

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

عمار ثليجي  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم  
Faculté des Sciences

:  
Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière  
Filière : Chimie  
Option : Molécules et Matériaux Inorganiques

Présenté par :

Chellama Hadjer

THÈME

*Synthèse et Caractérisation des Matériaux  
à base d'iodate*

Président	M <sup>s</sup> Mohamed Benabdallah TAOUTI	MCB.UATL
Examineur	M <sup>elle</sup> Mouttah Dalila	MAA.UATL
Encadreur	M <sup>me</sup> Benmoulai –Hebboul Zoulikha	MAA.UATL

*Promotion 2015/2016*

## **Remerciement**

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire physicochimie des matériaux à l'université de Laghouat, dirigé par Saidat Aboubaker

Je tiens remercier très vivement madame Ben moulai-Hebboul Zoulikha maître assistant et chargé de cours à l'université de laghouat et membre dans l'équipe LPCM, pour avoir proposé ce sujet et l'intérêt qu'il a toujours témoigné à l'égard de mon travail, et les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués .

J'exprime mes sincères remerciements, à monsieur Med Ben abdallah Taouti, Maître de conférences et chef de département de génie des procédés à l'université de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury, , à M<sup>elle</sup> Mouattah Dalila, Maître assistant et chargé de cours à l'université de Laghouat pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Benarrach Souad, ingénieur de laboratoire de diffraction des rayons X.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à messieurs ingénieur de laboratoire biologie Hadjouja Mostafa, Saidat Aboubaker, et Hamdi Ahmed pour ses conseils et ses encouragements tout au long de la réalisation de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude.

Nous remercions aussi monsieur Arar Rabie chef de département des sciences de la matière à l'université de Laghouat.

## *Dédicace*

Je dédie ce mémoire à :

· Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré 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 peut 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.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A tous mes amis.

A tous mes collègues de la promotion pour ces années de fac inoubliables et tous les bons moments passés ensemble

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Liste des figures

Chapitre	N°	Titre	Page
Chapitre I	1	Comparaison entre les différentes mailles	13
	2	Structure de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	14
	3	Structure de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	14
	4	Structure de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	15
	5	Structure de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	15
	6	Spectre de transmittance des iodates monométalliques	17
Chapitre II	1	vue pris par stéréo microscopie de synthèse $\text{ZnIO}_3$ avec $\text{KIO}_3$ à différent agrandissement a-Agrandissement*10 b-Agrandissement*50	22
	2	Diffractogramme de poudre de composé $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23
	3	Fenêtre de transparence de composé $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23
	4	vue pris par stéréo microscopie de synthèse $\text{CoCl}_2$ avec $\text{KIO}_3$ à différent Agrandissement a-Agrandissement*10 b-Agrandissement*50	24
	5	Diffractogramme de poudre de composé $\text{K}_2\text{Co}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24
	6	Fenêtre de transparence de composé $\text{K}_2\text{Co}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25
	7	vue pris par stéréo microscopie de synthèse $\text{MgCl}_2$ avec $\text{KIO}_3$ à différent agrandissement a-Agrandissement*10 b-Agrandissement*50	26
	8	Diffractogramme de poudre de composé $\text{K}_2\text{Mg}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26
	9	Diffractogramme de poudre des différents composés $\text{K}_2\text{M}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M: $\text{Zn}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Mg}^{+2}$ )	27
	10	Fenêtre de transparence de composé $\text{K}_2\text{Mg}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27
	11	Fenêtre de transparence des différents composés $\text{K}_2\text{M}(\text{IO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M: $\text{Zn}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Mg}^{+2}$ )	28
Chapitre III	1	Schéma de l'organigramme de synthèse $\text{Li-M-IO}_3$ et $\text{K-M-IO}_3$	29
	2	Schéma de l'organigramme de synthèse $\text{M-Cl-IO}_3$ , M (Zn, Co, Mg)	30
	3	vue pris par stéréo microscopie de synthèse $\text{ZnIO}_3$ avec $\text{LiIO}_3$ à différent agrandissement a-Agrandissement*10 b-Agrandissement*50	31
	4	traitement thermique du composé $\text{Li-Zn-IO}_3$ à différent température a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C	31
	5	Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé $\text{Li-Zn-IO}_3$	32
	6	Fenêtre de transparence des différentes températures du composé $\text{Li-Zn-IO}_3$	33

7	vue pris par stéréo microscopie de synthèse $\text{CoCl}_2$ avec $\text{LiIO}_3$ à différent Agrandissement a-Agrandissement*10 b-Agrandissement*50	34
8	traitement thermique du composé $\text{Li-Co-IO}_3$ à différent température a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C	34
9	Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé $\text{Li-Co-IO}_3$	35
10	Fenêtre de transparence des différentes températures du composé $\text{Li-Co-IO}_3$	36
11	traitement thermique du composé $\text{Li-Mg-IO}_3$ à différent température a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C	37
12-a	Diffractogrammes du composé $\text{Li-Mg-IO}_3$ à T=350°C	37
12-b	Diffractogrammes du composé $\text{Li-Mg-IO}_3$ à T=400°C	38
13	Fenêtre de transparence des différentes températures du composé $\text{Li-Mg-IO}_3$	38
14	traitement thermique du composé $\text{K-Zn-IO}_3$ à différent température a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C	39
15	Diffractogrammes de poudre issus du composé $\text{K-Zn-IO}_3$ à T=250°C, 350°C	40
16	Fenêtre de transparence des différentes températures du composé $\text{K-Zn-IO}_3$	40
17	La poudre initiale de $\text{K-Co-IO}_3$	41
18	traitement thermique du composé $\text{K-Co-IO}_3$ à différent température a-T=250°C b-T=350°C c-400°C	41
19	Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé $\text{K-Co-IO}_3$	42
20	Fenêtre de transparence des différentes températures du composé $\text{K-Co-IO}_3$	43
21	poudre de la synthèse $\text{MgIO}_3$ avec $\text{KIO}_3$ avant le traitement	43
22	traitement thermique du composé $\text{K-Mg-IO}_3$ à différent température a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C	44
23	Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé $\text{K-Mg-IO}_3$	45
24	Fenêtre de transparence des différentes températures du composé $\text{K-Mg-IO}_3$	45
25	Le $\text{Zn-IO}_3$ -Cl avant le traitement	46
26	traitement thermique du composé $\text{Zn-IO}_3$ -Cl à différent température a-T=250°C b-T=350°C c-400°C	47
27	diffractogramme de poudre du composé $\text{Zn-IO}_3$ -Cl 250°C	47
28	diffractogramme de poudre du composé $\text{Zn-IO}_3$ -Cl 350°C	48
29	diffractogramme de poudre du composé $\text{Zn-IO}_3$ -Cl 450°C	48
30	Fenêtre transparence du composé $\text{Zn-IO}_3$ -Cl à T=250°C	49

	31	Fenêtre transparence du composé Zn-IO <sub>3</sub> -Cl à T=350°C	50
	32	Fenêtre transparence du composé Zn-IO <sub>3</sub> -Cl à T=450°C	50
	33	Le Co-IO <sub>3</sub> - Cl à T=150°C	51
	34	Le Co-IO <sub>3</sub> - Cl à T=250°C	51
	35	Le Co-IO <sub>3</sub> - Cl à T=350°C	52
	36	Le Co-IO <sub>3</sub> - Cl à T=450°C	52
	37	diffractogramme de poudre du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl 150°C	52
	38	diffractogramme de poudre du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl 250°C	53
	39	diffractogramme de poudre du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl 350°C	53
	40	diffractogramme de poudre du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl 450°C	54
	41	Fenêtre transparence du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl à T=150°C	55
	42	Fenêtre transparence du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl à T=250°C	55
	43	Fenêtre transparence du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl à T=350°C	56
	44	Fenêtre transparence du composé Co-IO <sub>3</sub> -Cl à T=450°C	56
	45	Le Mg-IO <sub>3</sub> -Cl avant le traitement	57
	46	Le Mg-IO <sub>3</sub> -Cl à T=150°C	58
	47	Le Mg-IO <sub>3</sub> - Cl à T=250°C	58
	48	Le Mg-IO <sub>3</sub> - Cl à T=350°C	58
	49	Le Mg-IO <sub>3</sub> - Cl à T=450°C	58
	50	diffractogramme de poudre issue des traitements thermiques du composé Mg-IO <sub>3</sub> -Cl	60
	51	Fenêtre transparence des différentes températures du composé Mg-IO <sub>3</sub> -Cl	60
Annexe	1	Diffractomètre Philips-X'pert	62
	2	Spectromètre FT/IR 4200	63

Liste des Tableaux

Chapitre	N°	Titre	Page
Chapitre I	1	Données cristallographiques d'études précédentes portant sur les iodates métalliques anhydres.	12
	2	Maille et système cristallin des différents composés étudiés	15
	3	Groupes de symétrie des iodates étudiés	16
	4	Etude par spectroscopie IR	18
Chapitre III	1	Observation du composé issu après le traitement thermique de la manipulation 1	31
	2	Observation de traitement thermique de la synthèse $\text{CoIO}_3$ avec $\text{LiIO}_3$ des différentes températures	34
	3	Observation de traitement thermique de composé $\text{Li-Mg-IO}_3$ des différentes températures	36
	4	Observation de traitement thermique de la synthèse $\text{ZnIO}_3$ avec $\text{KIO}_3$ des différentes températures	39
	5	Observation de traitement de la synthèse $\text{CoIO}_3$ avec $\text{KIO}_3$ des différentes températures	41
	6	Observation de poudre $\text{K-Mg-IO}_3$ après traitement thermique	44
	7	Observation de composé $\text{Zn-IO}_3\text{-Cl}$ issu après de traitement thermique	46
	8	Observation de traitement thermique de $\text{Co-IO}_3\text{-Cl}$	51
	9	Observation de traitement thermique de $\text{Mg-IO}_3\text{-Cl}$	57

## Sommaire

Introduction générale.....	9
----------------------------	---

### Chapitre I Partie bibliographique

I.1	Introduction .....	11
I.2	Les iodates métalliques .....	11
I.2.1	Aspects structural et géométrique des iodates métalliques .....	13
I.2.1.1	Aspect structural .....	13
I.2.1.2	Aspect géométrique.....	15
I.3	Etude des domaines de transparence .....	16
I.4	Chlorure métallique .....	18
I.4.1	Chlorure de Zinc .....	18
I.4.1.1	Propriété chimique .....	18
I.4.1.2	Propriété physique .....	18
I.4.2	Le Chlorure de Cobalt .....	19
I.4.2.1	Propriété chimique .....	19
I.4.2.2	Propriété physique .....	19
	Références bibliographiques .....	20

### Chapitre II Synthèse des composés Type $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$

I.1	Introduction .....	22
II.2	Synthèse et caractérisation de l'iodate de Zinc et de potassium.....	22
II.2.1	Mode opératoire .....	22
II.2.2	Diffraction des RX .....	22
II.2.3	Domaine de transparence.....	23
II.3	Synthèse et caractérisation de l'iodate de Cobalt et de potassium.....	24
II.3.1	Mode opératoire .....	24
II.3.2	Diffraction des RX .....	24
II.3.3	Domaine de transparence .....	25
II.4	Synthèse et caractérisation de l'iodate de magnésium et de potassium.....	25
II.4.1	Mode opératoire.....	25
II.4.2	Diffraction des RX .....	26

## Sommaire

II.4.3	Analyse par IR .....	27
II.5	Conclusion .....	28

### Chapitre III Le ligand mixte iodate-chlorure

III.1	Introduction .....	29
-------	--------------------	----

#### Partie A : Etude du système Li-M-IO<sub>3</sub>

III.2	Système Li-Zn-IO <sub>3</sub> .....	30
III.2.1	Mode opératoire.....	30
III.2.2	Caractérisation par .....	31
III.2.2.1	Diffraction des RX.....	32
III.2.2.2	Domaine de transparence .....	32
III.3	Système Li-Co-IO <sub>3</sub> .....	33
III.3.1	Mode opératoire .....	33
III.3.2	Traitement thermique .....	34
III.3.3	Caractérisation par .....	35
III.3.3.1	Diffraction des RX .....	35
III.3.3.2	Domaine de transparence.....	35
III.4	Système Li-Mg-IO <sub>3</sub> .....	36
III.4.1	Mode opératoire .....	36
III.4.2	Observation .....	36
III.4.3	Caractérisation par .....	37
III.4.3.1	Diffraction des RX .....	37
III.4.3.2	Domaine de transparence.....	38

