الانظمة التالية:



وقد تم اثبات ذلك بواسطة دراسة حيود الاشعة السينية

كلمات البحث : ايوداتالنحاس /ايوداتالنيكل/ الاشعة تحت الحمراء/ حيود الاشعة السينية.

Résumé :

Ce travail porte essentiellement sur l'élaboration des matériaux non Centro symétrique pour l'optique non linéaire par synthèses de quelque composé à base d'iodate par chimie douce et chimie de solide et caractérisation de ces composé par deux techniques spectroscopique infra-rouge (FTIR) et la diffraction de rayon X .

Et nous avons présenté aussi une synthèse et caractérisation de l'iodate de Cuivre $Cu(IO_3)_2$ et l'iodate de Nickel $Ni(IO_3)_2$.

Nous avons mis en evidence 4 nouveaux composés :

- $KIO_3 \cdot NiCl_2$
- $KIO_3 \cdot CuCl_2$
- $NaIO_3 \cdot NiCl_2$
- $NaIO_3 \cdot CuCl_2$

L'étude par DRX montre l'existence de quatre nouveaux composés à base des Cu ou Ni.

Mots clés : Iodate de Cuivre /Iodate de Nickel/DRX/ FT IR

Abstract:

This work focuses on the development of non-centrosymmetric materials for non-linear optics by synthesis a compound base en iodate by soft chemistry and solid chemistry and characterization of these compounds by two techniques: spectroscopies (FEIR) and X ray diffraction.

And we was presented the synthesis and characterization of copper iodate $Cu (IO_3)_2$ and Nickel iodate $Ni (IO_3)_2$.

We have demonstrated the existence of new materails that we obetain form the following systems

- $KIO_3 \cdot NiCl_2$
- $KIO_3 \cdot CuCl_2$
- $NaIO_3 \cdot NiCl_2$
- $NaIO_3 \cdot CuCl_2$

It has been demonstrated a study by xrd shows

Keywords: copper iodate/ nickel iodate/ XRD/ FTIR.
