

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté des Sciences

Mémoire de Master

Spécialité : Molécules et matériaux Inorganiques

Présentée et soutenue publiquement
Le /05/2016

Attachi Rofaida

THÈME

Elaboration et Caractérisation des Matériaux à base d'iodate

Devant le jury composé de :

Hamdi Ahmed,	Président,	Maitre des conférences,	(UAT) Laghouat
M ^{ed} Benabdallah Taouti,	Examineur,	Maitre de conférences,	(UAT) Laghouat
Hamdi Fatima ezahra,	Examinatrice,	Maitre-Assistant,	(UAT) Laghouat
Benmoulai-Hebboul zoulikha,	Promoteur,	Maitre des conférences,	(UAT) Laghouat

Dédicaces

je dédie ce mémoire à :

Ma mère, qui a oeuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mon collègue Abdellatif qui me donner le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail et m'a soutenu tout au long de la réalisation de ce projet.

Mes sœurs « Houda, Imane, Kaouthar » qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité, et mes chers –khadija-et-Siham- qui me soutenir tout le temps et chers amis proches. et à toutes la famille.

Remerciements

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

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse Madame Benmoulai Hebboul zoulikha, maître 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.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Hamdi Ahmed, maître de conférences à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury, à Monsieur Mohamed Ben Abed Allah Taouti, Maître de conférences à l'Université Amar Telidji de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce travail.

Je remercie Hamdi Fatima zohra maître-assistant chargé de cours à l'université de Laghouat avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à monsieur Farhat Mahmoud maître de conférences, à l'Université Amar Telidji de Laghouat de m'avoir accueillir dans son Laboratoire en génie mécanique.

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

INTRODUCTION GENERALE	9
<u>PARTIE I :</u>	11
LES IODATE DE CADMIUM	
I- Une bibliographie sur les iodates de cadmium	11
I-1 Introduction	11
I-2 Méthodes de synthèse et les spectres des poudres pour les différents polymorphes de Cd(IO₃)₂	11
I-2-1- Le polymorphe α-Cd(IO ₃) ₂	11
I-2-2- Le polymorphe β-Cd(IO ₃) ₂	12
I-2-3- Le polymorphe γ-Cd(IO ₃) ₂	13
I-2-4- Le polymorphe δ-Cd(IO ₃) ₂	13
I-2-5- Le polymorphe ε-Cd(IO ₃) ₂	14
<u>PARTIE II :</u>	15
II- Partie expérimentale	15
II-1 Matériels et méthodes	15
A-1-1 La spectroscopie infrarouge FT-IR	15
A-1-2 Préparation des échantillons pour analyse	16
A-2- Le Microscope optique	17
A-3 Bain ultrason	18
II-2 Croissance cristalline et étude structurale de l'iodate de cadmium	20
II-2-1 Etude d'iodate de cadmium dans le milieu acide nitrique	21
A-1 Mode opératoire	21
A-2 Caractérisation par l'infrarouge	21
II-2-2 Etude d'iodate de cadmium dans le milieu aqueux	22
B-1 Mode opératoire	22
II-2-3 Etude d'iodate de cadmium dans le milieu acide chlorhydrique	22
C-1 Mode opératoire	22

II-3- Etude structurale de la phase δ-Cd(IO₃)₂	23
II-3-1 Le digramme de poudre simulé (DRX)	23
a-Description du logiciel poudrix	23
Le diagramme de poudre de la phase δ -Cd(IO ₃) ₂	25
Le diagramme de poudre de la phase ϵ -Cd(IO ₃) ₂	25
II-3-2 Description des structures	26
A- Description de structure de δ-Cd(IO₃)₂	28
A-1 Environnement de groupes iodates	28
B- Etude structurale de la phase ϵ-Cd(IO₃)₂	31
B-1 Environnement de groupe iodate	33
B-2 Description de la structure	36
II-4 Etude du système Cuivre-Iodate	36
II-4-1 Etude du système CuCl ₂ -KIO ₃	38
a-1 Mode opératoire	38
b-2 Caractérisation par IR	38
II-4-2 Etude du système CuCl ₂ -NaIO ₃	39
a-1 Mode opératoire	39
b-2 Caractérisation par IR	39
II-4-3 Etude du système CuCl ₂ -LiIO ₃	40
a-1 Mode opératoire	40
b-2 Caractérisation par IR	41
II-4-4 Etude du système CuCl ₂ -HIO ₃	41
a-1 Mode opératoire	41
b-2 Caractérisation par IR	42
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	43
Référence bibliographique	44

La liste des symboles

Symboles	
CN	Nombre de coordinance
DRX	Diffraction des rayons X sur poudre
FTIR	Infrarouge à transformé Fourier
GSH	Génération de seconde harmonique
IR	Infrarouge
ONL	Optique non linéaire
t	Le temps
Tamb	Température ambiante
V	La Valence
<i>ρ</i>	Le rendement

La liste des figures

Figure	Titre	Page
I-2-1	Diagramme de diffraction de α -Cd(IO ₃) ₂	12
I-2-2	Diagramme de diffraction de β -Cd(IO ₃) ₂	12
I-2-3	Diagramme de diffraction de γ -Cd(IO ₃) ₂	13
I-2-4	Diagramme de diffraction de δ -Cd(IO ₃) ₂	14
I-2-5	Diagramme de diffraction de ε -Cd(IO ₃) ₂	14
II-1	Spectromètre Jasco FT/IR -4200.	15
II-2	Préparation des échantillons	16
II-3	Spectre Infrarouge	17
II-4	Le microscope optique	18
II-5	Robuste bain à ultrasons Elmasonic X-tra H	18
II-6	Le schéma de principe du mode opératoire	20
II-7	La morphologie de α -Cd(IO ₃) ₂	21
II-8	Le spectre IR pour le composé Cd(IO ₃) ₂	21
II-9	La morphologie de Cd(IO ₃) ₂ en milieu aqueux	22
II-10	La solution saturée de Cd(IO ₃) ₂ en milieu HCl	23
II-11	Les données sur le logiciel Poudrix	24
II-12	Diagramme théorique de diffraction de α -Cd(IO ₃) ₂	25
II-13	Diagramme théorique de diffraction de β -Cd(IO ₃) ₂	25
II-14	Les données de logiciel Gretep	26
II-15	L'environnement de Cd dans le composé α -Cd(IO ₃) ₂	28
II-16	Environnement de l'iode I1 et I2 dans le composé α -Cd(IO ₃) ₂	29
II-17	Structure du α -Cd(IO ₃) ₂ en projection sur le plan (100)	30
II-18	Les polyèdre de coordination du cadmium dans la structure de α -Cd(IO ₃) ₂	31
II-19	Environnement de l'atome de Cd1	32
II-20	Environnement de l'atome de Cd2	32
II-21	Environnement de groupement I1	33
II-22	Environnement de groupement I2	33
II-23	Environnement de groupement I3	34
II-24	Environnement de groupement I4	34

II-25	Structure du $\text{-Cd(IO}_3)_2$ en projection sur le plan (010)	36
II-26	Le schéma de principe du mode opératoire	37
II-27	La morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-KIO}_3$	38
II-28	Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-KIO}_3$	38
II-29	La morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-NaIO}_3$	39
II-30	Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-NaIO}_3$	40
II-31	La morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-LiIO}_3$	40
II-32	Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-LiIO}_3$	41
II-33	La morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-HIO}_3$	42
II-34	Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-HIO}_3$	42

La liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
II-1	Les produit utilisés	19
II-2	Données cristallographiques pour $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	27
II-3	les coordonnés des atomes pour $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	27
II-4	Langueurs (ans Å) et quelques angle ($^\circ$) $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	30
II-5	Valence de cadmium $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	30
II-6	Calcul de la valence du cadmium dans la structure des composé $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	35
II-7	Données cristallographiques et affinement structural pour $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	37

INTRODUCTION GENERALE

La découverte de phénomènes d'optique non linéaire ONL dans des cristaux inorganiques a été faite en 1961 [1]. Au cours de la décennie qui a suivi, les propriétés ONL de nombreux cristaux minéraux (oxydes ou sels inorganiques).

Les phénomènes ONL permettent de nombreuses applications dans les domaines de l'optique intégrée, des télécommunications, de la spectroscopie... [2][3].

Les matériaux actuellement utilisés ont des applications qui vont du proche UV, en passant par le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications (1.33-1.5 μ m). Il existe deux autres fenêtres de transparence de l'atmosphère dans le moyen IR, les fenêtres II (3-5 μ m) et III (8-12 μ m) qui peuvent présenter de nouvelles applications en particulier dans le domaine de l'armement avec le développement de dispositifs anti-vision infrarouges [4][5].

La recherche dans ce domaine dans les vingt dernières années à l'institut Néel CNRS Grenoble France, portée sur la fonctionnalisation de matrices hôtes minérales pour des molécules organiques. Malgré les résultats remarquables obtenus avec ces matériaux, cette stratégie est remise en question du fait de la faible stabilité thermique. Kurtz et ses collaborateurs [6] ont suggéré 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 centrosymétriques, donc ils ont considéré les ions de l'halate (IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^-) et ions du chalcogénite (TeO_3^{-2} , SeO_3^{-2} , SO_3^{-2}) comme bons candidats pour l'ONL.

En effet une très haute fréquence d'acentricité a été trouvée dans $\text{M}^{\text{I}} \text{IO}_3$ et $\text{M}^{\text{II}} \text{TeO}_3$.

L'iodate de zinc anhydre et l'iodate de cadmium ont aussi été montrés pour être non centrosymétriques [7][8].

Une bibliographie exclusive sur la chimie des iodates portant sur les dix dernières années [9-25], fait ressortir que les études déjà effectuées l'ont été sur un très grand nombre de composés [26].

La présente étude est centrée essentiellement sur l'élaboration et la caractérisation d'iodates présentant des propriétés optiques non linéaires. Dans la première partie nous présentons un bref rappel bibliographique sur les méthodes de synthèse et les spectres des poudres pour les différents composés à base d'iodate de cadmium et dans la seconde partie expérimentale une présentation des différents matériaux utilisés suivie par une description d'une étude préliminaire sur la croissance cristalline de l'iodate de cadmium et une étude structurale pour deux

polymorphes delta et epsilon puis une dernière partie sur la synthèse et caractérisation de l'iodate de cuivre. et enfin on termine par une conclusion et des perspectives.

I-Une bibliographie sur les iodates de cadmium

I-1 Introduction

En 1838 Rammelsberg a synthétisé l'iodate de cadmium anhydre par un mélange à chaud de solutions concentrées d'iodate de sodium et le nitrate de cadmium . Après un siècle en 1940, W.C.Oelke et Ch.Wagner étudient la solubilité de ce composé dans l'eau puis le comportement thermique, le premier cliché de diffraction était en 1968[26]. En 1978 la structure de l'iodate de cadmium anhydre est publiée comme une seule phase orthorhombique $P2_12_12_1$ [7] Appelé plus tard δ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$. Mais en 1980 un article rédigé par J.K.Liang et al [7] donnent des résultats de diffraction sur poudre qui ne correspondent pas à ce composé . Des travaux effectués en 2005 ont mis en évidence un polymorphisme de l'iodate de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ Anhydre. Le système CdCl_2 - IO_3 a montré qu'il n'existe pas moins de cinq phases polymorphes pour le cadmium α - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, β - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, γ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, δ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, obtenus selon les conditions de synthèses [25-26]. Il s'agit d'un système chimique complexe qui présente un polymorphisme important qui rend ces matériaux très difficiles à développer comme cristaux pour l'optique ainsi que l'obtention de gros cristaux était un problème en raison de la complexité du système [2], puis en 2016 une étude a été développée pour cibler les différents polymorphes et mis en évidence l'existence d'un sixième polymorphe zêta[26], toutes ces phases polymorphes ne sont pas acentriques, celle qui le sont α - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, et bien sûr δ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ ont un signal de génération de seconde harmonique (GSH), mais inférieur à celui de LiIO_3 [26].

Nous avons développé dans ce présent chapitre une bibliographie sur les méthodes de synthèse et les spectres des poudres pour les différents polymorphes de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$.

I-2-Méthodes de synthèse et les spectres des poudres pour les différents polymorphes de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$

I-2-1- Le polymorphe α - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$

Ce produit précipite sous forme de poudre blanche très fine bien cristallise son diagramme de poudre (figure I-2-1) montre que cette phase est caractérisé par son pic principal $d=3.57\text{\AA}$, où on peut la obtenir à partir d'une solution de chlorure de cadmium CdCl_2 et l'acide iodique HIO_3 très concentrée, $C=94,5 \cdot 10^{-3} \text{mol/l}$ [25]

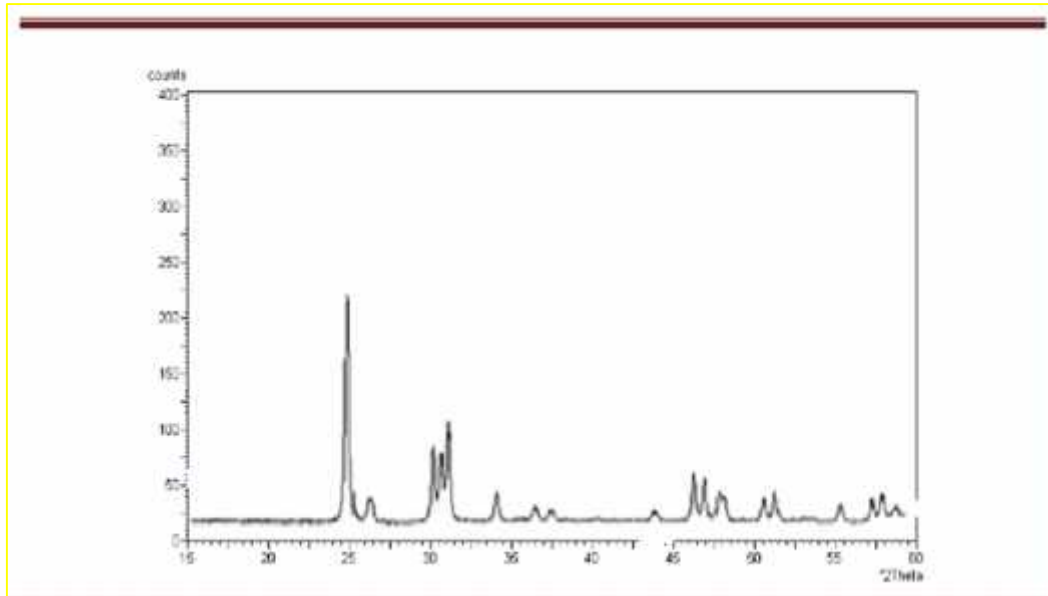


Figure I-2-1 : Diagramme de diffraction de $\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ [25]

I-2-2- Le polymorphe $\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$

L'évaporation lente, à température ambiante, d'une solution de CdCl_2 (0,26g) avec le LiIO_3 (0,5g) dans 70ml d'eau donne après quelques jours, des cristaux incolores transparents de bonne qualité. La figure I-2-2 montre son diagramme de poudre.