#### Partie B : Etude du système K-M-IO<sub>3</sub>

III.5	Système K-Zn-IO <sub>3</sub> .....	39
III.5.1	traitement thermique .....	39
III.5.2	Caractérisation par .....	39
III.5.2.1	Diffraction des RX .....	39
III.5.2.2	Domaine de transparence .....	40
III.6	Système K-Co-IO <sub>3</sub> .....	41

## Sommaire

III.6.1	Observation .....	41
III.6.2	Caractérisation par .....	41
III.6.2.1	Diffraction des RX .....	42
III.6.2.2	Domaine de transparence .....	42
III.7	Système K-Mg-IO <sub>3</sub> .....	43
III.7.1	Observation .....	43
III.7.2	Caractérisation par .....	44
III.7.2.1	Diffraction des RX .....	44
III.7.2.2	Domaine de transparence.....	45
Partie C : Synthèse par chimie de solide		
III.8	Système Zn-IO <sub>3</sub> - Cl .....	46
III.8.1	Mode opératoire .....	64
III.8.2	Observation .....	46
III.8.3	Caractérisation par RX .....	47
III.8.4	Caractérisation par IR .....	49
III.9	Système Co-IO <sub>3</sub> - Cl .....	51
III.9.1	Mode opératoire .....	51
III.9.2	Observation.....	51
III.9.3	Caractérisation par RX .....	52
III.9.4	Caractérisation par IR .....	54
III.10	Système Mg-IO <sub>3</sub> - Cl .....	57
III.10.1	Mode opératoire .....	57
III.10.2	Observation .....	57
III.10.3	Caractérisation par RX .....	58
III.10.4	Caractérisation par IR .....	59
III.11	Conclusion .....	60
Références bibliographiques.....		60
Conclusions générale .....		61

## Sommaire

### Annexe Techniques expérimentales

I	Diffraction des rayons X sur poudre.....	62
II	Spectroscopie infrarouge .....	63



# **Introduction générale**

## Introduction générale

La première observation de phénomènes non linéaires en optique fut réalisée par Franken et al. En 1961[1] juste un an après la mise au point du premier laser. Ils utilisèrent un cristal de quartz pour doubler la fréquence d'un faisceau laser à rubis par génération de second harmonique (GSH). Un faisceau laser de longueur d'onde  $0,347\mu\text{m}$  a ainsi été généré à partir d'un autre de longueur d'onde  $0,694\mu\text{m}$ . La lumière qui est issue des matériaux non linéaires présente toutes les caractéristiques de la lumière laser, avec l'avantage notable que l'on peut ajuster les fréquences émises à volonté et en atteindre d'autres inaccessibles avec les diodes laser. Ainsi, les matériaux non linéaires sont susceptibles de répondre aux besoins croissants en sources laser largement modulables. Ces débouchés ont motivé la recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) et l'amélioration des performances des sources laser.

La plupart des cristaux ONL actuellement commercialisés sont utilisés pour des applications dans le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications ( $1,33\mu\text{m}$  et  $1,5\mu\text{m}$ ) : projection couleur, stockage optique haute densité, communication sous-marines, etc.

L'atmosphère présente deux autres fenêtres de transparence dans : fenêtre II entre  $3$  et  $5\mu\text{m}$  et fenêtre III entre  $8$  et  $12\mu\text{m}$ . Ces régions du moyen et lointain infrarouge concernent en particulier les applications militaires en raison des menaces dirigées contre l'observation en infrarouge liées à l'existence de sources optiques variées entre  $3$  et  $12\mu\text{m}$  [2].

Un bon pour l'ONL doit être non centrosymétrique possédant les propriétés suivantes :

- de grandes stabilités chimique et thermique, un bon comportement mécanique pour la découpe et le polissage des cristaux.
- une bonne efficacité en doublement de fréquence. Ces susceptibilités dépendent de l'arrangement moléculaire ou ionique du cristal qui devra contenir un système périodique d'électrons libres polarisables.
- un seuil de dommage optique le plus élevé possible, c'est-à-dire la capacité de recevoir un flux de radiation laser sans endommagement.
- une transparence dans un domaine spectral le plus large possible.

Dans ce contexte notre travail, consiste à la synthèse et à la caractérisation de quelques composés iodates à base de Zn, Co, et Mg.

Le chapitre I rapporte la bibliographie des différents iodates métalliques avec l'étude de domaine de transparence et aperçu sur quelques chlorures métalliques. Etude sur les

## Introduction générale

composés  $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (M : Zn, Co, Mg), synthétisé par la chimie douce pour générer la source l'iodate de potassium  $KIO_3$  est présentée dans chapitre II.

Le dernier chapitre consiste à finir une étude sur les ligands mixtes Cl- $IO_3$ , Li-M- $IO_3$  et K-M- $IO_3$

Pour finir sont données les conclusions des travaux et les perspectives .

Les techniques expérimentales qui ont été principalement utilisées sont présentées en annexe: diffraction des rayons X sur poudre et la spectroscopie IR.

## Références bibliographiques

- [1] P.Franken, A.E. Hill ; Generation of Optical Harmonics ; Phys. Rev. Lett ; 7(4) ; 118-119 ;(1961).
- [2] M.B. Taouti ; Thèse de doctorat; Université Joseph FourierUJF-Grenoble-France ; (2008).



**CHAPITRE I**

## **I.1 Introduction :**

Cette étude bibliographique fera le point sur la chimie des iodates métalliques et sur leurs propriétés physiques. Et présente certaines propriétés optiques des composés d'iodates métalliques étudiés telles que les fenêtres de transparence.

Dans le chapitre nous présentons le chlorure métallique, les propriétés physico-chimiques de chlorure de cobalt et chlorure de zinc.

## **I.2 Les iodates métalliques :**

Les premières synthèses des iodates métalliques remontent à 1838 pour l'argent, le cadmium et le mercure. L'iodate d'argent a été préparé en 1856 par Marignac [1] puis par Clarke [2] en 1877. Eakle [3], en 1896, en donne une étude morphologique, et la structure cristalline a été déterminée au laboratoire par Masse et Guitel en 1980 [4]. Bien que la préparation et les propriétés chimiques de  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  soient connues depuis 1846 [5-6], sa structure cristalline et ses propriétés physiques sont restées inconnues jusqu'en 2003 [7-18]. L'iodate de cadmium anhydre est connu depuis 1838, année de parution de l'article de Rammelsberg [9] sur sa synthèse par mélange à chaud de solutions concentrées d'iodate de sodium et de nitrate de cadmium. Il faut attendre plus d'un siècle (1940) pour trouver un article sur la faible solubilité de ce composé dans l'eau [10] puis sur son comportement thermique [11].

Au cours des décennies 70 et 80, les iodates métalliques ont été largement étudiés par Bell Laboratoires pour leurs propriétés optiques non linéaires (ONL) et également pour leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques [12-13]. Comme suggéré par Bergman, la présence du doublet non liant sur l'iode dans l'anion iodate favorise la formation de structures acentriques, condition indispensable pour l'obtention de telles propriétés [14].

Différentes méthodes de préparation des iodates métalliques sont présentées dans la littérature. Les iodates métalliques anhydres sont principalement préparés en solution acide à des températures comprises entre 20 et 70°C. Ainsi l'iodate de lithium peut se préparer à différents pH, mais il a été montré qu'en milieu acide, les solutions solides  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$  sont favorisées et qu'il est difficile d'obtenir  $\text{LiIO}_3$  pur [15]

La synthèse en solution aqueuse conduit le plus souvent à des phases hydratées. De nombreuses phases ont été aussi préparées par voie solide ou en bains de sels fondus, cas de la synthèse de l'iodate d'argent  $\text{AgIO}_3$  qui a été réalisé dans un bain fondu d' $\text{AgNO}_3$  [4]. Ces phases sont le plus souvent obtenues sous forme de poudres polycristallines ou de monocristaux de faibles dimensions. L'étude bibliographique fait ressortir la pauvreté globale des données structurales puisque les études sont souvent réalisées sur poudre et sont donc parfois multiples et

contradictoires. Les études optiques se limitent le plus souvent aux mesures de GSH déterminée par la méthode de Kurtz-Perry [16]. Le tableau I-1 regroupe les principaux résultats des études structurales obtenus pour les iodates métalliques anhydres.

**Tableau I-1** : Données cristallographiques d'études précédentes portant sur les iodates métalliques anhydres.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ou (°)	groupe d'espace	DRX*	Ref	Année
<i>LiIO<sub>3</sub></i>	5,4815(3)	5,4815(3)	5,1709(4)	120	<i>P6<sub>3</sub></i>	P	[13]	1966
<i>LiIO<sub>3</sub></i>	5,478(3)	5,478(3)	5,170(2)	120	<i>P6<sub>3</sub></i>	C	[17]	1966
<i>AgIO<sub>3</sub></i>	7,265	15,170	5,786	90	<i>Pbc2<sub>1</sub></i>	C	[4]	1980
<i>HIO<sub>3</sub></i>	5,536	5,869	7,731	90	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	C	[18]	1941
<i>HIO<sub>3</sub></i>	5,544	5,883	7,743	90	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	P	[19]	1992
<i>NaIO<sub>3</sub></i>	5,750	6,370	8,100	90	Pbnm	C	[20]	1947
<i>KIO<sub>3</sub></i>	8,923	8,942	7,709	54,4 ; 125 ; 90,6	P1	C	[21]	1973
<i>RbIO<sub>3</sub></i>	4,537	4,537	4,537	89,71	R3mR	C	[22]	1972
<i>NH<sub>4</sub>IO<sub>3</sub></i>	6,411	9,170	6,374	90	<i>Pc2<sub>1</sub>n</i>	C	[23]	1971
<i>Mg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	5,478	5,478	5,128	120	<i>P6<sub>3</sub></i>	P	[24]	1978
<i>Mg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	10,943(1)	10,943(1)	5,163(1)	120	<i>P6<sub>3</sub></i>	P	[25]	1976
<i>Mn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	11,178(2)	11,178(2)	5,035(1)	120	P3	P	[26]	1981
<i>Co(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	10,960(1)	10,960(1)	5,077(1)	120	P3	C	[26]	1981
<i>β-Ni(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	10,783(3)	10,783(3)	5,147(1)	120	P3	P	[26]	1981
<i>-Cu(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	5,569(1)	5,111(1)	9,269(1)	95,82(2)	<i>P2<sub>1</sub></i>	C	[27]	1975
<i>Cd(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	5,856	17,470	5,582	90	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	C	[28]	1978
<i>Zn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	5,469	10,938	5,116	120	<i>P112<sub>1</sub></i>	P	[29]	1982
<i>γ-Ni(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	9,738(1)	9,738(1)	13,938(1)	120	$\bar{R}3$	C	[30]	1976
<i>Cr(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	9,080(7)	9,080(7)	5,226(3)	120	<i>P6<sub>3</sub></i>	P	[30]	1976
<i>Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	9,225(5)	9,225(5)	5,224(3)	120	<i>P6<sub>3</sub></i>	C	[30]	1976
<i>Ga(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	9,094	9,094	5,292	120	<i>P6<sub>3</sub></i>	P	[31]	1980

méthode d'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (P) et monocristal(C) .

Depuis les années 2000, les iodates connaissent un regain d'intérêt. Les travaux sur la conduction de *LiIO<sub>3</sub>* ayant déjà été précités, le Laboratoire Système et Matériaux pour la mécatronique «SYMME» d'Annecy-France, étudie actuellement les potentialités des nanocristaux

d'iodate de fer comme biomarqueurs pour l'étude de structure biologique (cellules, bactéries par microscopie optique non linéaire [32].

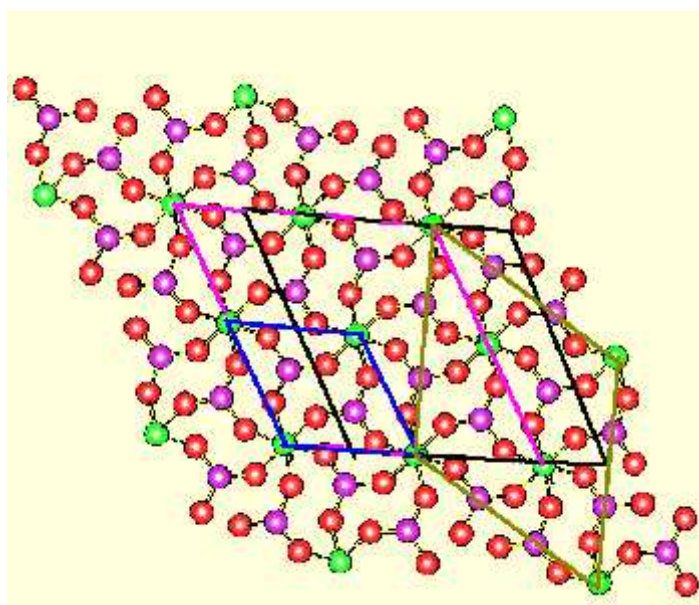
Le travail sur les iodates de métaux (II) de la première série de transition a nécessité un important travail de cristallographie du fait de l'existence d'une macle. Celle-ci est à l'origine de nombreux résultats inexacts dans la littérature. Les études par diffraction des rayons X sur poudres et monocristaux des principaux iodates des métaux (II), du magnésium et de la série de transition 3d (Mn, Co, Ni, Zn,) ont montré qu'ils sont iso-structuraux et cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique P21. Les relations particulières  $a \approx c$  et  $\beta \approx 120^\circ$ , conduisent à une macle par pseudo mériédrie imitant une symétrie hexagonale [15].

### I.2.1 Aspects structural et géométrique des iodates métalliques :

#### I.2.1.1 Aspect structural :

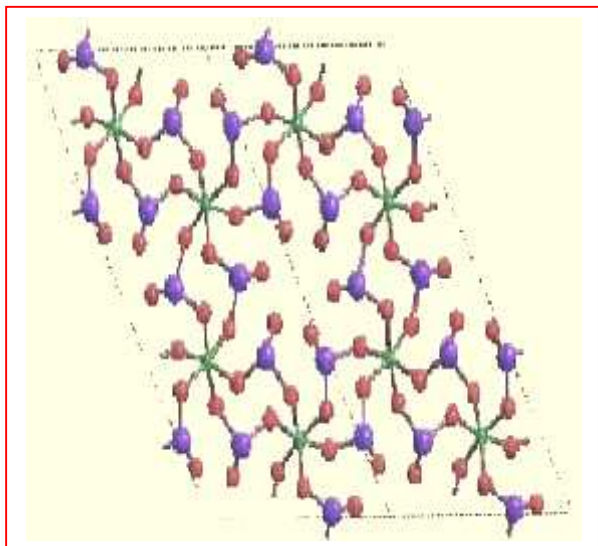
En examinant les structures connues de différents iodates, nous avons pu constater qu'elles étaient toutes assez similaires. A l'aide d'un logiciel informatique GRETEP, nous avons représenté ces structures figure II-1. Ainsi nous avons pu remarquer qu'on peut retrouver les mailles des iodates de Fe, Cr, Li, Mg, et Zn à l'intérieur de la maille de l'iodate de Co (qui se trouve être la même que celle du Mn).[33]

- maille  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3, \text{Cr}(\text{IO}_3)_2$
- maille  $\text{Li}(\text{IO}_3)_3, \text{Mg}(\text{IO}_3)_2$
- maille  $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$
- maille  $\text{Co}(\text{IO}_3)_2,$

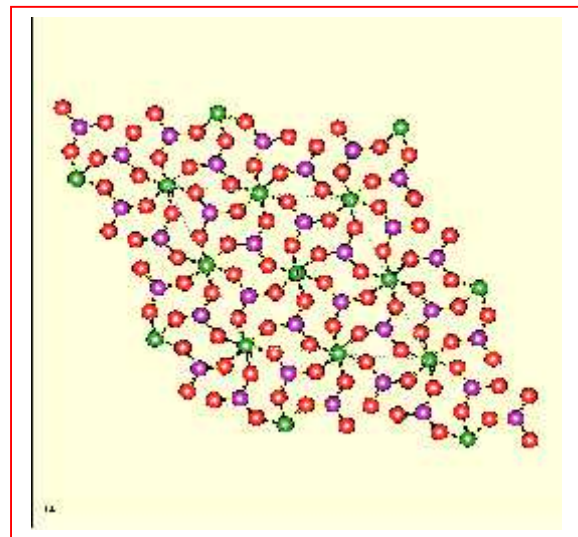


**Fig. I-1** : Comparaison entre les différentes mailles

Evidemment, étant donné les stœchiométries différentes, les taux d'occupations ne seront pas les mêmes selon le composé pris en compte comme nous le montrent les figures I-2 et I-3[33]



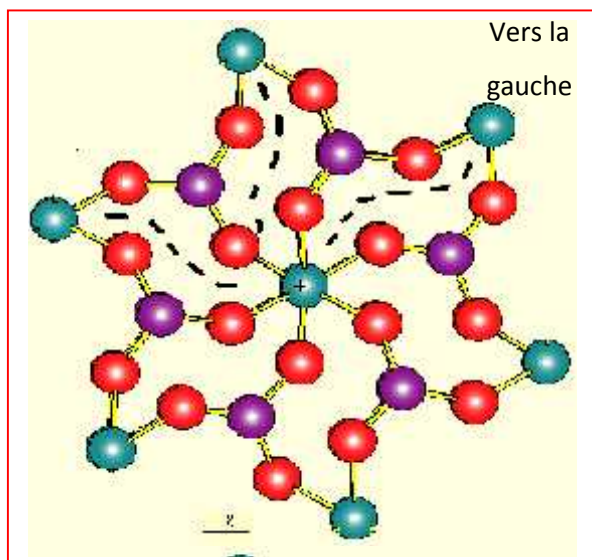
**Fig. I-2:** Structure de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$



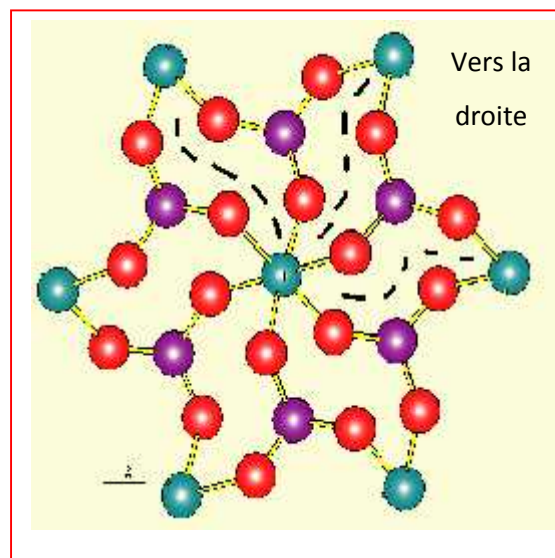
**Fig. I-3:** Structure de  $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$

On remarque immédiatement que même si l'environnement est identique pour le fer et le cobalt, tous les sites octaédriques ne sont pas occupés dans la structure de l'iodate de fer (centre de la figure I-2) [33].

Lorsque l'on regarde la première sphère de coordination du centre métallique, on peut alors constater que l'environnement est identique pour tous les iodates cités précédemment. Cependant, il existe une différence ; en effet le sens de rotation de l'hélice n'est pas toujours le même comme on peut le voir en comparant le site du magnésium et celui du zinc figures I-4 et I-5. Pour l'iodate de magnésium, on remarque que le sens de rotation de l'hélice est indirect (vers la gauche) alors que pour l'iodate de zinc celui-ci est direct (vers la droite). Par ailleurs, il est évident que les variations des rayons ioniques des différents ions métalliques entraînent des modifications dans la géométrie de coordination (longueurs, angles) du ligand iodate. Or l'efficacité ONL est directement liée à la plus ou moins grande asymétrie autour du chromophore [33].



**Fig. I-4 :** Structure de  $Mg(IO_3)_2$



**Fig. I-5 :** Structure de  $Zn(IO_3)_2$

L'ensemble des structures (mailles, et système cristallin) des différents composés étudiés se trouvent dans le tableau I-2.

**Tableau I-2:** Maille et système cristallin des différents composés étudiés [33].

Les composés	Les paramètres de la maille					Système cristallin
	a	b	c	$\gamma$	V	
$Co(IO_3)_2$	10.959	10.959	5.0774	120°	528.16	<b>Trigonal</b>
$Mn(IO_3)_2$	5.477	5.477	5.128	120°	5.44.8	<b>Trigonal</b>
$\beta-Ni(IO_3)_2$	10.77	10.77	5.142	120°	517.08	<b>Hexagonal</b>
$\alpha-LiIO_3$	5.481	5.481	5.171	120°	134.53	<b>Hexagonal</b>
$Mg(IO_3)_2$	5.478	5.478	5.128	120°	133.26	<b>Hexagonal</b>
$Fe(IO_3)_3$	9.22	9.22	5.22	120°	385.01	<b>Hexagonal</b>
$Cr(IO_3)_2$	9.08	9.08	5.23	120°	373.14	<b>Hexagonal</b>
$Zn(IO_3)_2$	5.47	10.94	5.11	120°	265.027	<b>Monoclinique</b>

### I.2.1.2 Aspect géométrique :

Par la suite un autre point nous a interpellé, il s'agit de la corrélation qui existe entre les structures adoptées et les groupes de symétrie des iodates métalliques que nous étudions.

En effet après avoir étudié les tables internationales, nous avons remarqué que même si les composés n'avaient pas de groupe de symétrie identique ils appartenait en quelque sorte à la même « famille » car ils dérivent de groupes d'espaces reliés les uns aux autres (notion de super-groupes et de sous groupes) comme le présente le schéma ci- dessous :

**Tableau I-3 : Groupes de symétrie des iodates étudiés**

Classe 622 ( sous groupe ponctuel )						
Groupe ponctuel (sous groupe)	6	32	3	222	2	1
Groupe spatial	P 6 <sub>3</sub>	P 312 P 321	P 3	P 222 <sub>1</sub> C 222 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> P 2	P 1
Composés	Mg(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cr(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Co(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> β-Ni(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Zn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> α-Cu(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Y(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	

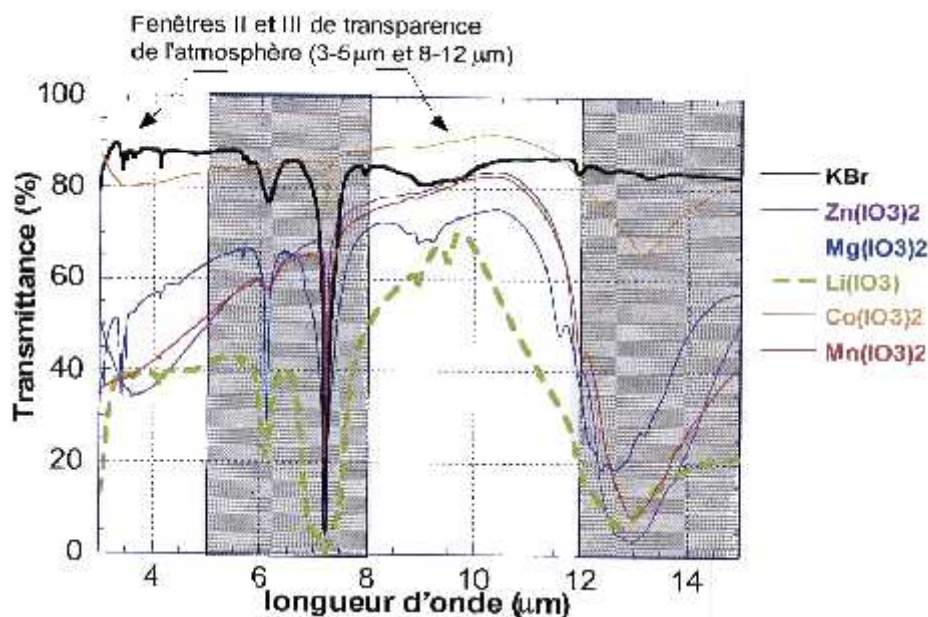
Un sous groupe est obtenu en éliminant certains éléments de symétrie d'un groupe ponctuel appelé alors super-groupe[33].