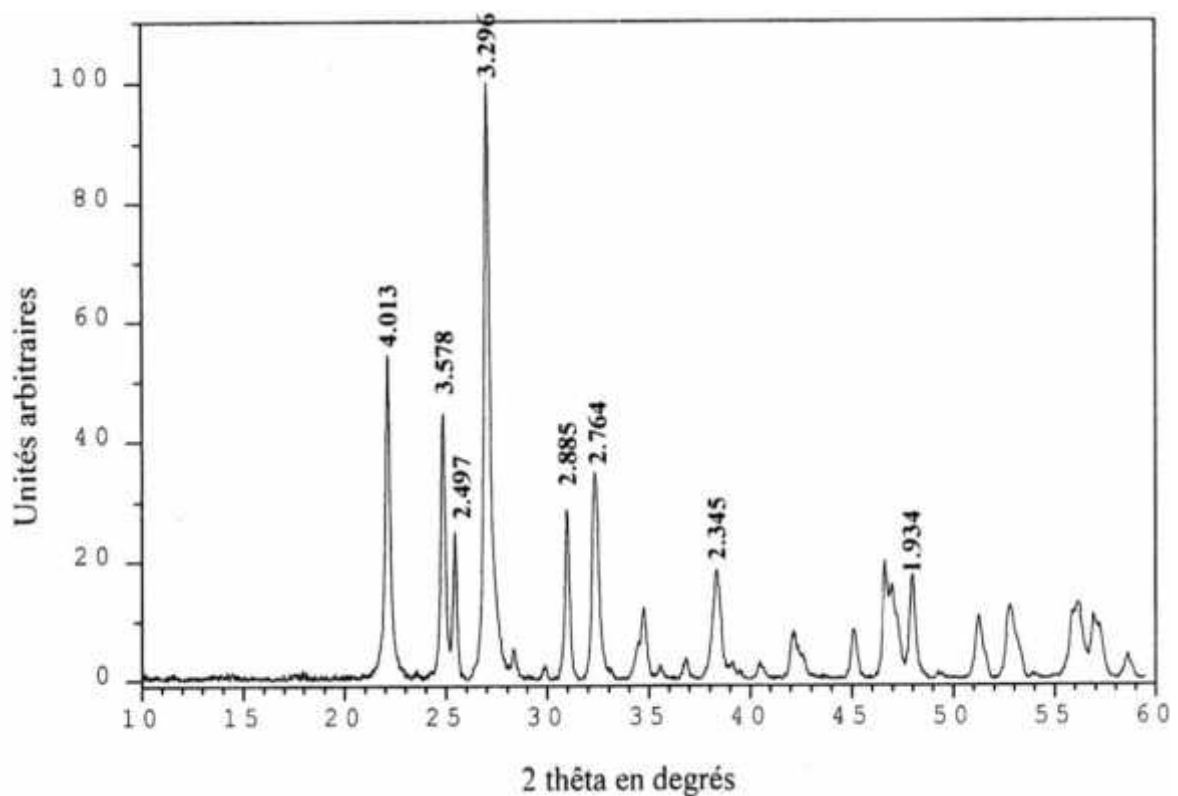


Figure I -2-2 : Diagramme de diffraction de $\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ [25]

I-2-3- Le polymorphe α - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$

Ce polymorphe peut être obtenu à l'état pur, sous forme de poudre bien cristallisée, par deux méthodes différentes :

- Par évaporation à 60°C d'une solution aqueuse diluée de CdCl_2 et HIO_3 (concentration en cadmium $C_{\text{Cd}} < 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).
- Par évaporation à 70°C d'une solution contenant 0,26 (1,4210⁻³ Mole) de CdCl_2 et 0,607g (1,84 10⁻³ mole) de KIO_3 dans 100 ml d'eau.[8]. La figure I-2-3 montre son diagramme de poudre cette phase est caractérisé par le pic principal $d=3.22\text{\AA}$.

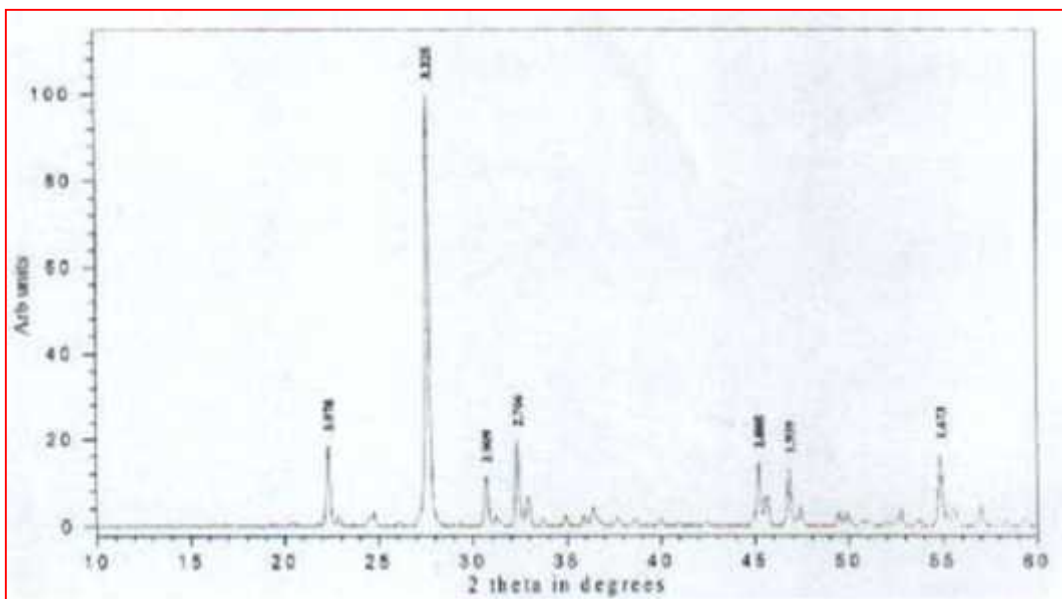


Figure I-2-3 : Diagramme de diffraction de α - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ [25]

I-2-4- Le polymorphe δ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$

Il s'agit du polymorphe déjà connu et dont la structure cristalline a été publiée par H.Bach[7].

L'acide nitrique est connu pour être particulièrement approprié à la préparation des iodates métalliques. En effet, contrairement aux autres acides forts tels que HCl , HNO_3 , même très concentré, n'a aucune réactivité lors de la préparation des iodates, l'ion nitrate n'intervenant jamais en tant que ligand.

En fait, une solution contenant 0,2 de α - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ dans 30 ml de HNO_3 à 60 ° donne, par évaporation lente à 70°C, le polymorphe connu δ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ sous forme de cristaux

prismatiques transparents, légèrement jaunes et de taille millimétrique. Le diagramme de diffraction des rayons X est présenté sur la figure (I-2-4).

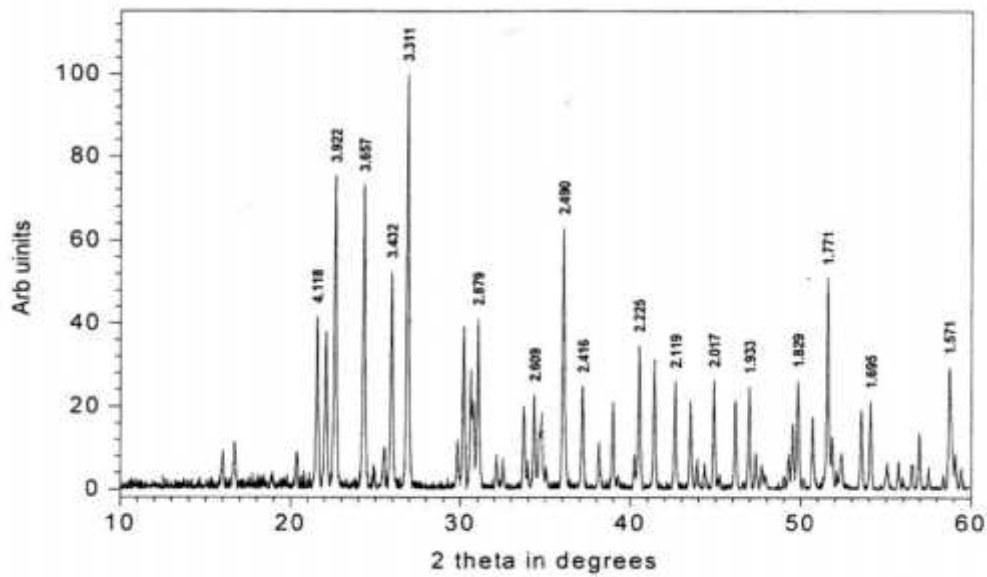


Figure I-2-4: Diagramme de diffraction du polymorphe $-Cd(IO_3)_2$. [25]

I-2-5 Le polymorphe $-Cd(IO_3)_2$

On peut obtenir cette phase à l'état pur et en solution, par évaporation lente à 70°C d'une solution contenant 0.2g de $-Cd(IO_3)_2$ dans 30 ml de HNO₃ à 30%. Le produit est obtenu sous forme de monocristaux en aiguilles incolores transparents de petite taille (environ 0,2 mm). Ce polymorphe est stable jusqu'à 550°C [25]. Le diagramme de poudre est donné dans la figure (I-2-5) caractérisé par le pic principal d=3.26Å.

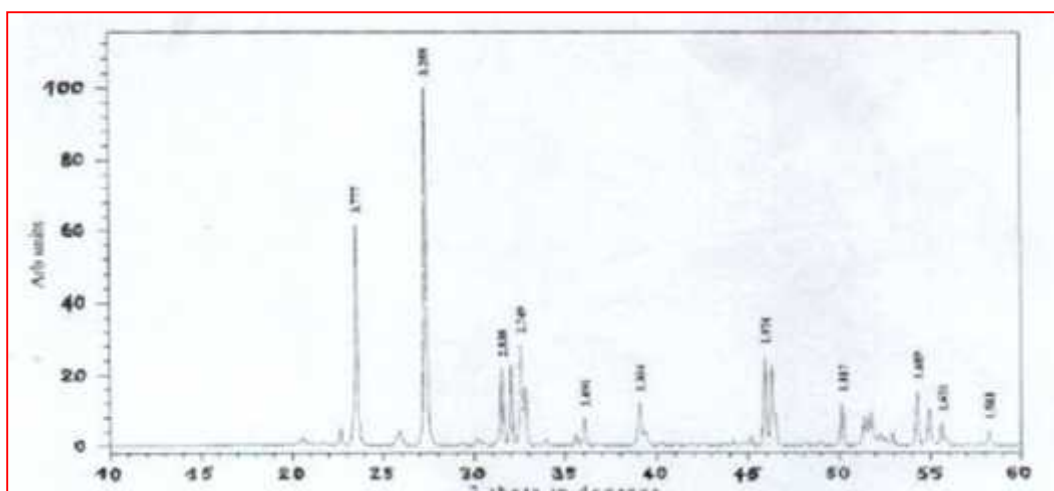


Figure I-2-5 : Diagramme de diffraction de polymorphe $-Cd(IO_3)_2$ [25]

II-Partie expérimentale

II-1-Matériels et méthodes

A-1-1 La spectroscopie infrarouge FT-IR

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



Figure II-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. 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 [2]:

- (a) 1 : élongation symétrique O-IO₂ à $630-7800\text{ cm}^{-1}$ ($12.8-15.9\text{ mm}$)
- (b) 2 : déformation symétrique -O.IO₂ à $350-400\text{ cm}^{-1}$ ($25-28.6\text{ mm}$)
- (c) 3 : élongation antisymétrique à $730-820\text{ cm}^{-1}$ ($12.2-13.7\text{ mm}$)
- (d) 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 : 1, 2, 2, 3, 2, 4 et 2 + 4. Des travaux ont montré que le mode 3 pouvait se fragmenter en deux sous modes 3a et 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% [26]. 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.

A-1-2 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 II-2-a), puis placé dans une pastilleuse (Figure II-2-b) et mené à une pression 60 bars pendant 2 min (Figure II-2-c).

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

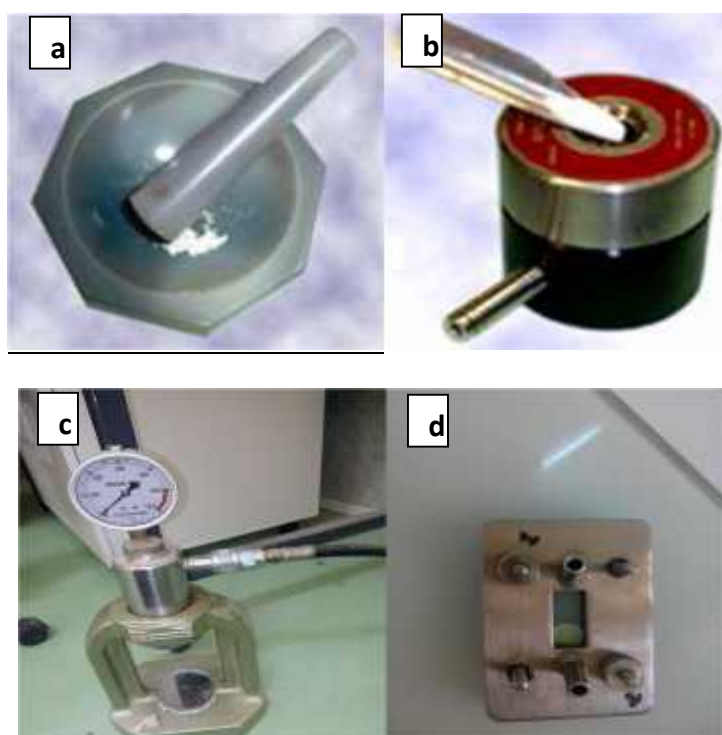


Figure II-2 : Préparation des échantillons
a-Mortier. c-Control de pression
b-Pastilleuse d-Support.

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 II-3-a et II-3-b) successivement.

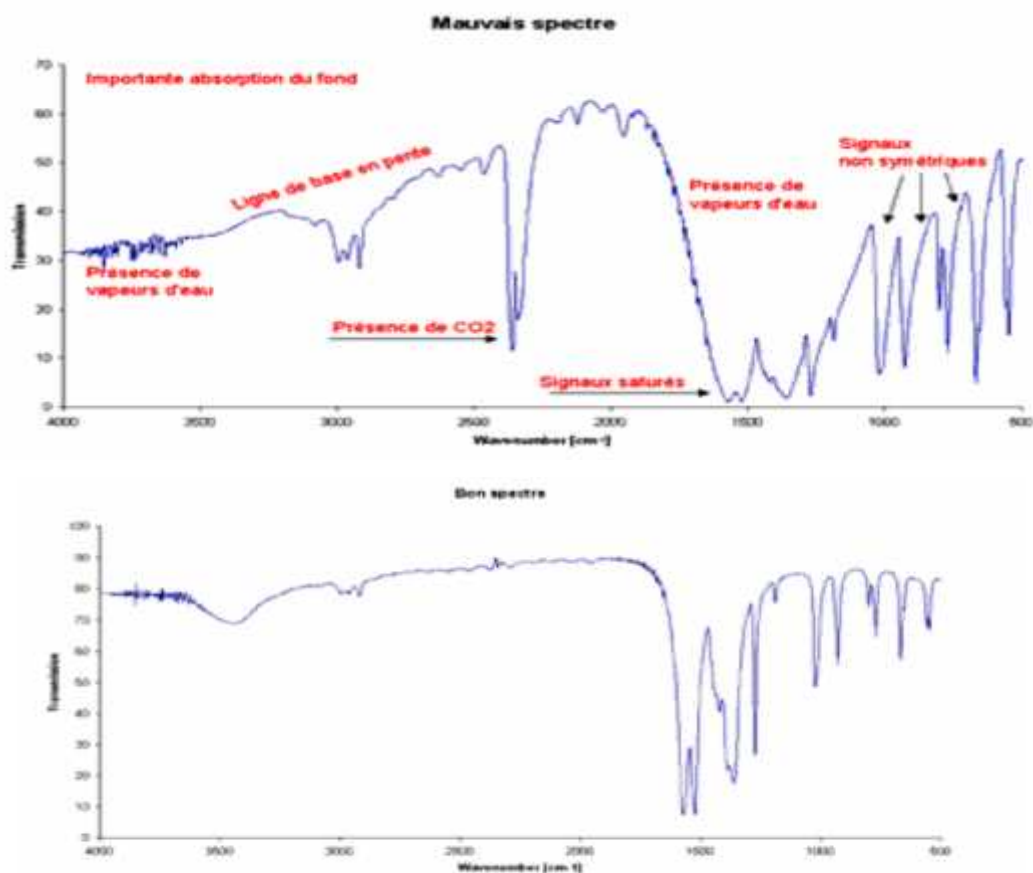


Figure II-3 : Spectre infrarouge

a- Mauvais qualité.

b- Bon qualité.