### I.3 Etude des domaines de transparence :

Les études d'absorption ont été effectuées dans le domaine UV-visible (0,2 μm à 0,8 μm) et infrarouge (2,5 μm à 15,4 μm, 4000 cm<sup>-1</sup> à 650 cm<sup>-1</sup>) pour les iodates M(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Zn, Mn, Mg, Ni, Co) et M(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Fe, In, Ga) et uniquement dans le domaine infrarouge pour tous les autres composés étudiés. Elle doit être la plus étendue possible (domaine spectral) et importante (transmission élevée). En effet, le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde incidentes mais aussi à celles générées par les phénomènes non linéaires [2].

Les bandes d'absorption observées sur les spectres IR obtenus ne peuvent être interprétés après 650cm<sup>-1</sup>(15,4 μm). A partir de 910 cm<sup>-1</sup>(11 μm), elles sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Les quatre vibrations fondamentales de l'anion iodate pyramidal, actives aussi bien en IR qu'en Raman ont été observées dans de nombreuses structures d'iodates. Il s'agit des vibrations  $\nu_1$  (élongation symétrique O-IO<sub>2</sub>) à 630-780 cm<sup>-1</sup>(12,8-15,9μm),  $\nu_2$  (déformation angulaire symétrique -OIO<sub>2</sub>) à 350-400 cm<sup>-1</sup>(25-28,6 μm),  $\nu_3$  ( $\nu_{3a}$ élongation antisymétrique de IO<sub>2</sub>,  $\nu_{3b}$ élongation symétrique de IO<sub>2</sub>) à 730-820 cm<sup>-1</sup>(12,2-13,7 μm) et  $\nu_4$  (déformation asymétrique) à 330 cm<sup>-1</sup>(30 μm) [2]. Cette dernière vibration n'est jamais observée sur les spectres infrarouges (limite d'interprétation à 650 cm<sup>-1</sup>) [2]. Les bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons M-O dans les structures d'iodates se situent en général entre 400 cm<sup>-1</sup> et 500 cm<sup>-1</sup>(exemples : Hg-O 436 cm<sup>-1</sup>, Pb-O 423 cm<sup>-1</sup>, Ga-O 459 cm<sup>-1</sup>, Fe-O 451cm<sup>-1</sup>, In-O 459 cm<sup>-1</sup>) [2].

Etude des domaines de transparence a été faite au sein de laboratoire de cristallographie CNRS Grenoble France. L'étude de domaines de transparence a été réalisée sur des pastilles de KBr avec 0.5 % en masse des différents iodates [33].



**Fig. II-6 :** Spectre de transmittance des iodates monométalliques

**Première constatation :** KBr qui est totalement transparent dans ce domaine présente deux pics à 6.1 et 7.25  $\mu\text{m}$ . Le premier est attribuable à l'eau. Le KBr est resté longtemps à l'étuve pour qu'il soit le plus sec que possible mais le problème c'est que quand on sort un produit de l'étuve il absorbe une grande partie de l'humidité de l'air. Toutes les pastilles contenaient donc plus ou moins d'eau, cela se vérifie par la présence de ce pic sur tous les spectres.

le pic à 7.25  $\mu\text{m}$  est caractéristique du gaz du purge  $\text{NO}_2$  . Il est visible sur tous les spectres avec une largeur plus ou moins grande[33].

La littérature indique d'ailleurs que le  $\text{LiIO}_3$  est transparent jusqu'à 6.5 $\mu\text{m}$  seulement[1]. Il semble donc que personne n'ait vérifié la transparence de  $\text{LiIO}_3$  au delà 8  $\mu\text{m}$ , ni les autres iodates d'ailleurs. La conclusion de cette étude, très importante pour la suite de ce travail, et que les iodates de zinc, manganèse, magnésium et de cobalt sont transparents jusqu'à 11 $\mu\text{m}$  c'est à dire jusqu'à la fenêtre III de l'atmosphère[33].

La majorité des liaison I-O et M-O et M-I sont le domaine d'absorption de 500 à 1000 $\text{cm}^{-1}$  comme suit (Tableau I-4)

**Tableau I-4 :Etude par spectroscopie IR**

Valeure littérature	Les liaison	Ref
740-830cm <sup>-1</sup>	M-I	[34]
400-480cm <sup>-1</sup>	M-O	[34]
825,56cm <sup>-1</sup>	IO <sub>3</sub>	[2]
740-830cm <sup>-1</sup>	O-M-I	[34]
711,73-769,60cm <sup>-1</sup>	I-O	[35]
670-770cm <sup>-1</sup>	Zn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[34]
830cm <sup>-1</sup>	Mg(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[2]
650-870cm <sup>-1</sup>	Co(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[2]

## I.4 Chlorure métallique :

### I.4.1 Chlorure de Zinc :

Le chlorure de zinc est un composé qui a suscité de nombreuses recherches. Ce pendant, en raison de sa très grande affinité chimique avec H<sub>2</sub>O, la plupart de ces recherches se sont limitées à des études dans les conditions ambiantes ou à haute température et pression ambiante [36].

Le chlorure de zinc est un sel de zinc de formule chimique ZnCl<sub>2</sub>. C'est un solide blanc ou incolore, extrêmement hygroscopique.

Quatre structures cristallines différentes ont été observées, mais seule la forme (hexagonal compact) peut se former lorsque le composé est pur et anhydre. S'il subit une trempe rapide, ZnCl<sub>2</sub> peut être obtenu sous forme vitreuse. Le chlorure de zinc a de nombreuses applications dans l'industrie textile, la métallurgie et la synthèse chimique [36].

#### I.4.1.1 Propriété chimique :

Le chlorure de zinc est un sel ionique, qui possède tout de même un caractère covalent qui est mis en évidence par sa température de fusion relativement basse (275 C) et sa solubilité élevée dans des solvants comme l'éther. Il se comporte comme un acide de Lewis modéré, et les solutions de chlorure de zinc ont un pH voisin de 4. Lorsqu'il est chauffé sous une forme hydratée, il s'hydrolyse pour former de l'oxychlorure de zinc [37].

#### I.4.1.2 Propriété physique :

Le chlorure de zinc cristallise dans le système rhomboédrique, le réseau est semblable à celui du chlorure de cadmium. Il est constitué par un entassement cubique de densité maximale d'atome de chlore, les atomes de zinc occupent une lacune octaédrique sur deux et sont entourés par six atomes de chlore les caractérisations de la maille sont :  $a=5,27\text{Å}$ ,  $\beta=91,30\text{Å}^\circ$  et  $Z=2$  [38].

D'après le chlorure de formation pensent que le chlorure de zinc est principalement ionique à l'état cristallisé.

#### **I.4.2 Le Chlorure de Cobalt :**

Le chlorure de cobalt(II) est un composé inorganique constitué de cobalt et de chlore, de formule  $\text{CoCl}_2$ . On le trouve usuellement sous la forme d'hexahydrate  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , qui est le composé du cobalt le plus commun en laboratoire. Cette forme hexahydrate est violette, alors que la forme anhydre est bleu ciel [39].

À l'état solide, le  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  consiste en une molécule de *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  et de deux molécules d'eau de cristallisation. La structure cristalline de l'anhydre est identique à celle du chlorure de cadmium. Anhydre et hexa-hydrate se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'éthanol. Les solutions aqueuses de  $\text{CoCl}_2$  et de son hydrate contiennent l'espèce  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ainsi que des ions chlorure. Ces solutions concentrées sont rouges à température ambiante et deviennent bleues lorsqu'elles sont chauffées [39].

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est déliquescent le sel anhydre  $\text{CoCl}_2$  est hygroscopique, se convertissant rapidement en hydrate [39].

##### **I.4.2.1 Propriété Chimique :**

Le sel solide se transforme en chlorure purpuréo (chloropentamine) à  $215^\circ$  dans l'air et à  $180^\circ$  dans le vide. A température plus élevée, on observe une décomposition totale en chlorure de cobalt divalent et d'ammonium, azote et ammoniac [40-41].

##### **I.4.2.2 Propriété physique :**

Le chlorure lutéo se présente sous forme de cristaux aciculaire et dichroïque dont la couleur varie du jaune orange au brun. Ils appartiennent au système monoclinique ; leur forme a été déterminée par Jaeger [42].

**Références bibliographiques**

- [1] C. De Marignac ; Ann. Mines; (œuvres 1, 476); 9; 1; (1856).
- [2] D. Phanon ; Thèse de doctorat; Université Joseph FourierUJF-Grenoble-France ; (2006).
- [3] A. S. Eakle ;Z. Kristallogr. ; 26; 558; (1896)
- [4] R. Masse, J. C. Guitel ; J. Sol. State Chem. ; 32 ; 177-180 ; (1980).
- [5] R. Million; Ann. Chim. Phys.; 18; 367; (1846).
- [6] R. Castagnou, M. Devasle ; Bull. Soc. Trav. Pharm. Bordeaux; 84; 67; (1946).
- [7] B. Bentría, D. Benbortal, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset, J. Zaccaro; Solid State Sciences; 5; 359; (2003).
- [8] W. Matthias;Z. Naturforsch.; 58B; 627-632; (2003).
- [9] Rammelsberg; Pogg. Ann.; 55; 588; (1838).
- [10] W. C. Oelke, Ch. Wagner; Proc. Iowa Acad. Sci. ; 46 ; 187 ; (1940).
- [11] C. Varhelyi, E. Kekedy, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Ser. Chem.; 1 ; 11 ; (1962).
- [12] K. Nassau, J.W. Shiever, J. Prescott, Solid State Chem.; 7; 186; (1973).
- [13] A. Rosenzweig, B. Morosin; Acta Cryst.; 20; 758; (1966).
- [14] J. G. Bergman, G. D. Brown, A. Ashkin, S. K. Kurtz; J. Appl. Phys.; 40; 2860; (1969).
- [15] M. Taouti ; Thèse de doctorat; Université Joseph FourierUJF-Grenoble-France ; (2008).
- [16] S. A. Kurtz, T. T. Perry; J. Appl. Phys.; 39; 3798; (1968).
- [17] J. L. de Boer, F. van Bolhuis, R. Olthof-Hazekamp; Acta Cryst.; 21; 841-843; (1966).
- [18] M. T. Rogers, L. Helmholz; J. Amer. Chem. Soc.; 63; 278-284; (1941).
- [19] K. Stahl, M. Szafranski; Acta Cryst.; C48 ; 1571-1574 ; (1992)
- [20] I. Naray-Szabo, J. Neugebauer; Amer. Chem. Soc.; 69; 1280-1283; (1947).
- [21] S. A. Hamid; Z. Kristallogr.; 137; 412-421; (1973).
- [22] N. W. Alcock; Acta Cryst.; B28 ; 2783-2788 ; (1972).
- [23] E. T. Keve, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein ; J. Chem. Phys.; 54; 2556-2563; (1971).
- [24] J. K. Liang, Y. D. Yu, S. L. Ding; Acta Phisica Sinica; 27; 710-722; (1978).
- [25] H. Bach; Dissertation: Kristallchemie und wachstumseigenschaften der neutralen jodate zweiwertiger kationen; Köln; (1976).
- [26] C. Svensson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein; J. Solid State Chem.; 36; 195-204; (1981).
- [27] R. Liminga, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein; J. Chem. Phys.; 62(11); 4388-4399; (1975).
- [28] H. Bach, H. Kueppers; Acta Cryst.; B34; 263-265 ; (1978).
- [29] J. K. Liang, C. G Wang; Acta Chimica Sinica; 40(11); 985-993; (1982).
- [30] A. L. Hector, S. J. Henderson, W. Levason, M. Webster; Z. Anorg. Allg. Chem.; 628; 198-202; (2002).

## Chapitre I : Partie bibliographique

- [31] M. Jansen; J. Solid State Chem.; 17; 1-6; (1976).
- [32] M.Y. Aissa ; Mémoire de Magister ; Université Amar Telidji-Lahgouat ; (2013).
- [33] Z. Habboul ; Mémoire de Magister ; Université Amar Telidji-Lahgouat ; (2005).
- [34] Amit. B. Patil. J. App. Phys. pp6-10 (2015).
- [35] K. D. Girase J. Chem. Pharm. Res., 444-447 (2014).
- [36] C. Fillaux. Thèse de Doctorat ; Université Pierre Et Marie Curie- Paris 6 ; (2004).
- [37] [https:// fr. wikipedia. Org/ wiki/ chlorure de zinc.](https://fr.wikipedia.org/wiki/chlorure_de_zinc)
- [38] Bruni et Ferrari. Atti Accad. Lincei [6]-4-10-1926.
- [39] [https:// fr. wikipedia. Org/ wiki/ chlorure de cobalt.](https://fr.wikipedia.org/wiki/chlorure_de_cobalt)
- [40] Biltz. Z.anorg. Chem.83-177-1914.
- [41] Clark, Quick et Harkins. J. Am. Chem. Soc. 42-2497-1920.
- [42] Jaeger. Z. Krist. 39-543-1904.



**CHAPITRE II**

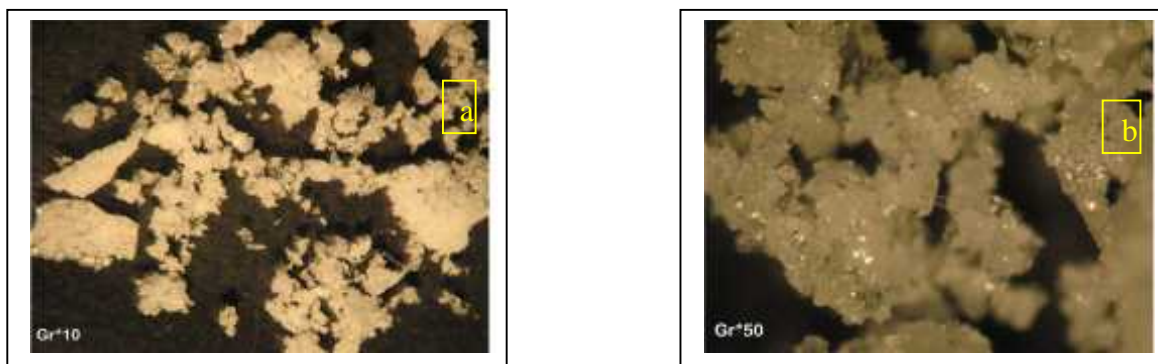
## II.1 Introduction :

Afin de faire une idée sur les diagrammes de poudre des composés  $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Co(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  et  $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  une méthode synthèse par chimie douce a été choisie pour élaborer ces matériaux. Nous avons utilisé l'iodate de potassium  $KIO_3$  comme source d'iodate.

## II.2 Synthèse et caractérisation de l'iodate de Zinc et de potassium:

### II.2.1 Mode opératoire :

On fait dissoudre  $KIO_3$  (0,856g) dans l'eau distillée et  $ZnCl_2$  (0,2725g) dans 10ml de l'eau distillée puis le mélange réactionnel est mis à  $60^\circ C$  dans l'étuve. Après quelques jours un précipité blanc nous avons récupéré et nous l'avons rincé et séché dans l'étuve à  $60^\circ C$ . La figure (Fig. II-1) montre l'aspect des cristaux de très petites tailles.



**Fig. II-1** : vue prise par stéréomicroscopie de synthèse  $ZnIO_3$  avec  $KIO_3$  à différents agrandissements a-Agrandissement\*10 b-Agrandissement\*50

### II.2.2 Diffraction des RX :

L'examen des raies de spectre DRX sur poudre obtenue (Fig. II-2) montre qu'il s'agit de  $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  le numéro JCPDS 96-222-5235

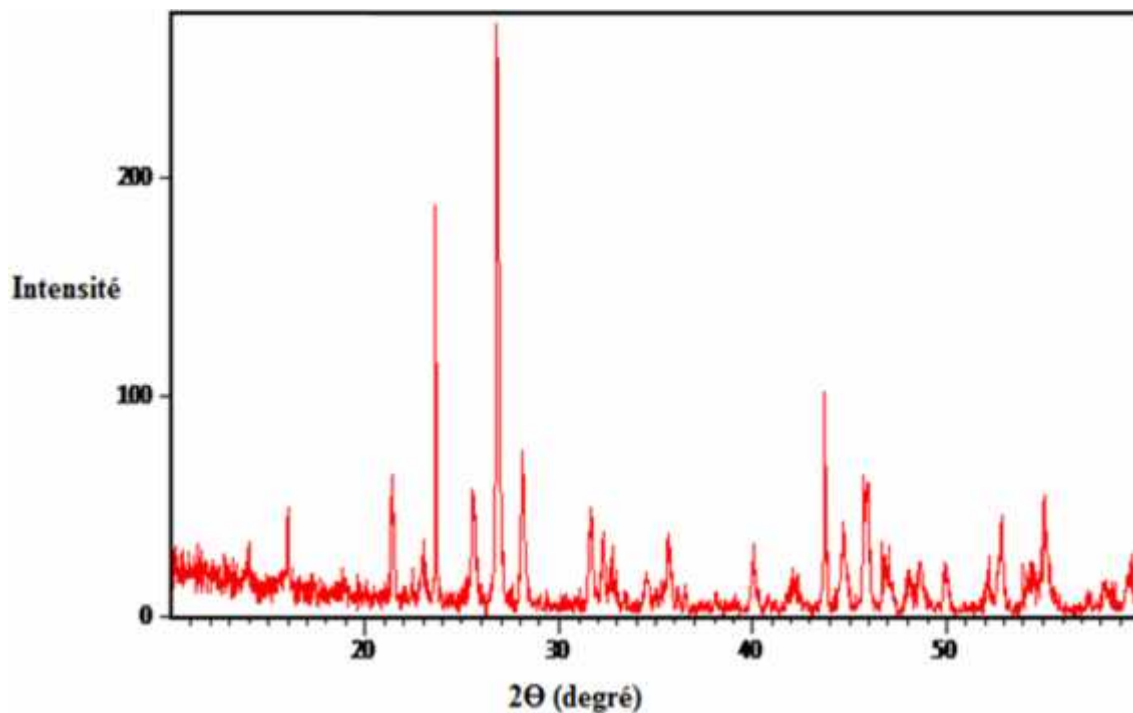


Fig. II-2 : Diffractogramme de poudre de composé  $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ .

### II.2.3 Domaine de transparence :

Le domaine de transparence étudié entre  $500-1000\text{cm}^{-1}$ , montre l'existence de la liaison I-O à  $750\text{cm}^{-1}$  et Zn-O à  $500\text{cm}^{-1}$  (Fig. II-3).

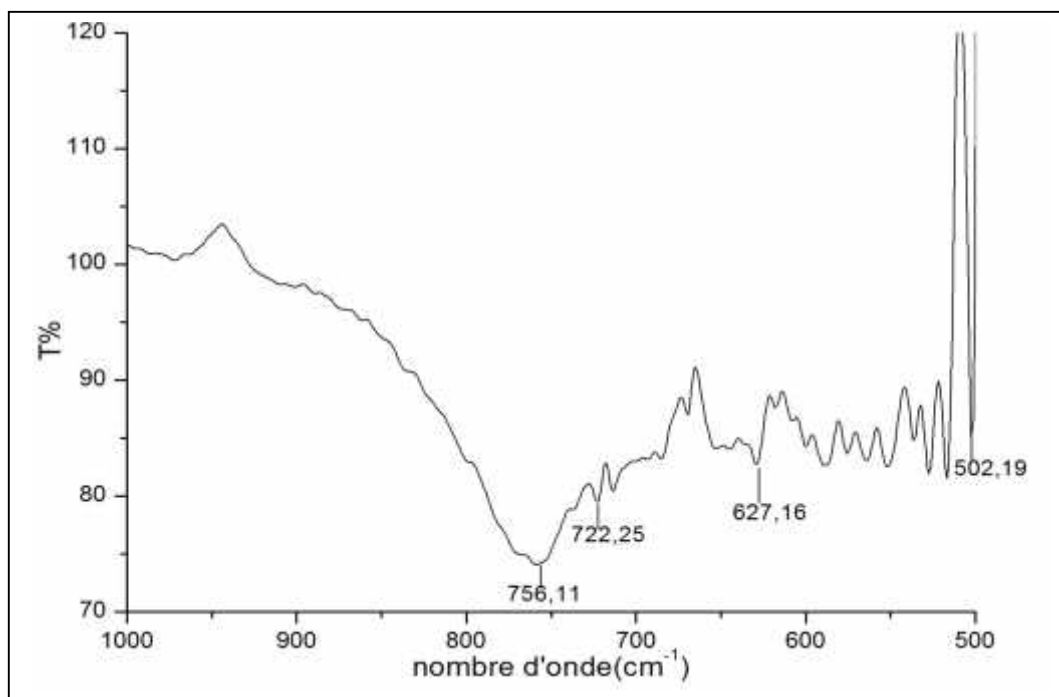


Fig. II-3 : Fenêtre de transparence du composé  $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$

## II.3 Synthèse et caractérisation de l'iodate de Cobalt et de potassium:

### II.3.1 Mode opératoire :

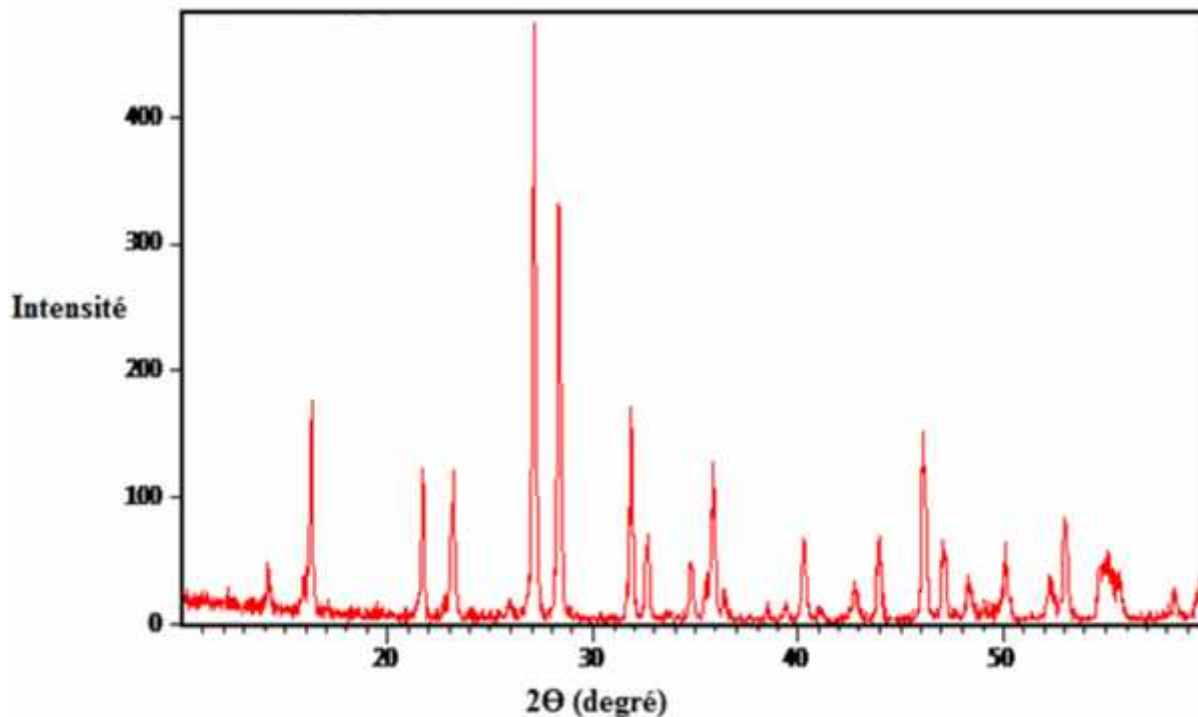
Le même que le premier mode de synthèse, mais nous avons utilisé le chlorure de cobalt hexa hydraté  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,4748g), après trois jours nous avons récupérée des cristaux de deux couleurs différentes bleu et violette (Fig. II-4).