A-2-Le Microscope optique

Le microscope optique de type (Sinal LII00A)(Figure II-4) disponible au laboratoire pédagogique de chimie département sciences de la matière université de Laghouat a été utilisé pour visualiser la morphologie des échantillons. Ce qualité de microscope optique contient des différents genres des têtes : monoculaire, binoculaire ou trin oculaire inclinée à 30°, rotative sur 360°, tube longueur 160mm.

Propriétés :

- Objectif achromatique IOS, plan, semi-plan ou semi plan à correction infinie.
- Tête rotative sur 360° platine XY incorporée.
- Fond noir en option.



Figure II-4 : Le microscope optique.

A-3 Bain ultrason

Nous avons utilisé dans notre étude le bain ultrason de type **Elmasonic X-tra 150H** disponible au laboratoire LPCM Université de Laghouat. Le bain à ultrasons est constitué par un récipient en particulier en acier résistant à la cavitation inoxydable de taille 14 litres. Son Temps de chauffage et de nettoyage sont réglables il est également équipés de la fonction de « balayage », qui garantit une répartition homogène du champ ultrasonique et de température figure (II-5).



Figure II-5 : Robuste bain à ultrasons Elmasonic X-tra H

Tableau I-1 : Les produits utilisés

Quantité produit	Masse molaire (g/mol)	Purte (p)
HCl	36.46	32 %
KIO ₃	214	99 %
NaIO ₃	197.89	99 %
HIO ₃	175.91	99 %
LiIO ₃	181.8	99 %
CuCl ₂ .2H ₂ O	170.48	97 %
HNO ₃	63.01	87 %

II-2 Croissance cristalline et étude structurale de l'iodate de cadmium

Comme nous avons déjà vu dans la première partie bibliographique la synthèse des différents polymorphes et leurs cristallogénèses sont très difficiles, donc nous avons pensé dans cette deuxième partie expérimentale de chercher une nouvelle méthode de cristallogénèse.

Une série de manipulation a été réalisée, Notre étude est basée sur le changement des milieux dans des différents températures, l'acide nitrique, le milieu aqueux et l'acide chlorhydrique, l'organigramme suivant résume le mode opératoire (figure II-6) :

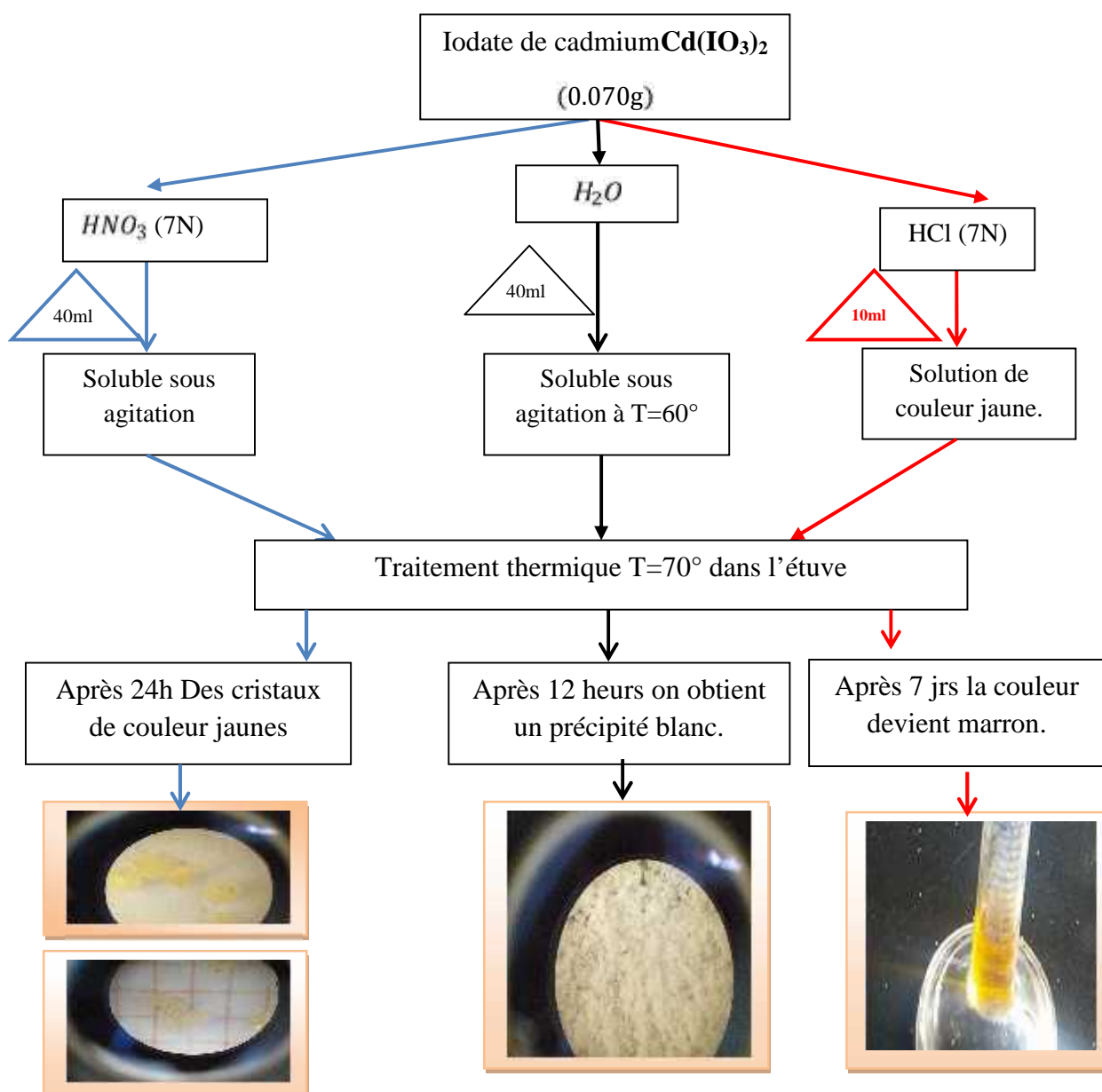


Figure II-6 : Le schéma de principe du mode opératoire

II- 2-1 Etude d'iodate de cadmium dans le milieu acide nitrique

A-1 Mode opératoire :

La méthode consiste à faire dissoudre l'iodate de cadmium (0.070g) dans (40ml) d' HNO_3 (7N), nous avons obtenu après 24 heures des cristaux de (0.1mm^3) de couleur jaune caractéristique de la phase $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ (Figure II-7).

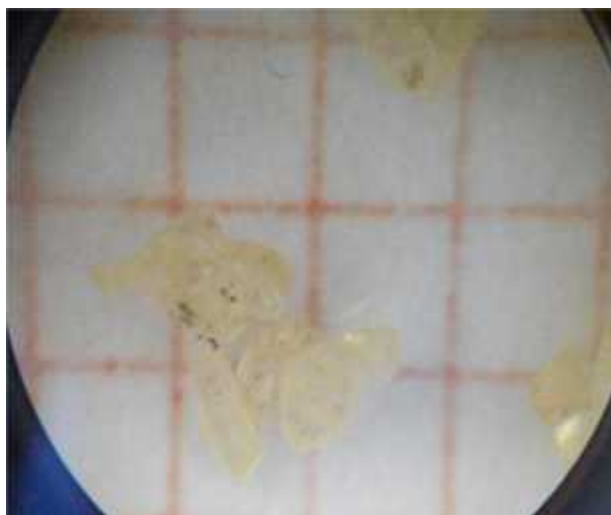


Figure II-7 : La morphologie de $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$

A-2 Caractérisation par l'infrarouge :

Pour confirmer cette phase il faut réaliser un spectre de diffraction des rayons X mais vu la non disponibilité nous avons essayé de confirmer l'existence des liaisons I-O à l'aide de la spectroscopie IR. La figure II-8 montre la présence de la liaison I-O dans le domaine de 400-600 cm^{-1} ce qui confirme qu'il s'agit bien de groupement iodate.

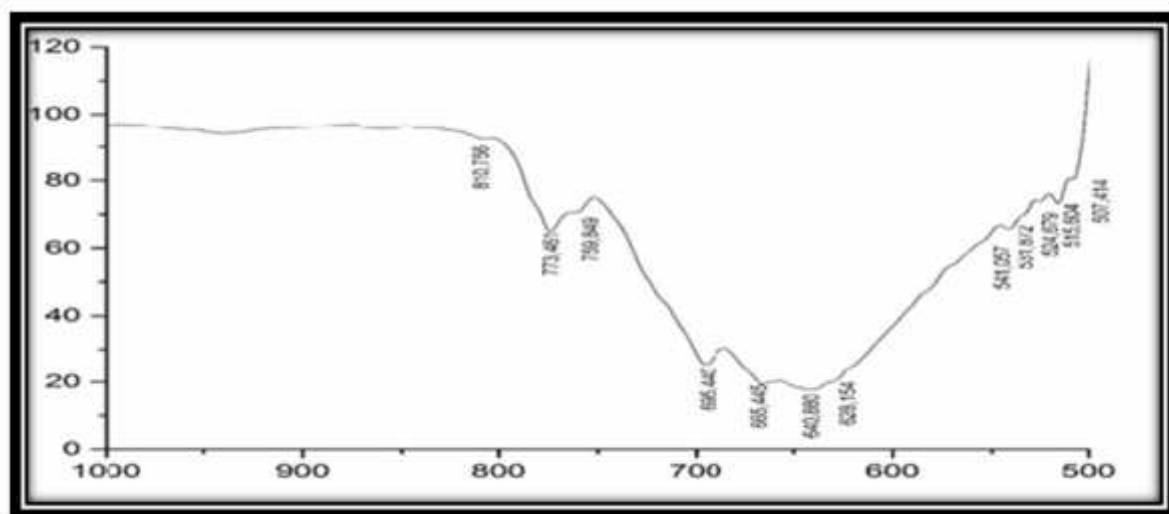


Figure II-8 : le spectre IR pour le composé $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$

II-2-2 Etude d'iodate de cadmium dans le milieu aqueux

B-1 Mode opératoire :

La synthèse consiste à faire dissoudre l'iodate de cadmium (0.07g) dans (40ml) d'H₂O. Nous avons obtenu après 12 heures une poudre très fine de couleur blanche (Figure II-9), alors nous avons conclu que à température ambiante et milieu aqueux, ces conditions ne sont pas favorable pour la cristallisation vu la vitesse de précipitation donc elle demande une étude cinétique plus profonde.

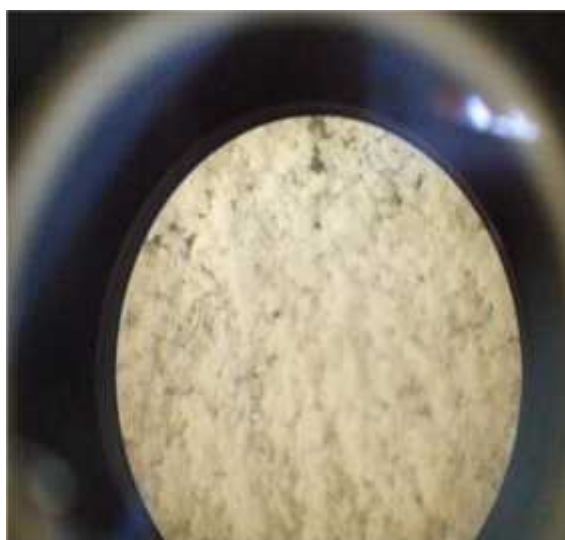


Figure II-9 : La morphologie de Cd(IO₃)₂ en milieu aqueux

II-2-3 Etude d'iodate de cadmium dans le milieu acide chlorhydrique

C-1 Mode opératoire :

Le premier protocole consiste à faire dissoudre l'iodate de cadmium (0.070g) dans (10 ml) de HCl (7N), nous avons obtenu après 24 heures une solution de couleur jaune très foncé presque orange, donc peut être le craquage de la molécule (Le groupement iodate devient iodure I₂ qui trouve en solution sous forme I₃).

Alors nous avons changé le protocole vers la préparation de la solution saturé de Cd (IO₃)₂, où nous avons mis une quantité de Cd(IO₃)₂ dans une solution de HCl (7N) jusqu'à la saturation puis nous avons mis la solution en bain ultrason (Bain marie) à T=40C° pendant 7jours la

solution est devenu orange très foncée (Figure II-10), alors nous avons conclu que le milieu HCl n'est pas favorable pour la recristallisation.



Figure II-10 : La solution saturée de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ en milieu HCl.

II-3- Etude structurale de la phase $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ et $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$:

II-3-1 Le diagramme de poudre simulé (DRX) :

a- Description du logiciel Poudrix :

Le Poudrix [27] est un programme de simulation de diagramme de diffraction en poudre. Pour la source de rayons X standard, le rayonnement synchrotron ou les neutrons. Il comprend le programme GETSPEC – il calcule les opérateurs de symétrie et les positions spéciales pour tout Groupe d'espace à partir du symbole du groupe spatial HALL- pour traiter n'importe quel groupe spatial donné selon les symboles HALL ou symboles HERMANN-MAUGUIN. Il est développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique à l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) France. Nous avons utilisé ce programme pour faire une simulation de diagramme de poudre des deux phases et .

Nous avons fait entrer les données cristallographiques (.CIF) de la phase $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ et $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$. (La figure II-11) montre les paramètres de maille, système, groupe spatial.....