**Fig. II-4 :** vue pris par stéréo microscopie de synthèse  $CoCl_2$  avec  $KIO_3$  à défèrent agrandissement a-Agrandissement\*10 b-Agrandissement\*50

### II.3.2 Diffraction des RX :

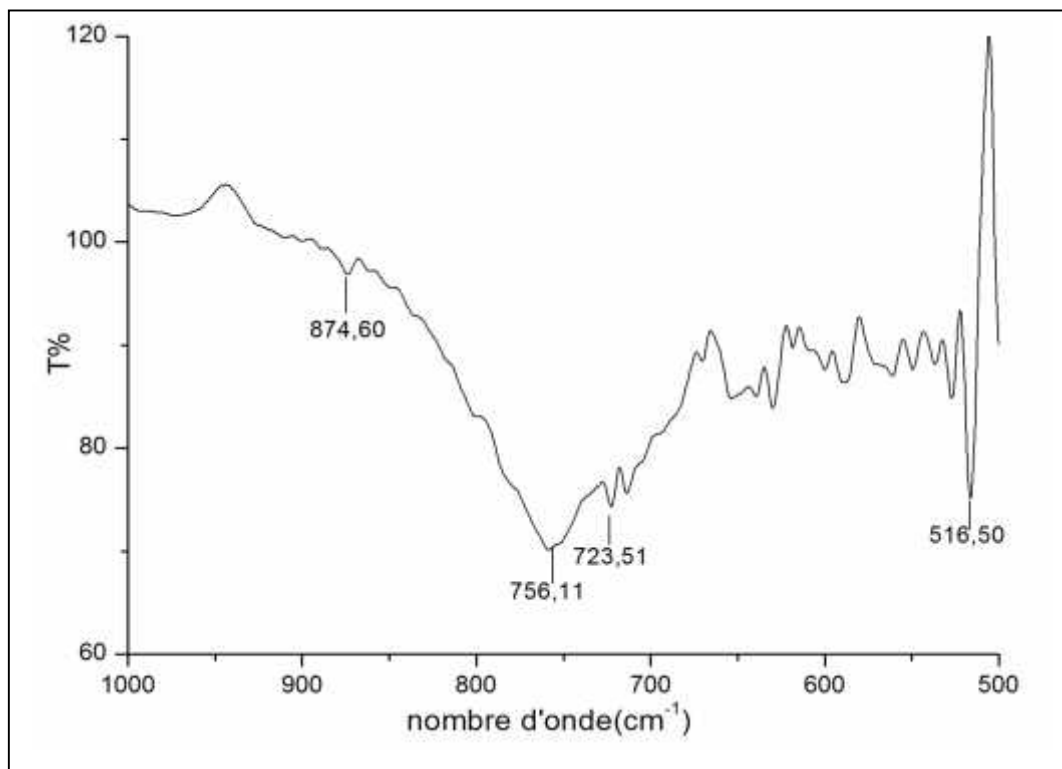
L'analyse spectrale montre qu'il s'agit le  $K_2Co(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  le numéro JCPDS 00-031-0999 publié en 1977 (Fig. II-5).



**Fig. II-5 :** Diffractogramme de poudre du composé  $K_2Co(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$

### II.3.3 Domaine de transparence :

L'analyse montre l'existence de la liaison I-O à  $750\text{ cm}^{-1}$  et Co-I à  $874,60\text{ cm}^{-1}$  et Co-O à  $516,50\text{ cm}^{-1}$  (Fig. II-6).

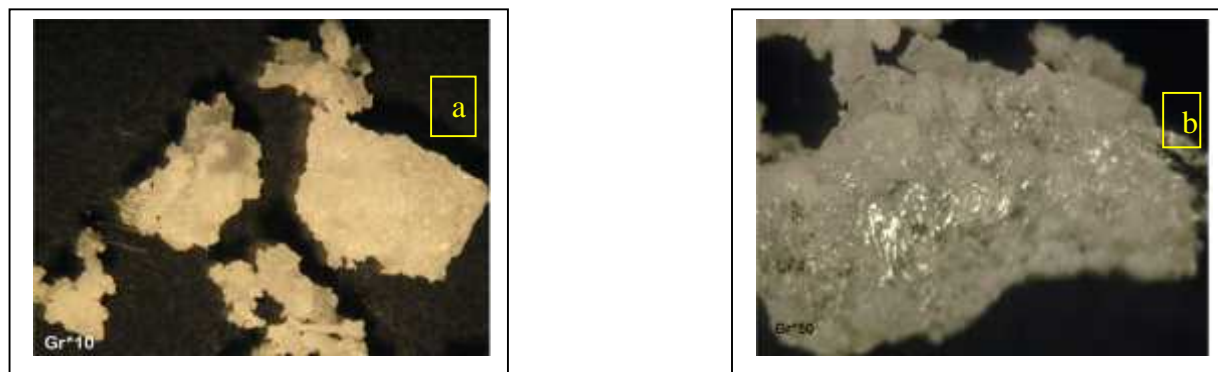


**Fig. II-6 :** Fenêtré de transparence de composé  $K_2Co(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$

## II.4 Synthèse et caractérisation de l'iodate de magnésium et de potassium:

### II.4.1 Mode opératoire :

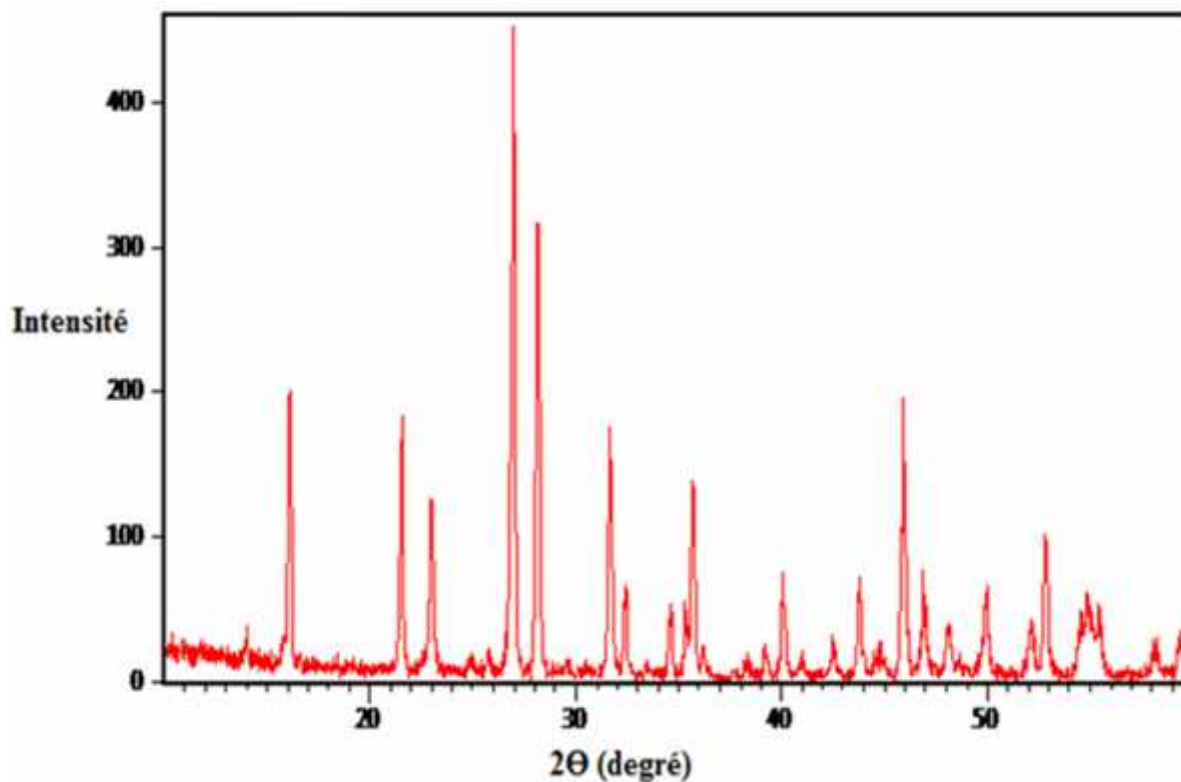
Nous avons utilisé (0,428g)  $KIO_3$  avec (0,4066g)  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  dans l'eau distillée le mélange réactionnel est ce 20ml. Après sept jours dans l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  nous avons obtenu un précipité blanc la figure (Fig. II-7) montre la morphologie des cristaux.



**Fig. II-7** : vue pris par stéréo microscopie de synthèse  $MgCl_2$  avec  $KIO_3$  à déférent agrandissement a-Agrandissement\*10 b-Agrandissement\*50

#### II.4.2 Diffraction des RX :

L'examen des rais montre que la poudre est bien cristallise (Fig. II-8), il s'agit de  $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ .



**Fig. II-8** : Diffractogramme de poudre du composé  $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$

Car la comparaison des trois spectres  $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  et  $K_2Co(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (Fig. II-9) montre qu'ils sont iso-structuraux.

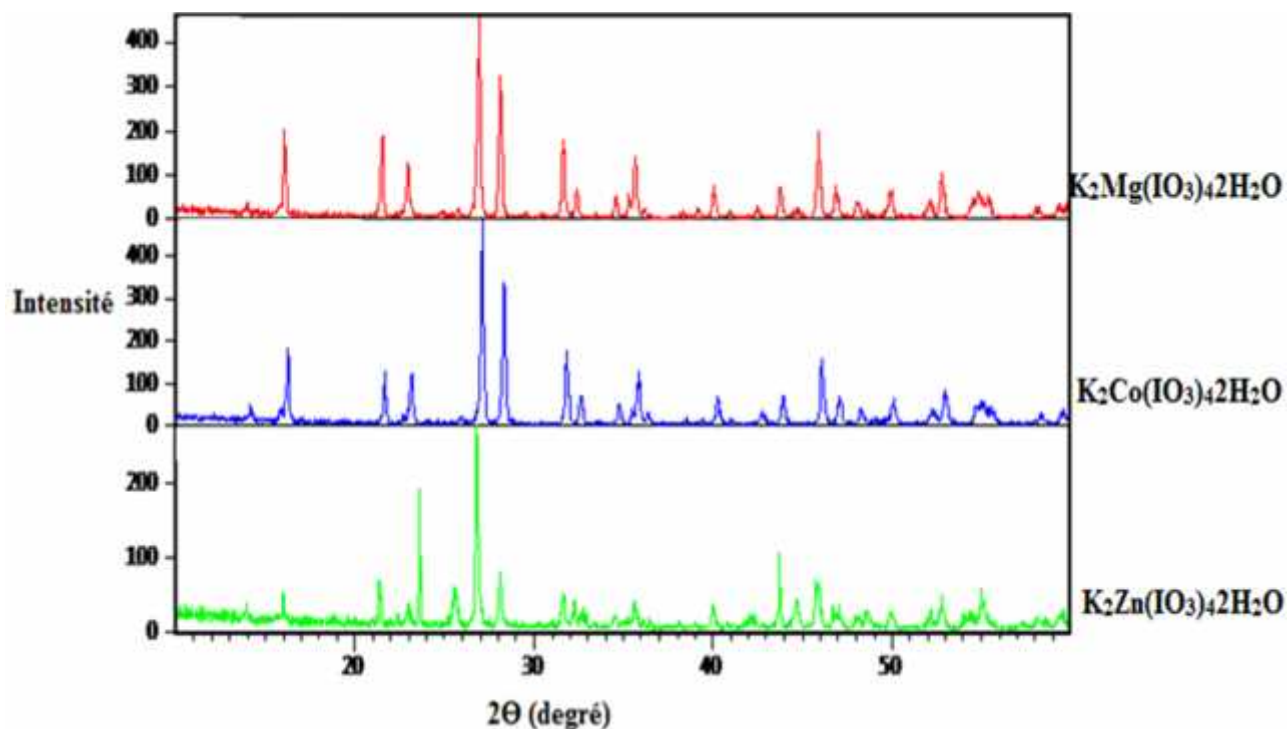


Fig. II-9 : Diffractogramme de poudre des différents composés  $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$   
(M:  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ )

#### II.4.3 Analyse par IR :

L'analyse IR montre l'existence de liaisons I-O à  $750\text{cm}^{-1}$  et Mg-O à  $516,50\text{ cm}^{-1}$  (Fig. II-10).