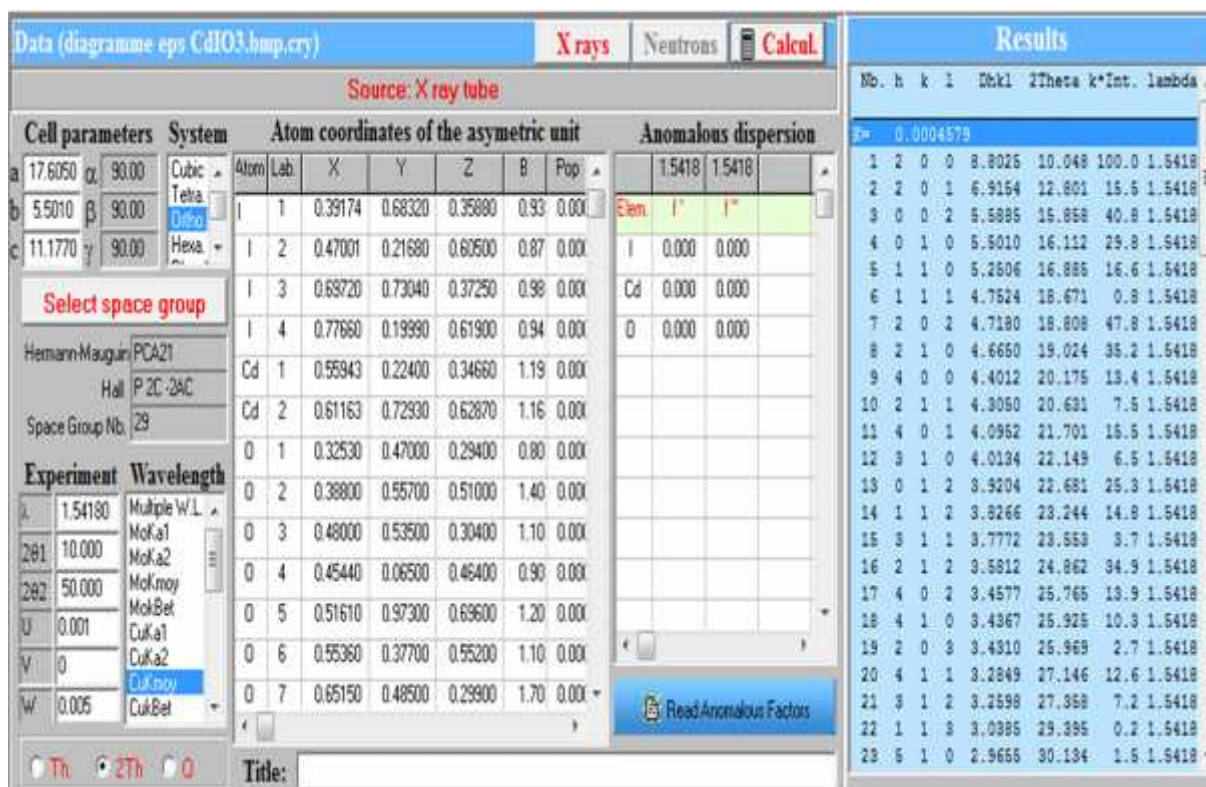
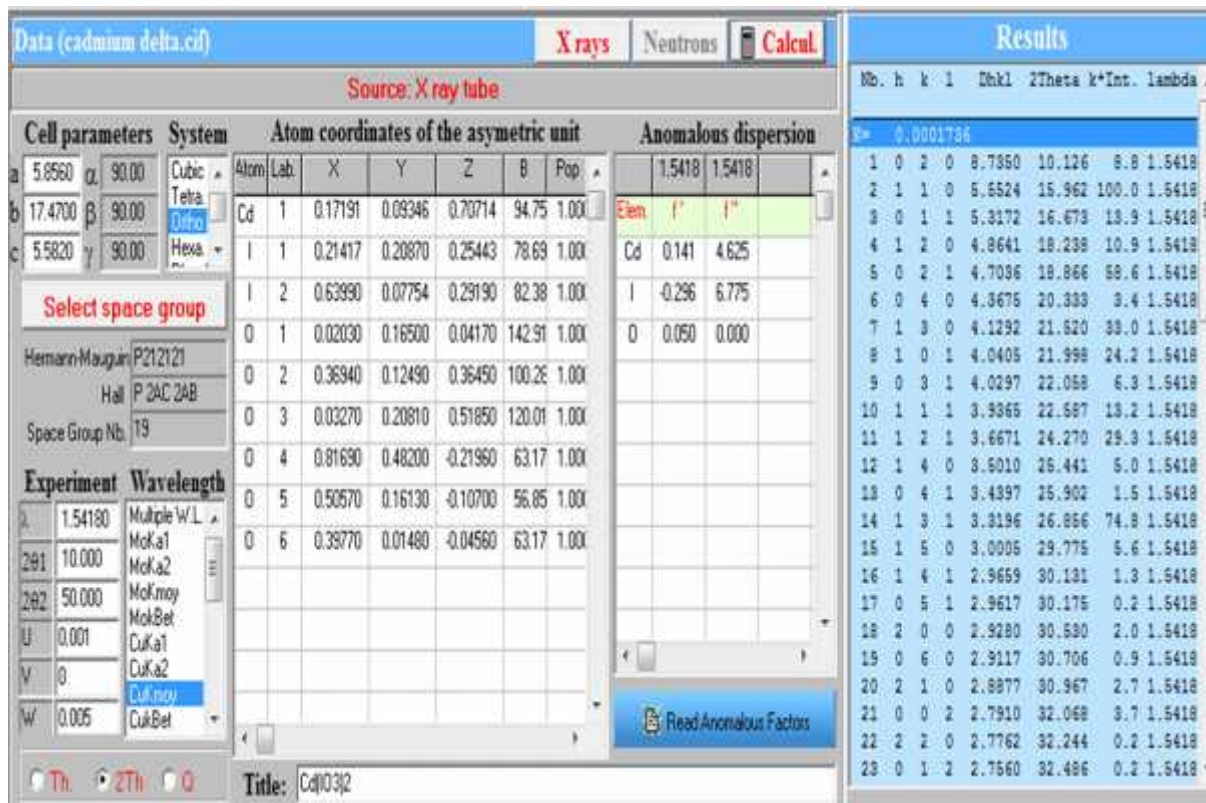


Figure II-11 : les données sur le logiciel Poudrix

b-Diagramme de poudre de la phase δ -Cd(IO₃)₂

Le spectre de diffraction théorique est obtenu (Figure II-12), dans la gamme de $2\theta=10^\circ$ à $2\theta=60^\circ$, ce polymorphe est caractérisé par plusieurs pics dont le plus intense est à $d=3.32 \text{ \AA}$

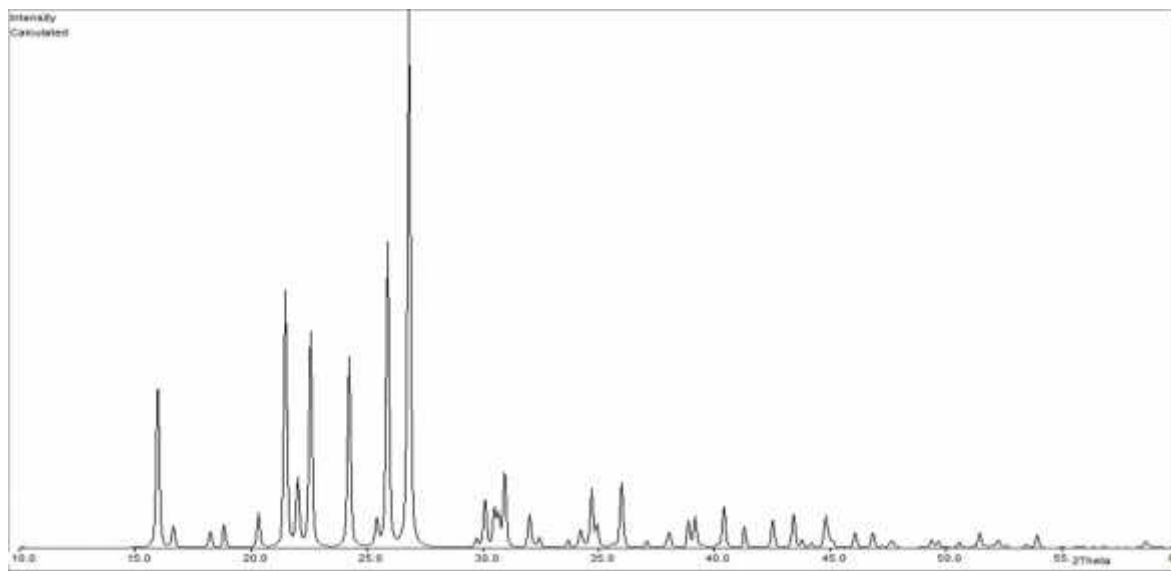


Figure II-12 : Diagramme théorique de diffraction de δ -Cd(IO₃)₂

c- le diagramme de poudre de la phase ϵ -Cd(IO₃)₂

Le spectre de diffraction théorique est donnée dans la (Figure II-13), la gamme choisie est de $2\theta=10^\circ$ à $2\theta=60^\circ$, ce polymorphe est caractérisé par son pic principal $d = 3.26 \text{ \AA}$.

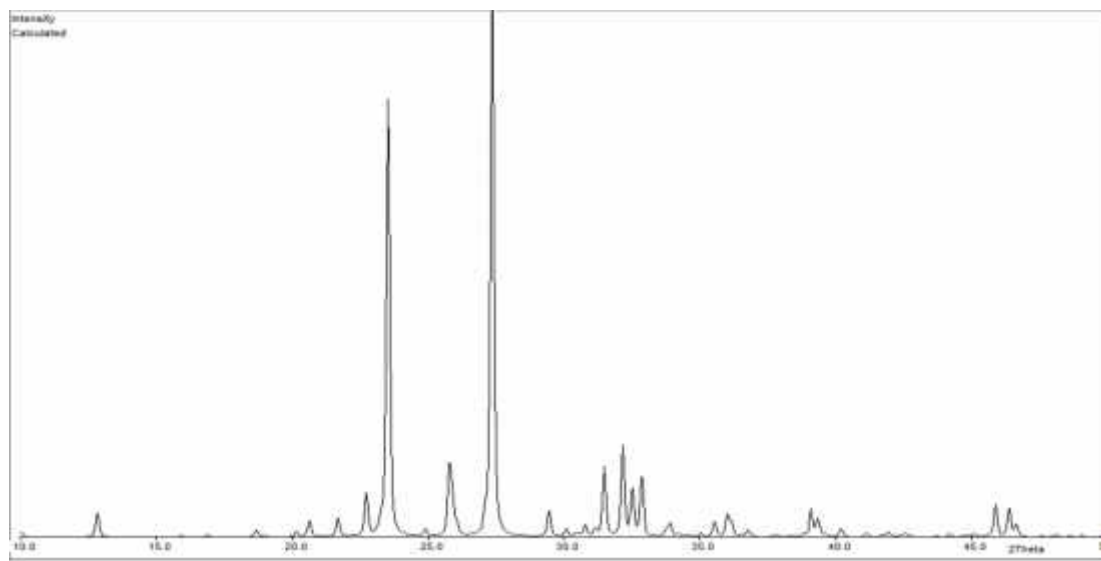


Figure II-13 : Diagramme théorique de diffraction de ϵ -Cd(IO₃)₂

II-3-2 Description des structures :

Pour décrire une structure il faut dessiner la molécule en 3D pour cela nous avons utilisé deux logiciels le premier le logiciel Diamond pour décrire la phase et le deuxième le logiciel Gretep pour décrire la phase (figure II-14).

The screenshot displays the Gretep software interface with several panels:

- System Cell:** Shows unit cell parameters: a = 17.6050, b = 5.5010, c = 11.1170, $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$, $\gamma = 90.000$.
- Standard symbols:** Lists symbols like C222, F222, I212121, PMM2, PMC21, PCC2, PMA2, and PCA21.
- GETSPEC symbols:** Lists symbols like P222, P2221, P21212, P21211, P21221, P212121, P212121B, and C2221 with their corresponding Hall and Group numbers.
- Asymmetric unit contents:** A table listing atoms and their coordinates.
- Equivalent positions:** A table showing the 4 equivalent positions for the space group PCA21.

Atom	Label	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	Uiso
1	I	1	0.39174	0.68320	0.35880						0.93000
2	I	2	0.47001	0.21680	0.60500						0.87000
3	I	3	0.69720	0.73040	0.37250						0.98000
4	I	4	0.77664	0.19990	0.61900						0.94000
5	Cd	1	0.55943	0.22400	0.34660						1.19000
6	Cd	2	0.61193	0.72930	0.62870						1.16000
7	O	1	0.32530	0.47000	0.29400						0.80000
8	O	2	0.38800	0.55700	0.51000						1.80000
9	O	3	0.48000	0.53500	0.30400						1.40000
0	O	4	0.45440	0.06500	0.46400						1.10000
1	O	5	0.51610	0.97300	0.69600						0.90000
2	O	6	0.53360	0.37700	0.55200						1.20000
3	O	7	0.65150	0.48500	0.29900						1.10000
4	O	8	0.61170	0.89000	0.43800						1.70000
5	O	9	0.70790	0.58000	0.52100						1.60000
6	O	10	0.69450	0.03000	0.68800						1.40000

Nb	a	b	c	Sel.
1	X	Y	Z	*
2	-X+1/2	Y	Z+1/2	*
3	X+1/2	-Y	Z	*
4	-X	-Y	Z+1/2	*

Figure II-14 : Les données de sur le logiciel Gretep

Pour la première phase nous avons fait entrée les données cristallographiques sous forme de (.cif) , Les deux tableaux résumes les données cristallographiques. Tableau II-2et Tableau II-3.

Tableau II-2 : Données cristallographiques pour $-Cd (IO_3)_2$

Formule	$-Cd (IO_3)_2$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ N°(19)
a(Å)	5,856
b(Å)	17,470
c(Å)	5,582
$\alpha(^{\circ})$	90°
$\beta(^{\circ})$	90°
$\gamma(^{\circ})$	90°
V(Å ³)	571,06

Tableau II-3 : les coordonnés des atomes pour $-Cd (IO_3)_2$

Atome	X	Y	Z
<i>Cd1</i>	<i>0,17191</i>	<i>0,09340</i>	<i>0,70714</i>
<i>I1</i>	<i>0,21417</i>	<i>0,20870</i>	<i>0,25443</i>
<i>I2</i>	<i>0,63699</i>	<i>0,07754</i>	<i>0,02919</i>
<i>O1</i>	<i>0,02030</i>	<i>0,16500</i>	<i>0,04170</i>
<i>O2</i>	<i>0,36940</i>	<i>0,12490</i>	<i>0,36450</i>
<i>O3</i>	<i>0,03270</i>	<i>0,20810</i>	<i>0,51850</i>
<i>O4</i>	<i>0,81690</i>	<i>0,04820</i>	<i>0,21960</i>
<i>O5</i>	<i>0,50570</i>	<i>0,16130</i>	<i>0,10700</i>
<i>O6</i>	<i>0,39770</i>	<i>0,01480</i>	<i>0,04560</i>

A- Description de structure de $-Cd(IO_3)_2$:

Dans le composé $-Cd (IO_3)_2$ les atomes Cd-Cd sont connectés entre eux par l'atome d'oxygène O6 avec une distance Cd....Cd égale à 4,392Å. Le cadmium Cd est relié à sept atomes d'oxygène (figure II-15).