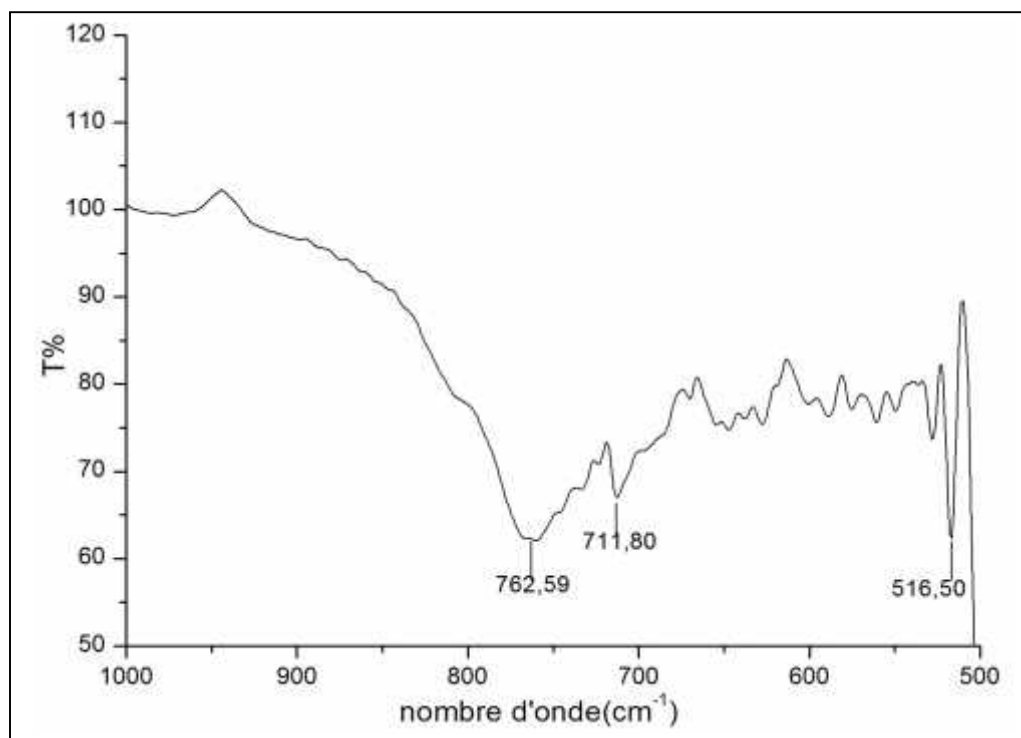
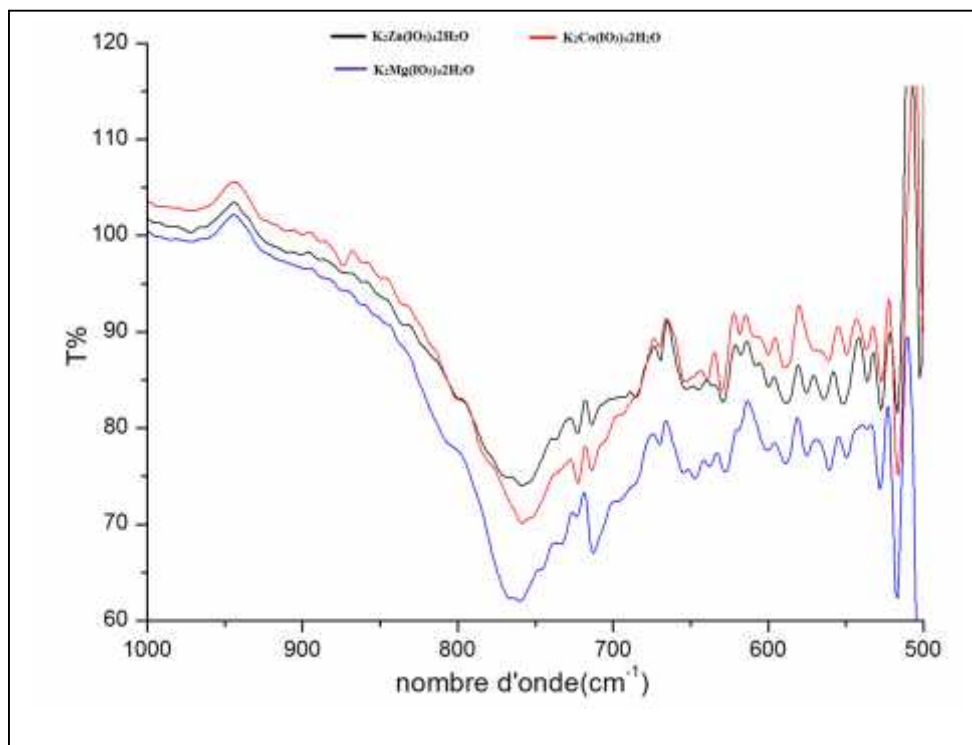


Fig. II-10 : Fenêtre de transparence de composé  $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$

## II.5 Conclusion :

On a pu synthétiser le  $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  ( $M : Zn^{+2}, Co^{+2}, Mg^{+2}$ ), les trois composés sont iso-structuraux. L'étude par FTIR montre qu'on peut différencier entre les iso-structuraux à l'aide de leurs spectre IR de point de vue intensité d'absorption, la figure II-11 montre la comparaison entre les trois composés. La transmittance à  $759\text{cm}^{-1}$  par ordre  $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Co(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  puis le  $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ .



**Fig. II-11 :** Fenêtre de transparence des différents composés  $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$   
( $M : Zn^{+2}, Co^{+2}, Mg^{+2}$ )

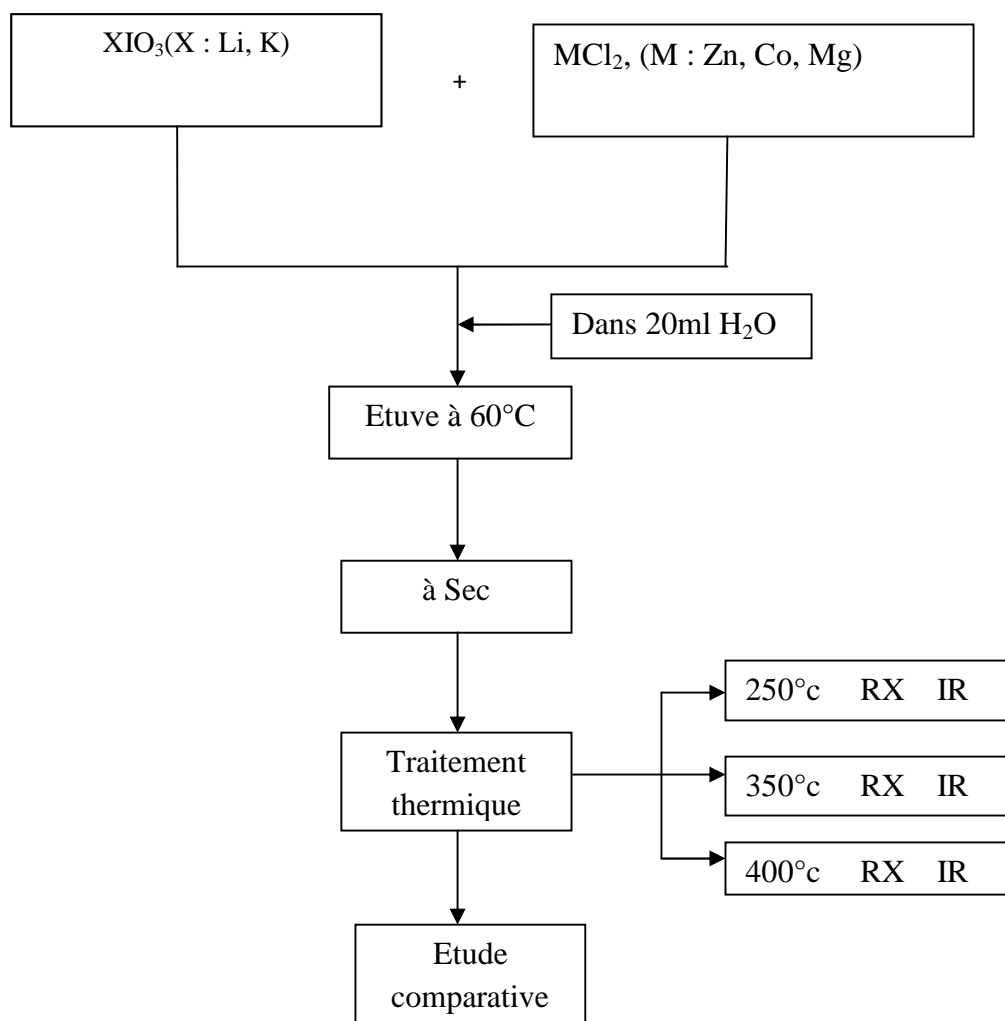


**CHAPITRE III**

### III.1 Introduction :

Même si les iodates métalliques sont connus depuis 1840, les principales avancées ont eu entre 1970 et 2000. Peu composé à ligand mixte chlore iodate sont connu comme  $\text{Cd-IO}_3\text{-Cl}$  [1] et  $\text{K}_2\text{-IO}_3\text{-Cl}$ .

Notre étude base essentiellement sur la synthèse et caractérisation par RX et IR pour essai d'obtenir le ligand mixte  $\text{M-Cl-IO}_3$  ou d'anion le bimétallique  $\text{Li M(IO}_3)_3$  tel que M (Zn, Co, Mg). Deux protocoles expérimentales sont suivit le 1<sup>er</sup> (Fig. III-1) pour essai d'avoir  $\text{Li-M-IO}_3$  et  $\text{K-M-IO}_3$ . Suivit dans la partir A et B.



**Fig. III-1** : Schéma de l'organigramme de synthèse  $\text{Li-M-IO}_3$  et  $\text{K-M-IO}_3$

Pour la partie C nous avons suivit le protocole figurée dans (Fig. III-2) à fin d'esses d'avoir le ligand mixte  $\text{M-Cl-IO}_3$ .