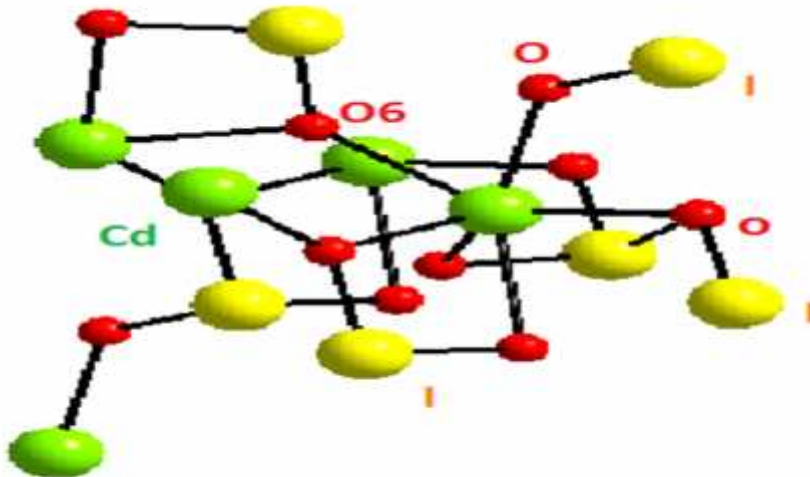


Figure II-15 : L'environnement de Cd dans le composé $-Cd (IO_3)_2$.

A-1 Environnement de groupes iodates :

Dans la structure $-Cd (IO_3)_2$, le groupement I(1) O_3 est lié à 5 atomes de cadmium, par le biais de l'oxygène, il est monodente vis-à-vis de deux et bidente vis-à-vis des trois autres atomes de cadmium par l'intermédiaire de O1, O2 et O3 et l'atome O5 en liaison faible avec I1 (figure II-16-a).

Le groupement I(2) O_3 est lié en bidente avec quatre atomes de cadmium par le biais de six oxygènes par des liaisons courtes (O4,O5,O6), et des liaisons longues (O1,O4,et O2) (figure II-16-b). Le tableau II-3 résume les différentes longueurs des liaisons ainsi que les angles.

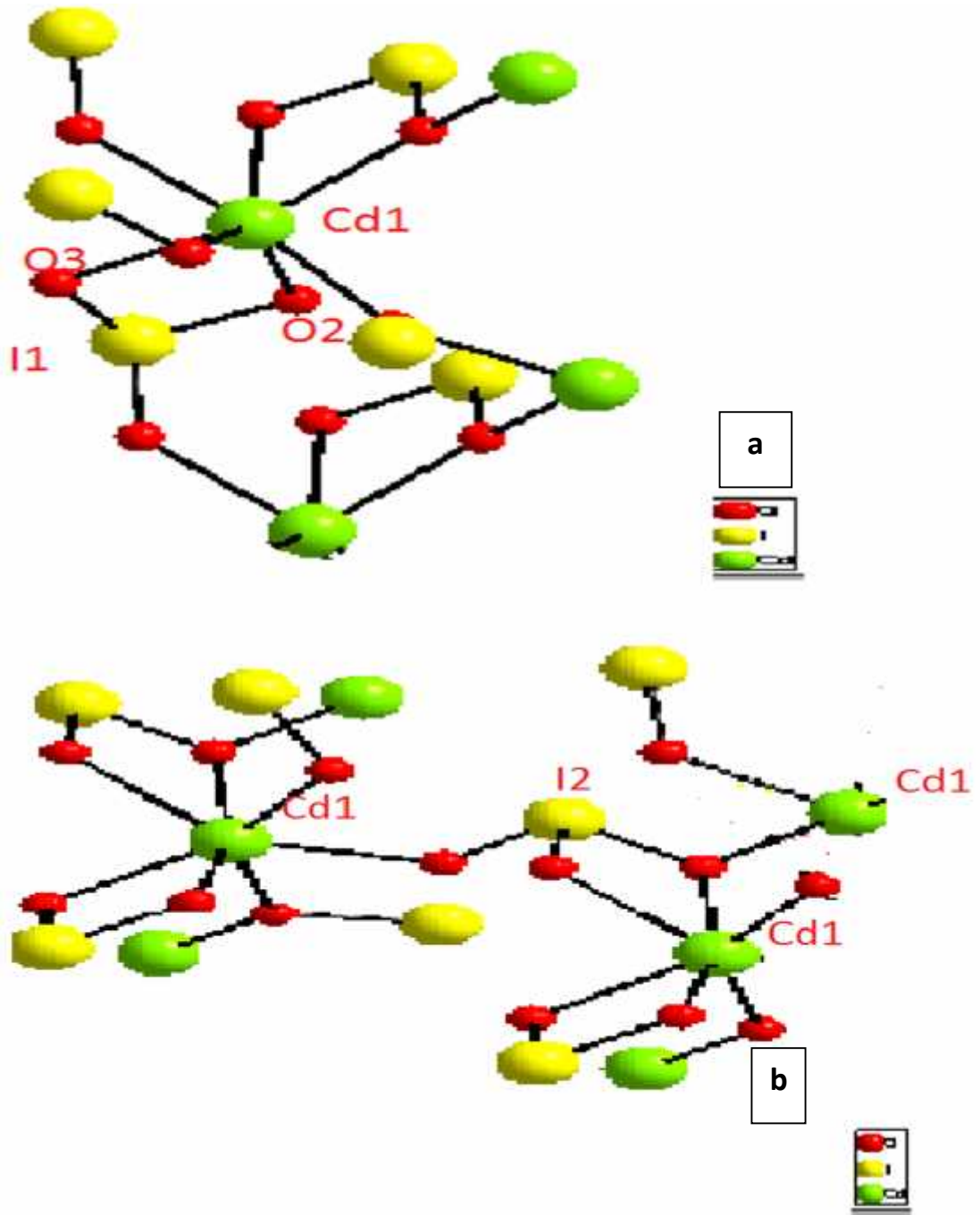


Figure II-16 : Environnements de l'iode I1 et I2 dans le composé $\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$

a -Environnement de I1.

b- Environnement de I2

Tableau II-4 : longueurs (Å) et quelques angles (°) dans $-Cd(IO_3)_2$.

$-Cd(IO_3)_2$			
Liaison	(Å)	Angle(°)	
<i>Cd-O4</i>	2,262	<i>O1-Cd-O4</i>	72,74
<i>Cd-O2</i>	2,302	<i>O3-Cd-O2</i>	66,91
<i>Cd-O6</i>	2,354	<i>O3-Cd-O5</i>	92,97
<i>Cd-O6</i>	2,394	<i>O3-Cd-O6</i>	110
<i>Cd-O3</i>	2,405	<i>Cd-O6-I2</i>	118,0
<i>Cd-O1</i>	2,416	<i>Cd-O4-O3</i>	103,9
<i>Cd1-O5</i>	2,510	<i>I1-O1-O2</i>	39,63
<i>Cd1-I1</i>	3,240	<i>Cd-O6-Cd</i>	135,3

Le calcul de la valence (Tableau II-5) montre que le cadmium adopte une valence de 1.98~ 2

Tableau II-5 : Valence de cadmium-Cd $(IO_3)_2$ [8]

	CN= 7		CN=6
$-Cd(IO_3)_2$	<i>Cd</i>	$V_{Cd-O}= 1,98$	$V_{Cd-O}=1,97$

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle Figure II-17 pour la structure $-Cd(IO_3)_2$ dans la quelle les cadmiums sont connectés à travers des iodates. Les polyèdres de coordination des atomes de cadmium forment des chaines parallèles les unes aux autres.

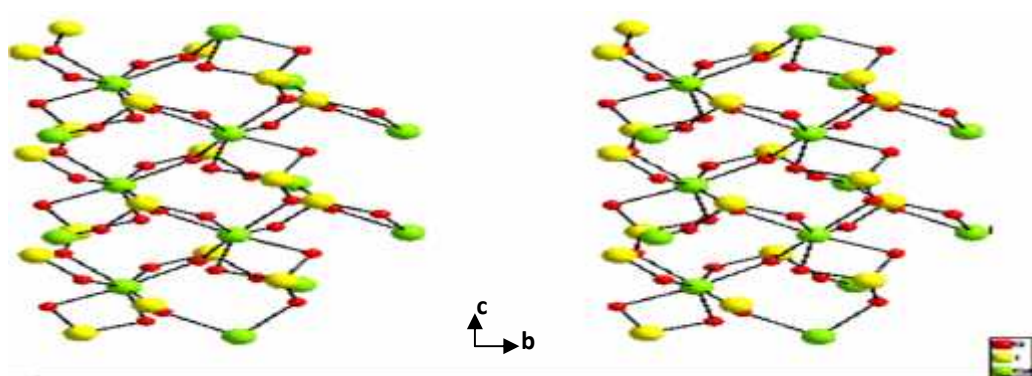


Figure II-17 : Structure du $-Cd(IO_3)_2$ en projection sur le plan (100)

B- Etude structurale de la phase ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$:

Le polyèdre de cadmium dans ce composé figure II-18-a, peut être décrit comme un octaèdre capé, dont la liaison la plus longue est Cd1-O11 : 2,596Å et un deuxième octaèdre déformé Cd2-O6 figure II-18-b.

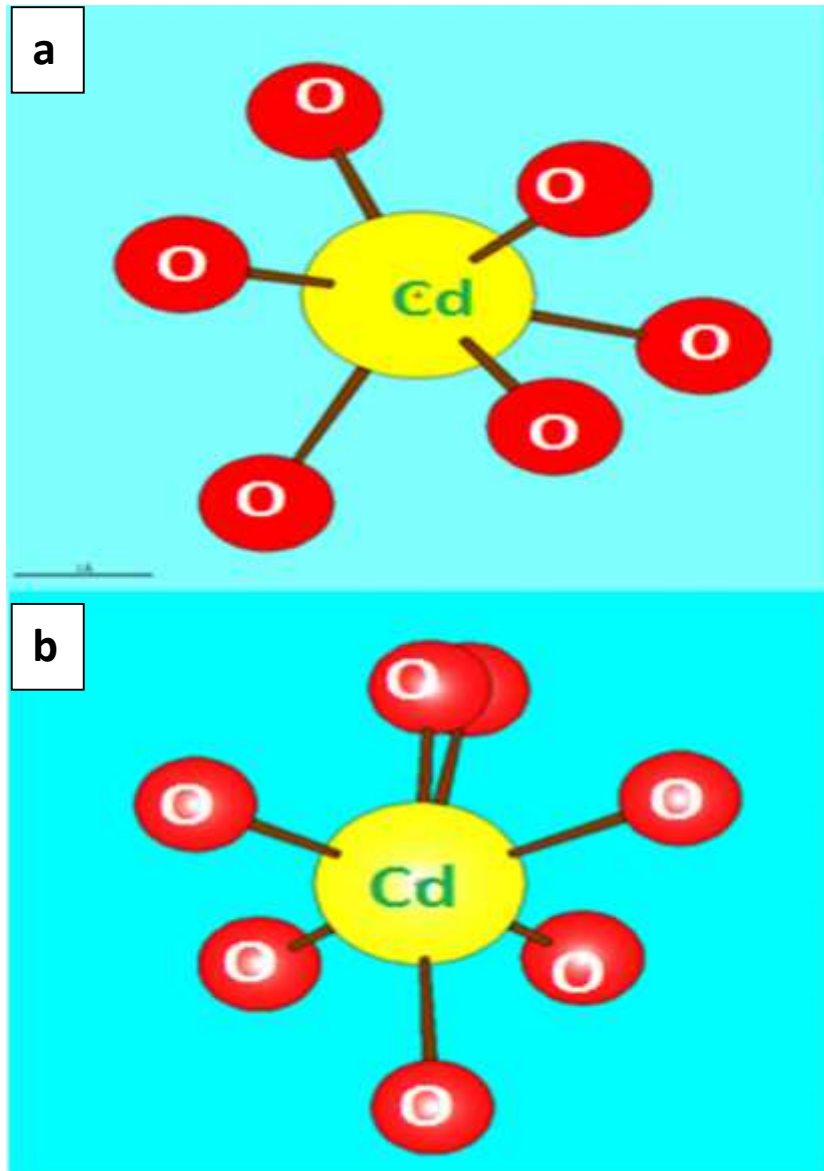


Figure II-18 : Les polyèdre de coordination du cadmium dans la structure de ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$.

L'atome de Cd1 est lié à sept atomes d'oxygène appartenant à six anions iodates différents ; un anion $\text{I}(2)\text{O}_3$ bidente lié à deux atomes d'oxygène O4 et O6, et les cinq autres anions mono-dentes. Deux anions $\text{I}(3)\text{O}_3$ lié à deux atomes d'oxygène O8 et O7.(Figure II-19)

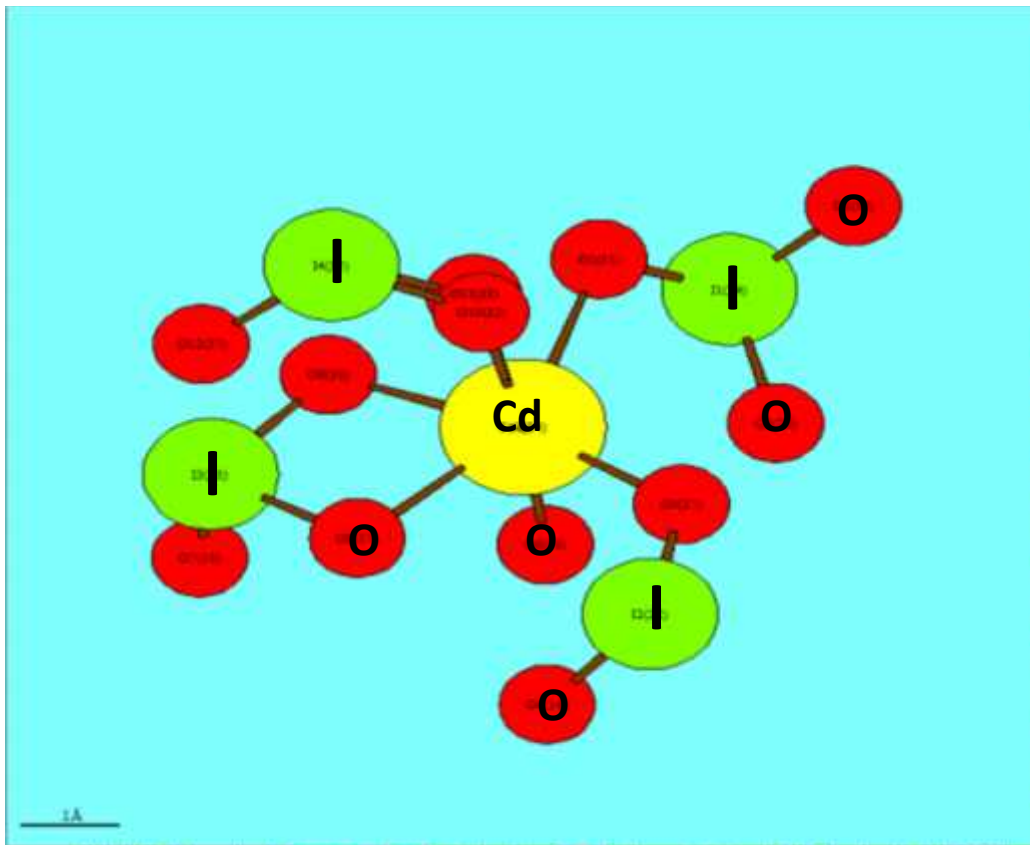


Figure II-19: Environnement de l'atome de Cd1.

L'atome de Cd2 est coordonné à six atomes d'oxygène appartenant à cinq anions iodates différents ; un anion $I(3)O_3$ bidenté lié a deux atomes d'oxygène O9 et O6, et les quatres autres anions mono-dentes. (Figure II-20)

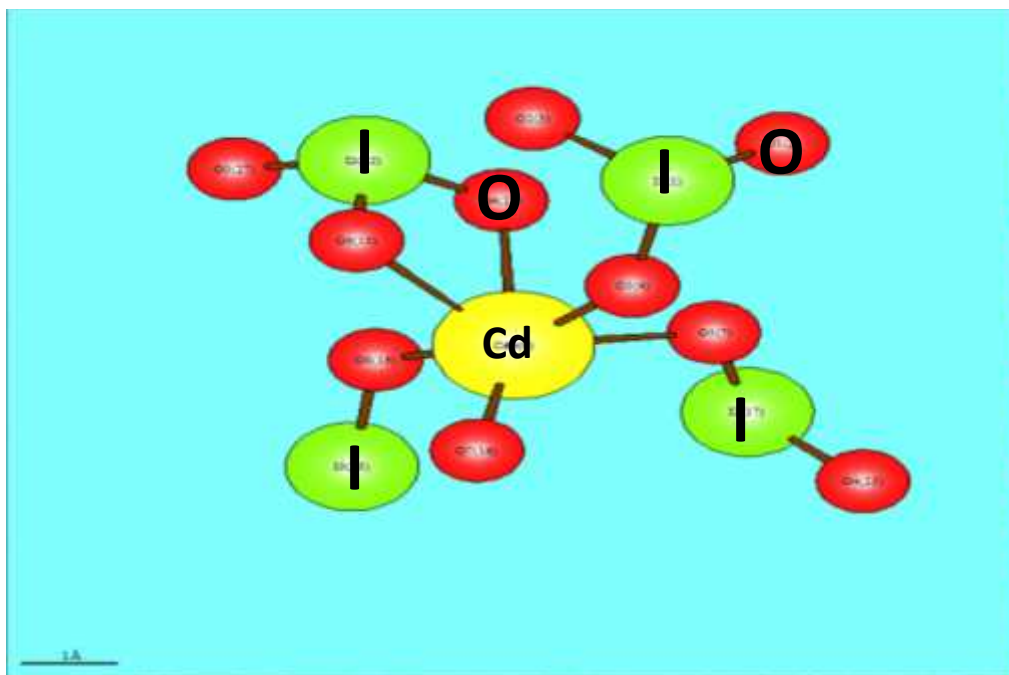


Figure II-20 : Environnement de l'atome de Cd2

B-1 Environnement de groupe iodate :

Le groupement $I(1)O_3$ est lié à deux atomes de cadmium Cd1 et Cd2 ; par l'intermédiaire de l'oxygène O1 et O3 il est monodentate vis-à-vis d'un Cd1 la longueur de liaison Cd-I1 3.888Å et avec le deuxième Cd2-I1 3.420Å formant un cycle de connexion de six atomes. (Figure II-21).

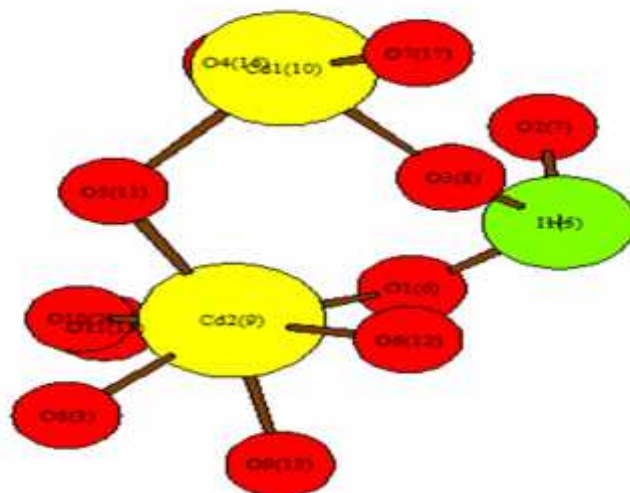


Figure II-21 : Environnement de groupement I1

L'anion $I(O_3)_2$ est coordonné à trois atomes de cadmium. Cet anion est bis-monodentate avec deux atomes de cadmium Cd1 et Cd2 par le biais de l'atome d'oxygène O5 et monodentate avec le Cd2 par le biais de l'oxygène O6. La longueur de liaison I2-Cd1 est 3.655Å et I2-Cd2 sont 3.675Å et 3.776Å. (Figure II-22).

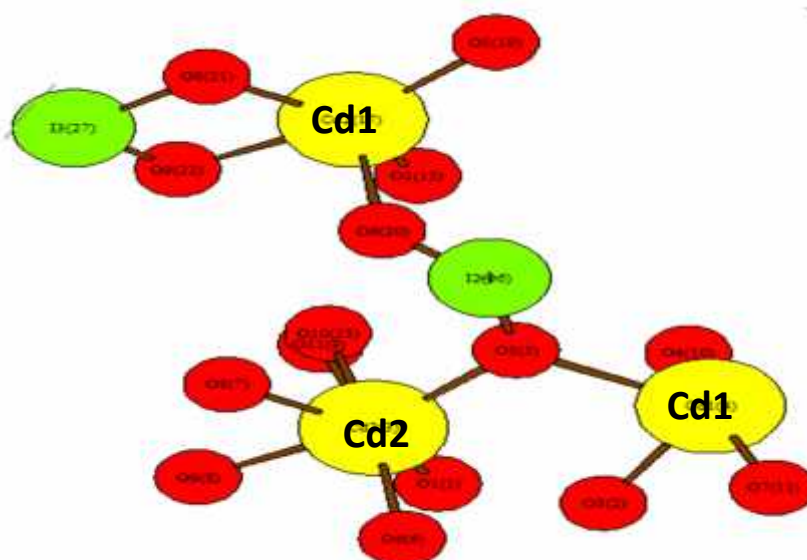


Figure II-22 : Environnement de groupement I2

Le groupement $I(3)O_3$ est coordonné à deux atomes de cadmium ; il est monodente avec le premier cadmium Cd1 et bidente avec le deuxième ce dernier forme un cycle à quatre atomes. Un cycle de connexion de six atomes est formé pour lier les deux polyèdres de cadmium.(Figure II-23).

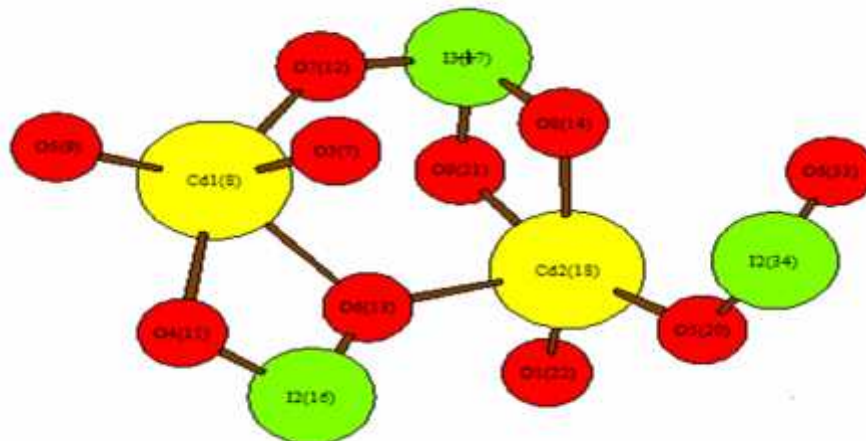


Figure II-23 :Environnement de groupement I3

$I(4)O_3$ est coordonné à une seul atome de cadmium Cd2 dont un en coordination monodente. (Figure II-24).

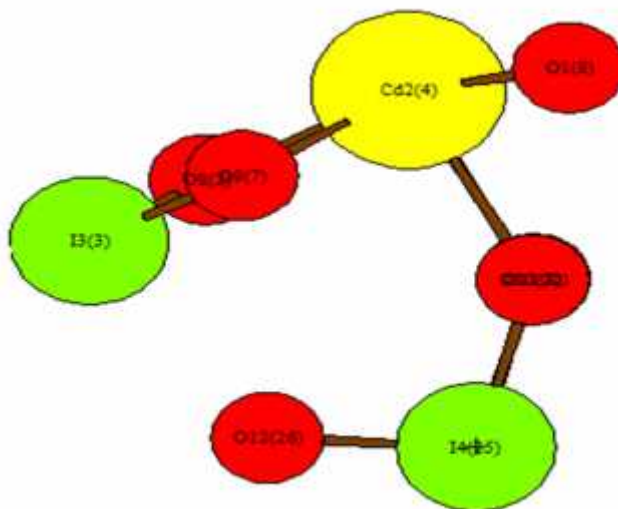


Figure II-24: Environnement I4

Dans la phase $-Cd(IO_3)_2$, les deux atomes de cadmium Cd1 et Cd2 portent deux coordinations différentes (Tableau II-6).

Tableau II-6 : Calcul de la valence du cadmium dans la structure des composés $Cd(IO_3)_2$

	CN= 7	CN = 6
$-Cd(IO_3)_2$	Cd1 $V_{Cd1-O} = 2,04$	$V_{Cd1-O} = 1,88$
	Cd2 $V_{Cd2-O} = 2,07$	$V_{Cd2-O} = 2,01$

Pour Cd1, la valeur de la valence la plus proche des deux est obtenue pour la coordinence 7. Cette coordinence est caractérisée par six liaisons Cd1-O courtes de longueurs comprises entre 2,227Å et une liaison Cd1-O 2,596Å.

Alors que pour Cd2 la valeur de la valence la plus proche des deux est obtenue pour la coordinence 6. Cette coordinence est caractérisée par des liaisons Cd2-O courtes comprises entre 2,228Å et 2,413Å. Le tableau II-7 résume les différentes longueurs de liaison et les angles.

Tableau II-7 : Données cristallographiques et affinement structural pour $-Cd(IO_3)_2$

$-Cd(IO_3)_2$			
Liaison	(Å)	Angle(°)	
Cd1-O7	2,227	O1-Cd1-O4	85,3
Cd1-O3	2,258	O3-Cd1-O5	81,4
Cd1-O8	2,292	O3-Cd1-O6	85,0
Cd1-O5	2,400	O3-Cd1-O7	84,9
Cd1-O4	2,427	O3-Cd1-O8	161,5
Cd1-O6	2,444	O1-Cd2-O3	611
Cd1-O11	2,596	O1-Cd2-O5	110,7
II-O1	1,806	O1-Cd2-O6	95,9
II-O2	1,826	O1-Cd2-O8	151,7

B-2 Description de la structure

Les deux polyèdres CdIO_7 et Cd_2O_6 sont connectés entre eux par trois type ponts correspondants aux atomes d'oxygène coordination O5-O6 et O8. Ces ponts conduisent à la formation cycle de connexion 2 et 6.

Finalement la structure cristalline de $-\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ résulte de l'assemblage de ces feuilletts à travers les trois liaisons fortes du groupement $\text{I}(4)\text{O}_3$, (figure II-25).

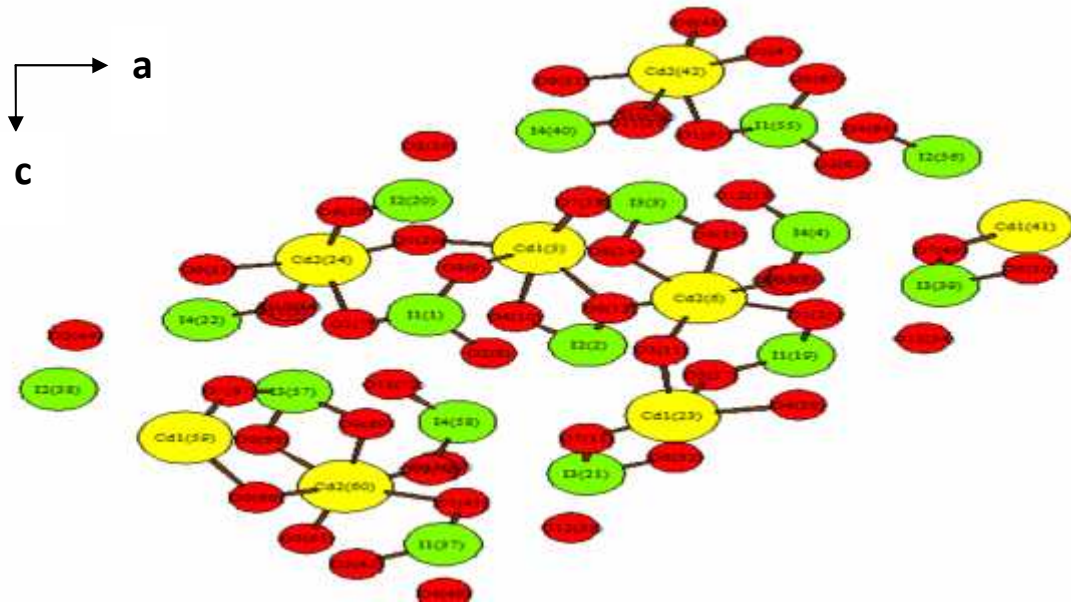


Figure II-25 : Structure du $-\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ en projection sur le plan (010).

II-4 Etude du système Cuivre-Iodate

En ajoutant goutte à goutte, de l'iodure de potassium à une solution d'azotate de cuivre, additionnée d'acide azotique, ont obtenu, après quelques jours de beaux cristaux tricliniques, bleus, d'iodate hydraté $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce composé se forme très rapidement, à l'état pulvérulent, quand on verse un sel de cuivre bivalent dans une solution concentrée d'acide iodique [27]. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'ammoniaque. Il se déshydrate vers 240° , puis perd de l'iode et de l'oxygène, pour se transformer en oxyde. L'iodate hydraté se dissout dans l'acide azotique concentré, et le liquide, évaporé au bain-marie, donne naissance à des cristaux verts de sel anhydre[27].

L'étude structurale des iodates métalliques $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, et Cu^{2+}) révèlent qu'ils sont isotypes. Ils cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1$, avec une métrique proche du système hexagonal ($a \approx c$ et $\beta \approx 120^\circ$) [26].

Nous avons choisis le Cu^{2+} pour maîtriser la synthèse d'un iodate métallique optiquement actif. Pour cela nous avons choisi l'organigramme suivant (Figure II-26)

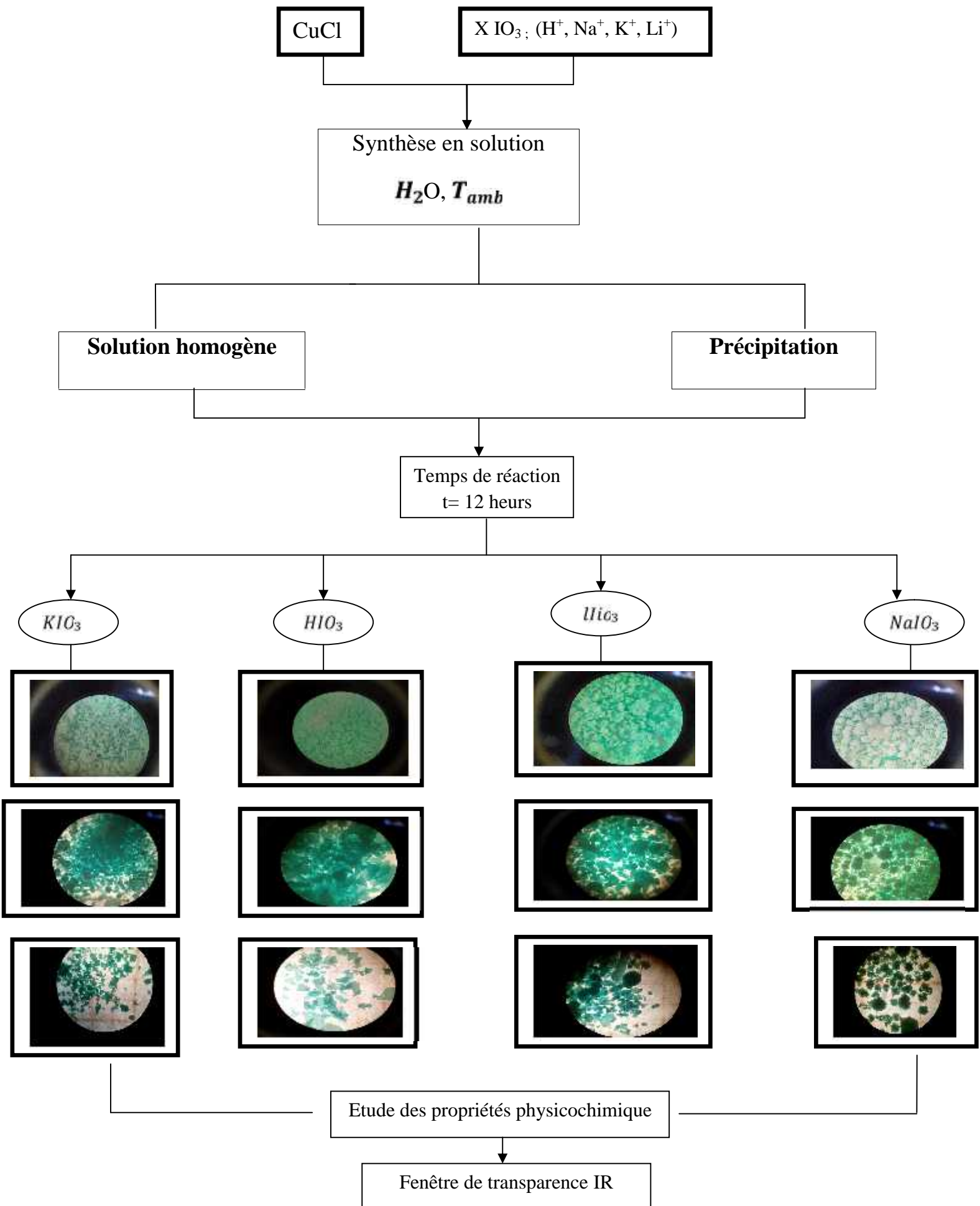
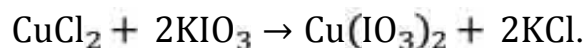


Figure II-26 : Le schéma de principe du mode opératoire

II-4-1 Etude du système $\text{CuCl}_2\text{-KIO}_3$:

a-1 Mode opératoire :

On fait dissoudre le KIO_3 (0.428g) dans H_2O avec le chlorure de cuivre (0.170g) dont le rapport molaire (2 :1), puis le mélange réactionnel est mené à température ambiante selon la réaction suivant :



Après 12 heures nous avons obtenu des cristaux de couleur bleu, la couleur bleu caractéristique des ion Cu^{2+} (Figure : II-27) Le rendement de la réaction vaux $\rho = 65.21\%$.

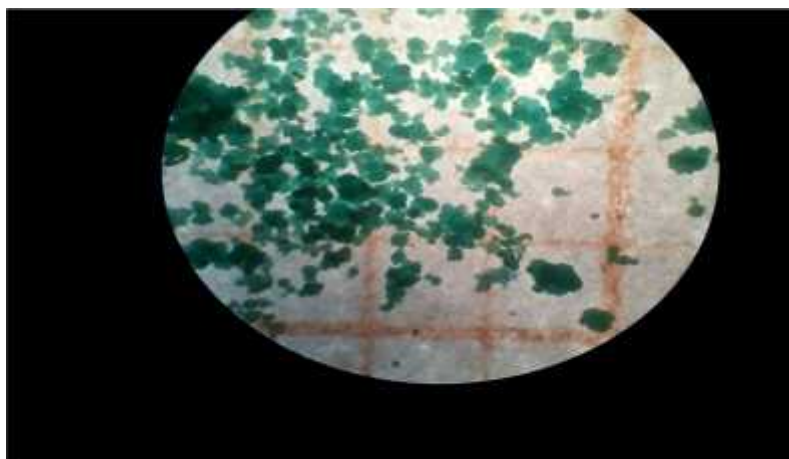


Figure II-27 : la morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-KIO}_3$

a-2 Caractérisation par IR :

L'existence de la bande d'absorbance entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ révèle l'existence de la liaison I-O du groupement iodate et vu l'absence de la bande entre $3000\text{ et }3600\text{ cm}^{-1}$ donc notre composé n'est pas hydraté, on peut dire que nous avons synthétisé le $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ sans avoir une idée si c'est un $-\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ ou $-\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ (Figure II-28).

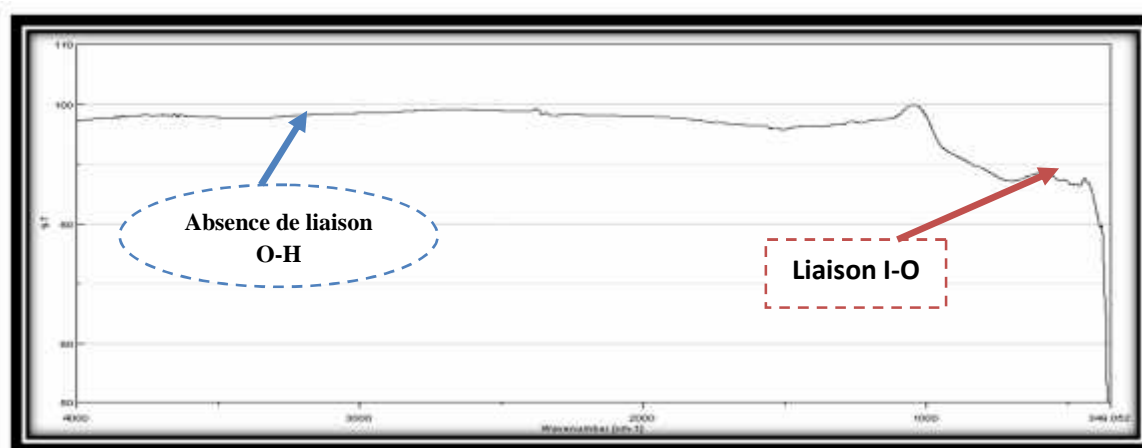
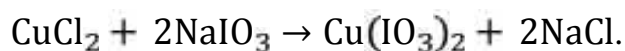


Figure II-28 : Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-KIO}_3$

II-4-2 Etude du système $\text{CuCl}_2\text{-NaIO}_3$

a-1 Mode opératoire :

On fait dissoudre le NaIO_3 (0.396) dans H_2O avec le chlorure de cuivre (0.170g) dont le rapport molaire (2 :1), puis le mélange réactionnel est mené à température ambiante selon la réaction suivant



Après 12 heures nous avons obtenu des cristaux de couleur bleu de forme sphérique (Figure : II-29) le rendement de la réaction vaux $\rho = 83.03\%$.

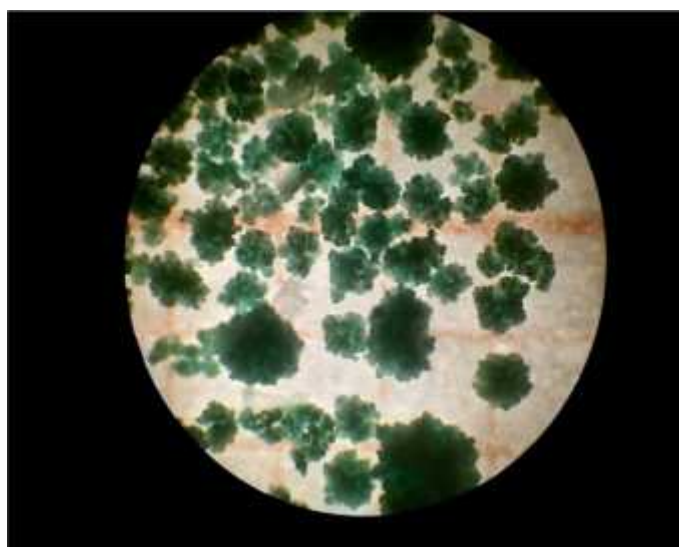


Figure : II-29 : la morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-NaIO}_3$

b-2 Caractérisation par IR :

L'existence de la bande d'absorbance entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ révèle que notre composé a la liaison I-O et vu l'absence de la bande entre $3000\text{ et }3600\text{ cm}^{-1}$ donc notre composé n'est pas hydraté (Figure II-30).

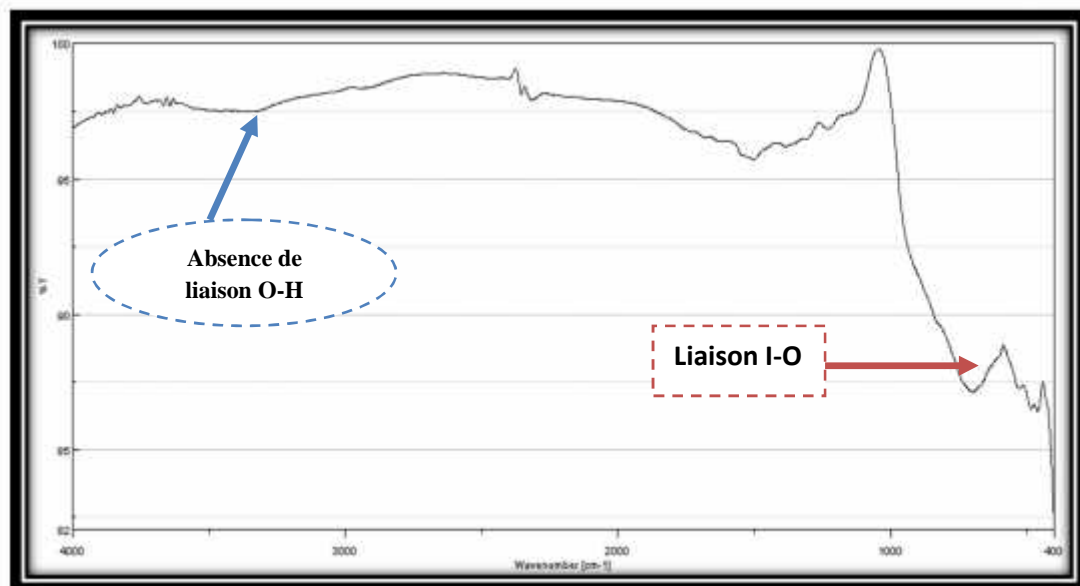
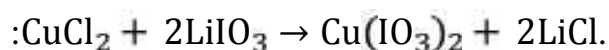


Figure II-30 : Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-NaIO}_3$

II-4-3 Etude du système $\text{CuCl}_2\text{-LiIO}_3$:

a-1 Mode opératoire :

On fait dissoudre le LiIO_3 (0.369g) dans H_2O avec le chlorure de cuivre (0.170g) dont le rapport molaire (2 :1), puis le mélange réactionnel est mené à température ambiante selon la réaction suivant



Après 12 heures nous avons obtenu des cristaux de couleur bleu (Figure II-31) le rendement de la réaction vaux $\rho = 83.34\%$.

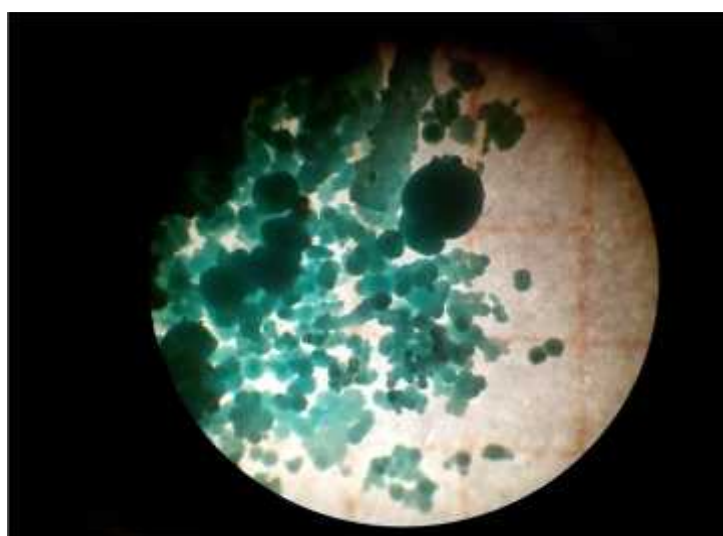


Figure II-31: La morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-LiIO}_3$

b-2 Caractérisation par IR :

L'existence de la bande d'absorbance entre 400-600 cm^{-1} révèle que notre composé a la liaison I-O et vu l'absence de la bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} donc notre composé n'est pas hydraté (Figure II-32).

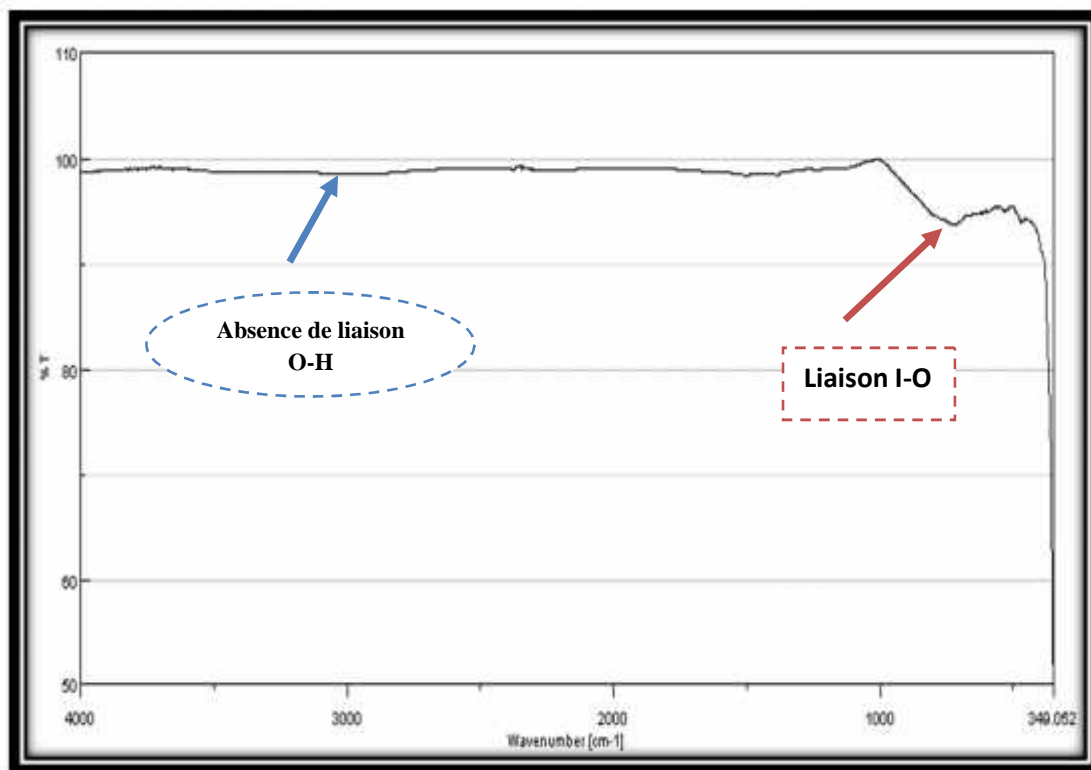
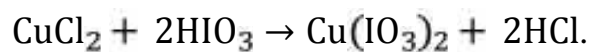


Figure II-32 : Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-LiIO}_3$

II-4-4 Etude du système $\text{CuCl}_2\text{-HIO}_3$

a-1 Mode opératoire :

On fait dissoudre le HIO_3 (0.352g) dans H_2O avec le chlorure de cuivre (0.170g) dont le rapport molaire (2 :1), puis le mélange réactionnel est mené à température ambiante selon la réaction suivant



Après 12 heures nous avons obtenu des cristaux de couleur bleu (Figure II-33) le rendement de la réaction vau $\rho = 80.45\%$.

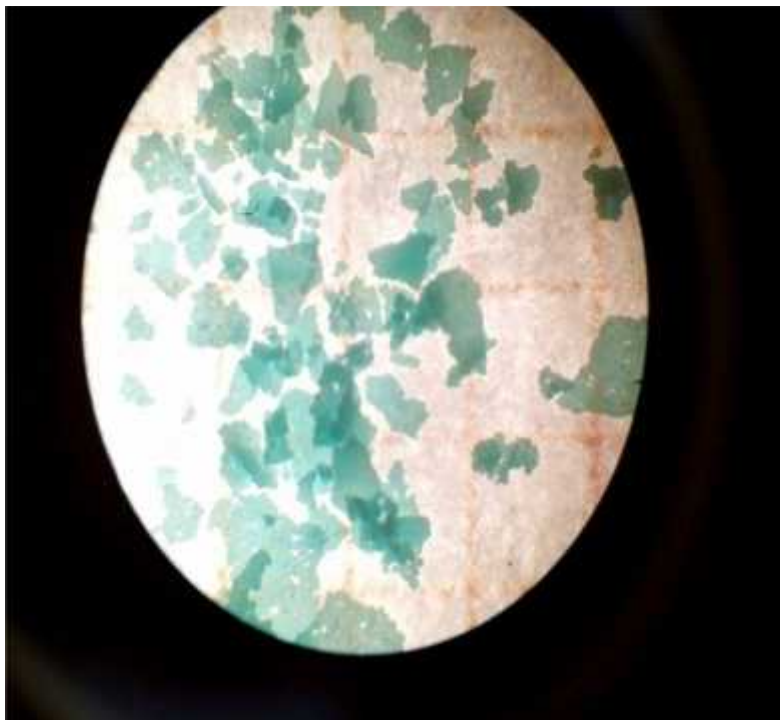


Figure II-33 : La morphologie du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-HIO}_3$

b-2 Caractérisation par IR :

L'existence de la bande d'absorbance entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ révèle que notre composé a la liaison I-O caractéristique du groupement iodate et vu l'apparition de une bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} donc notre composé est hydraté (Figure II-34) donc on peut conclure que nous avons synthétisé le composé $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$.

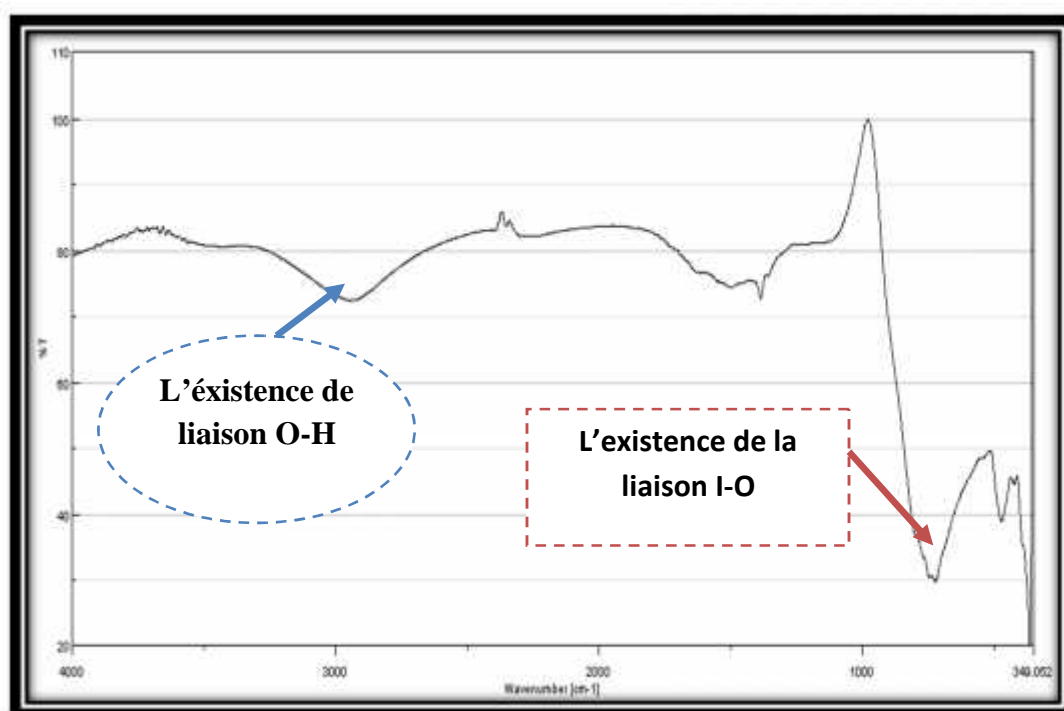


Figure II-34 : Spectre infrarouge du produit obtenu par le système $\text{CuCl}_2\text{-HIO}_3$

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Plusieurs laboratoires de recherches ont développé une ingénierie cristalline basée sur la conception de nouveaux matériaux pouvant posséder différentes propriétés telles que la conversion de fréquence, la piézoélectricité, ou la conductivité ionique. 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 [26]. 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 . Nous avons essayé dans cette présente étude de développer une technique de cristallogenèse préliminaire pour l'iodate de cadmium, les résultats obtenus lors de la réalisation de ce travail nous ont permis de définir assez précisément les conditions opératoires conduisant à la préparation du polymorphe Delta- $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$. Une étude structurale sur deux polymorphes Delta et Epsilon nous a permis de visualiser la différence structurale entre ces deux polymorphes optiquement actifs.

Dans ce travail nous avons essayé aussi de préparer l'iodate de cuivre, ce composé est non centrosymétriques donc actifs en optique non linéaire et malgré la non disponibilité de la technique de diffraction des rayons X, 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, sa morphologie et sa couleur bleu caractéristique de l'ion Cu^{2+} , en plus le $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$ par l'existence des bandes d'absorbances caractéristiques de la liaison I-O et H-O.

La réaction de base de préparation des iodates métalliques est maintenant bien contrôlée et la technique de caractérisation est bien maîtrisée. Le premier résultat obtenu avec le système $\text{Cd-IO}_3\text{-HNO}_3$ en particulier, est 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 des autres polymorphes.

Références bibliographiques

- [1] :P.A.Franken, A.E.Hill, C.W.Peters, G, Weinreich, Phys. Rev.Lett, 7,118, (1961)
- [2]S.Yan: Synthèse et etude structurales de complexes à oxo-anion de l'iode (V): vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble-France ; (2010).
- [3]:Chen, W ;Mouret, G ; Boucher, D ; Tittel, F.K : Mid-infrared trace gas detection using continuouswave difference frequency generation in periodically poled RbTiOAsO4. Appl. Phys. B72 (2001) 873-876.
- [4] :Taouti, M. B: Synthèse et caractérisations structurales d'iodates métalliques; matériaux laser convertisseurs de fréquences. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).
- [5] :j.G. Bergman, G.D.Brown,A.Ashkin,S.K.Kurtz , J.Appl.Phys.40,7(1969)2860.
- [6] : Ling Jing-Kui Wang Chao-GuoInstitutue of AcademicaSinica, Beijing 40,11(1982).
- [7]:H.Bach,H.Kuppers,Acta cryst.B34(1978)263.
- [8]Chen, X ; Xiao, W.Q ; Chang, X.N ; Zang, H. G/ Hydrothermal synthesis and crystal structure of strontium iodate, Sr(IO₃)₂.J.Alloys Compd.381(1-2)(2004) 229-233.
- [9]:Bentria, B ;Benbortal, D. ; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.. Zaccaro J.; Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics, part II, Hg (IO₃)₂. Solid state Sci. 5(2) (2003) 359-365.
- [10]:Phanon, D. ; Bentria, B. ; Jeanneau, E. ; Benbortal ; D. ; Mosset, A. ; Gautier-Luneau, I. ; Crystal structure of M (IO₃)₂ metal iodates, twinned by pseudo-merohedry, with M^{II}: Mg^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} and Zn^{II}. Z.Kristallogr.221(9)(2006) 635-642.
- [11]: Peter, S. ; Pracht, G. ; Lange, N. ; lutz, H. D. ; Zinc iodate – infrared and raman spectra, crystal structure of Zn(IO₃)₂.2H₂O. Z. Anorg. Chem. 626 (2000) 208-215.
- [12]: Chen, X. A. ; Xue, H. P. ; Chang, X.A. ; Zang, H.G. ; Xiao, W.Q.; Hydrothermal synthesis and crystal structures of Nd(IO₃)₃ and Al(IO₃)₃. J. Alloys Compd. 398 (2005) 173-178.
- [13]:Phanon, D. ;Mosset, A. ;Gautier-Luneau, I. : New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisation, second harmonic generation and optical transparency of M(IO₃)₃ metallic iodates. J.Mater. Chem. 17(11) (2007) 1123-1130.

- [14]:Chen, X. A. ; Xue, H. P. ; Chang, X.A. ; Zang, H.G. ; Xiao, W.Q.; Gallium tris (iodate), Ga (IO₃)₃. Actacrystallogr., Sect. C:Cryst. Struct.Commun.61 (2005) I 109- I110.
- [15] :Bray, T.H. ; Ling, J.; Choi, E. S.; Brooks, J.S.; Beitz, J. V.; Sykora, R. E.; Haire, R. G.; Stanbury, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Critical role of water content in the formation and reactivity of uranium, neptunium, and plutonium iodate under hydrothermal condition, implications for the oxidative dissolution of spent nuclear fuel. Inorg. Chem. 46(9) (2007) 3663-3668.
- [16] :Chen, X. A. ; Xue, H. P. ; Chang, X.A. ; Zhang, L. ; Zang, H.G. ; Xiao, W.Q.: Hydrothermal synthesis and crystal structures of two NLO compounds, NaIO₃·5H₂O and In(IO₃)₃. J. Alloys Compd.415 (2006) 261-265.
- [17]: Ngo, N.; Kalachnikova, K.; Assefa, Z. ; Haire, R. G. ; Sykora, R. E. : Synthesis and structure of In(IO₃)₃ and vibrational spectroscopy of M(IO₃)₃ (M= Al, Ga, In). J. Solid State Chem. 179 (2006) 3824-3830.
- [18]: Ok, K. M.: Halasyamani, P. S.: New d(0) transition metal iodates- synthesis, structure, and characterization of BaTi(IO₃)₆, LaTiO(IO₃)₅, Ba₂VO₂(IO₃)₄(IO₃), K₂MoO₂(IO₃)₄, and BaMoO₂(IO₃)₄·H₂O. Inorg. Chem. 44(7) (2005) 2263-2271.
- [19] Chang, H.Y.: Kim, S. H.; Halasymani, P. S.; Ok, K. M.: Alignment of lone pairs in a new polar material, synthesis, characterization, and functional properties of Li₂TiO(IO₃)₆ J. Am. Chem. Soc. 131(7) (2009) 2426-2427.
- [20]: Chang, H. Y.; Kim, S. H.; OK, K. M.; Halasyamani, P. S.: Polar or nonpolar A⁺ cation polarity control in A₂Ti(IO₃)₆ (A= Li, Na, K, Rb, Cs, Tl). J. Am. Chem. Soc. 131(19) (2009) 6865-6873.
- [21]: Sun; C. D.; Hu, C. L.; Kong, F.; Yang, B. P. ; Mao, J. G.: Syntheses and crystal structures of four new silver(I) iodates with d0-transition metal cations. Dalton Trans. 39 (2010) 1473-1479.
- [22]:Shehee, T. C.; Pehler, S. F.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Hydrothermal synthesis and structures of the homoleptic iodate complexes [M(IO₃)₆]²⁻ (M= Mo, Zr). J. Alloys compd.388(2) (2005) 225-229.
- [23]: Liu, X. M.; Li, G. H.; Hu, Y. W.; Yang, M.; Kong, X. G. ; Shi, Z. ; Feng, S. H. : Hydrothermal synthesis and crystal structure of polar and nonpolar compounds in indium iodate family. Cryst.Growth Des. 8(7) (2008) 2453-2457.
- [24]: Lan, Y. C. ; Chen, X. L. ; Tao, Z. ; Xie, A. Y.; Jiang, P. Z.; Xu, T.; Xu, Y. P. : X-ray powder diffraction data and rietveld refinement for a new iodate : (LiFe^{1/3})(IO₃)₂. Powder Diffr. 17(2) (2002) 132-134.

[25] :Bentria, B.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - préparation et caractérisation de nouveaux iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université de Batna-Algérie (2005).

[26] :Hebboul Z, Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire. Thèse de doctorat, Université Amar Theldji Laghouat-Algérie (2016).

[27] :P.Pascal Nouveaux traité de chimie minérale tome III.1957.

:

يركز هذا العمل على تطوير المواد الغير محورية للبصريات الغير خطية من خلال كيمياء بسيطة وغير مكلفة، قمنا بتقديم عرض بيبلوغرافي حول طرق التحليل وأطياف المساحيق لمختلف تعدد أشكال أيود الكادميوم. وقمنا كذلك بتقديم دراسة تمهيدية حول نمو البلورات لكل من دلتا و ابسيلون لأيودات الكادميوم، ووصف بنيوي لتعدد أشكال دلتا وابسيلون أخيرا تحليل ووصف أيودات النحاس.

: أيود الكادميوم/ أيود /

Résumé: Ce travail porte essentiellement sur l'élaboration des matériaux non centrosymétriques pour l'optique non linéaire par voie chimie douce et non couteuse. Nous avons présenté un bref rappel bibliographique sur les méthodes de synthèse et les spectres des poudres pour les différents polymorphes de l'iodate de cadmium et nous avons présenté aussi une étude préliminaire sur la croissance cristalline de delta-Cd(IO₃)₂ ainsi qu'une description structurale pour les deux polymorphes delta et epsilon puis une dernière partie sur la synthèse et caractérisation de l'iodate de cuivre Cu(IO₃)₂ et Cu(IO₃)₂ xH₂O.

Mots clés : Iodate de cadmium /Iodate de cuivre/ Croissance cristalline.

Abstract: This work focuses on the development of non-centrosymmetric materials for non-linear optics by chemistry soft and inexpensive. A brief review of the synthesis methods and powder spectra for the various polymorphs of cadmium iodate was presented and a preliminary study on the crystal growth of delta-Cd (IO₃)₂ was also presented, A structural description for the two delta and epsilon polymorphs. In the final part on the synthesis and characterization of copper iodate Cu (IO₃)₂ and Cu (IO₃)₂ xH₂O.

Keywords: Cadmium iodate /Copper iodate/ Crystal growth.