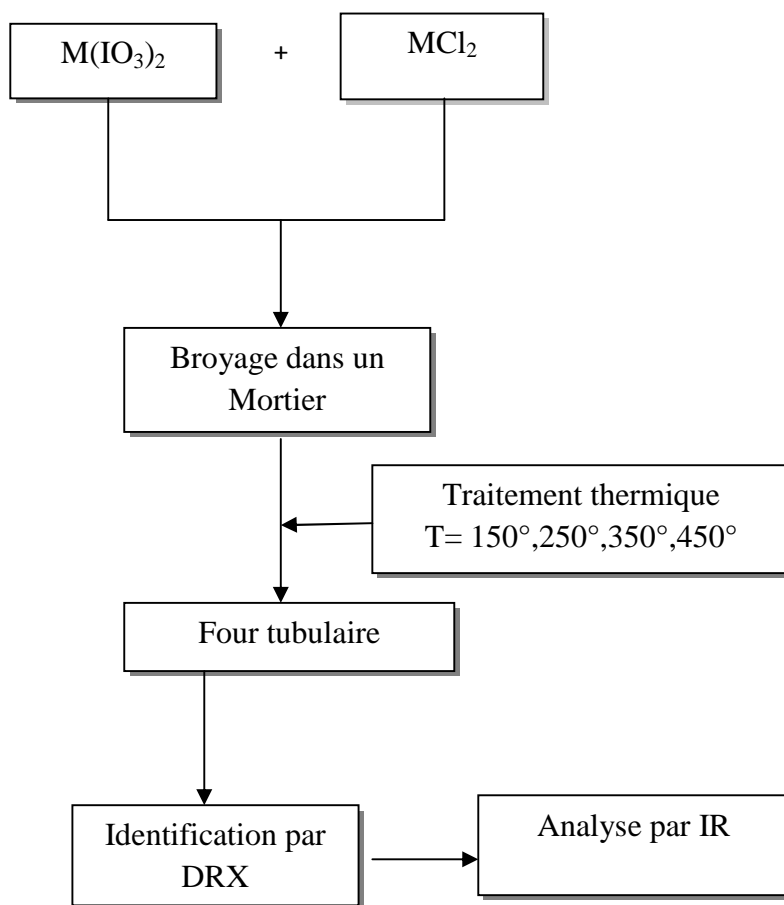


Fig. III-2 : Schéma de l'organigramme de synthèse M-Cl-IO<sub>3</sub>

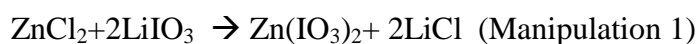
M (Zn, Co, Mg)

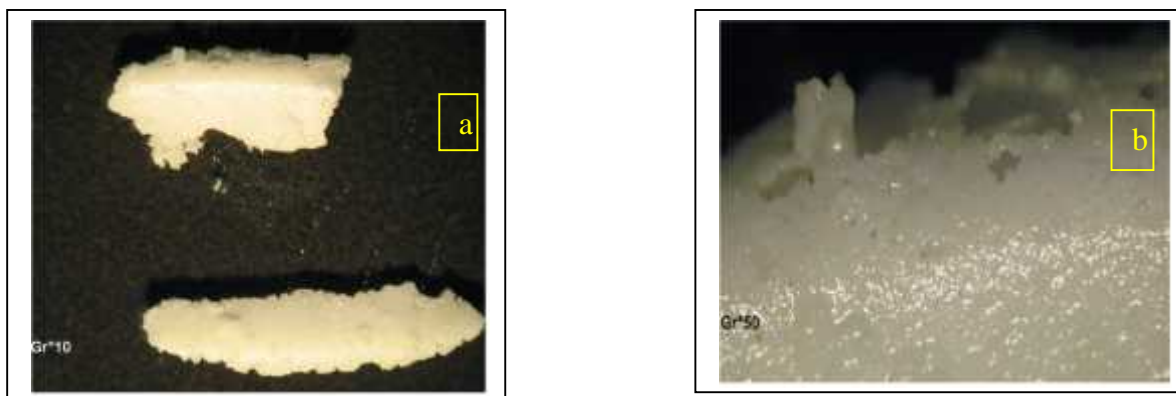
## Partie A : Etude du système Li-M-IO<sub>3</sub>

### III.2 Système Li-Zn-IO<sub>3</sub> :

#### III.2.1 Mode opératoire :

Consiste à faire dissoudre LiIO<sub>3</sub> (0,72g) dans 10ml et ZnCl<sub>2</sub> (0,2725g) dans 10ml puis le mélange réactionnel est menu dans l'étuve après quelques jours nous avons récupéré un précipite blanc et nous l'avons rincé et sécher dans l'étuve à 60°C. La figure (Fig. III-3) montre l'aspect de la poudre obtenu.





**Fig. III-3:** vue pris par stéréo microscopie de synthèse  $ZnIO_3$  avec  $LiIO_3$  à différent grassement a-Agrandissement\*10 b-Agrandissement\*50

Une série de traitement thermique a été effectuée sur le produit synthétisé, le tableau III-1 résume les différents données et observations.

La couleur initiale  $Li-Zn-IO_3$  était une poudre blanche après le traitement thermique, elle a subi des changements selon le tableau suivant :

**Tableau III-1 :** Observation du composé issu après le traitement thermique de la manipulation 1.

Manipulation 1	
Températures	Observation
T=250°C	aucun changement (Fig. III-4-a)
T=350°C	Changement vers le blanc sale (Fig. III-4-b)
T=400°C	Changement vers rose claire (Fig. III-4-c)



**Fig. III-4 :** traitement thermique du composé  $Li-Zn-IO_3$  à différent température

a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C

### III.2.2 Caractérisation par :

#### III.2.2.1 Diffraction des RX :

L'analyse par RX (Fig. III-5) révèle que nous avons toujours le  $Zn(IO_3)_2$  avec le chlorure résiduel mais il y a un changement à  $400^\circ\text{C}$  on présence un pic à  $2\theta=44^\circ$ .

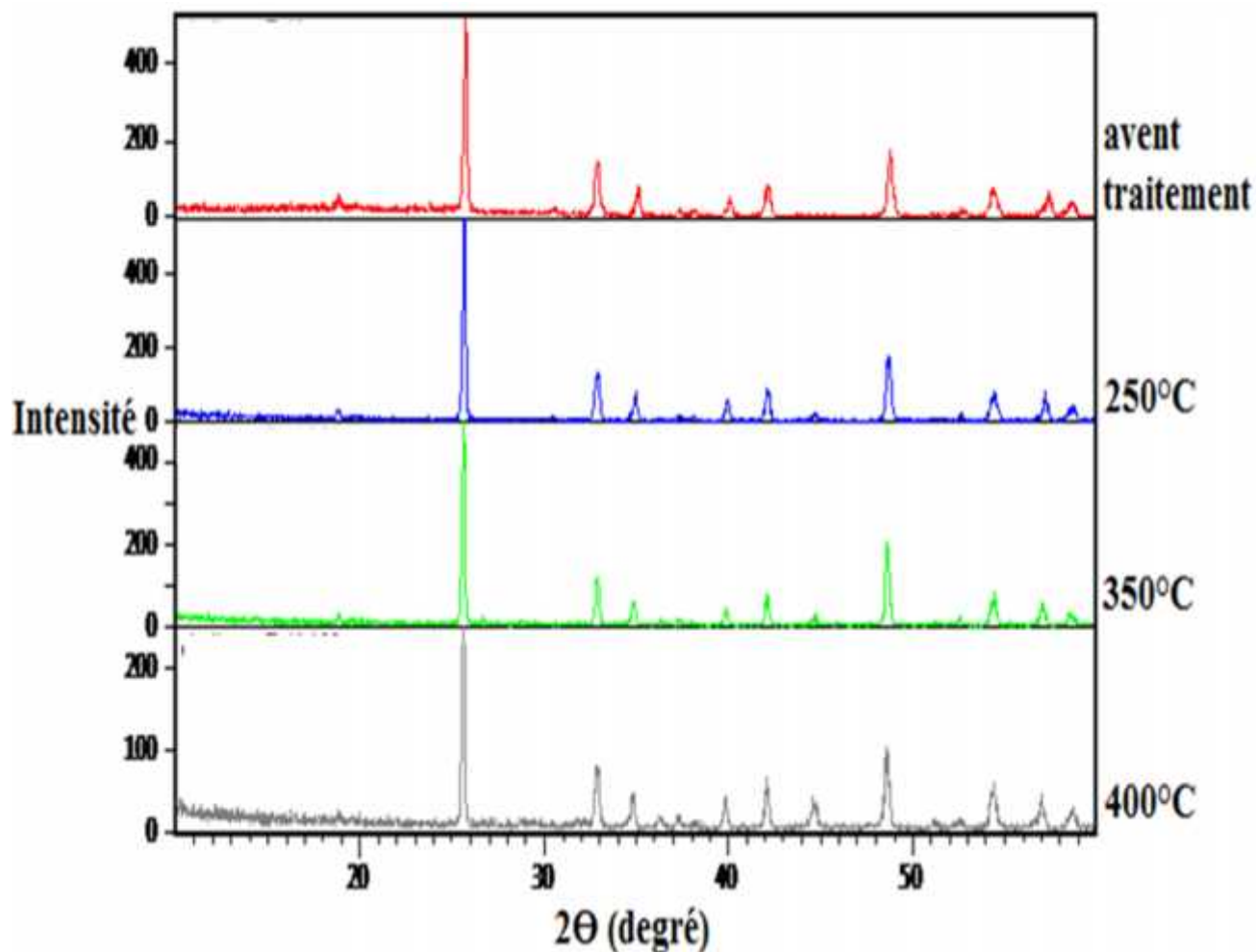
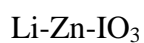
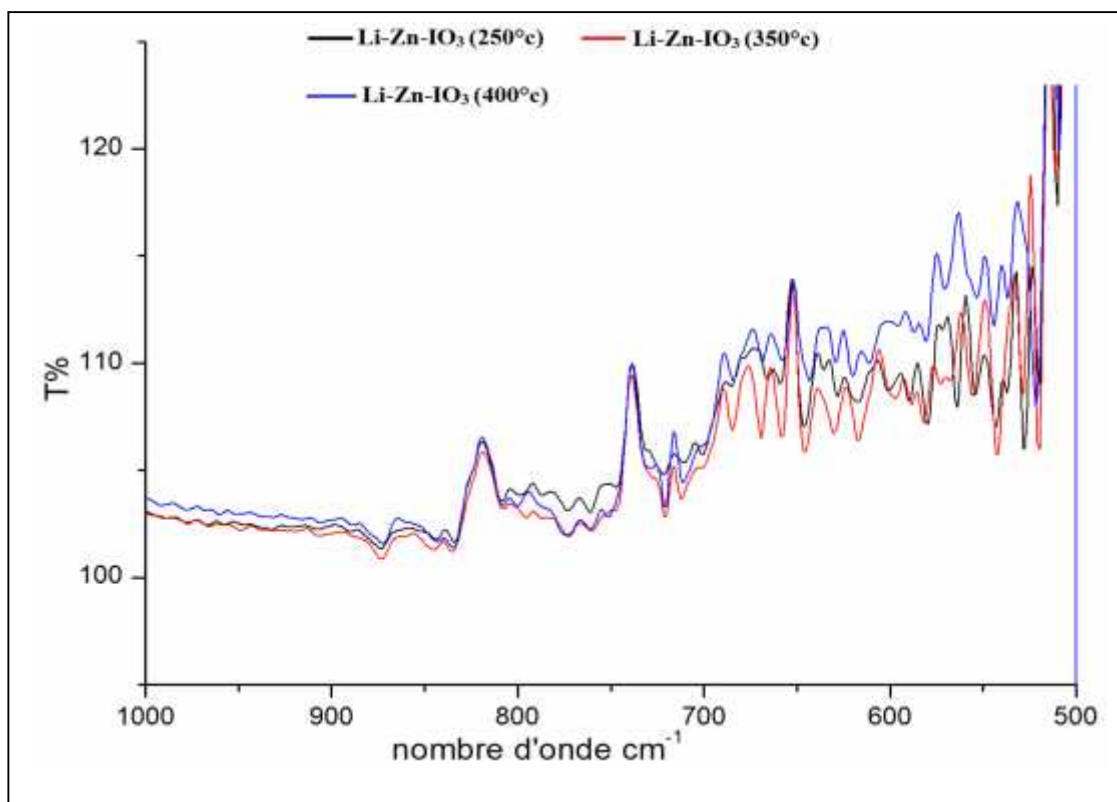


Fig. III-5 : Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé



#### III.2.2.2 Domaine de transparence :

L'analyse IR montre l'existence de liaison I-O à  $750\text{ cm}^{-1}$  mais avec un bruit de fond (Fig. III-6).



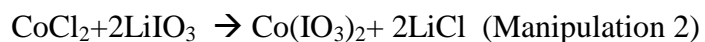
**Fig. III-6 :** Fenêtre de transparence des différentes températures du composé Li-Zn-IO<sub>3</sub>

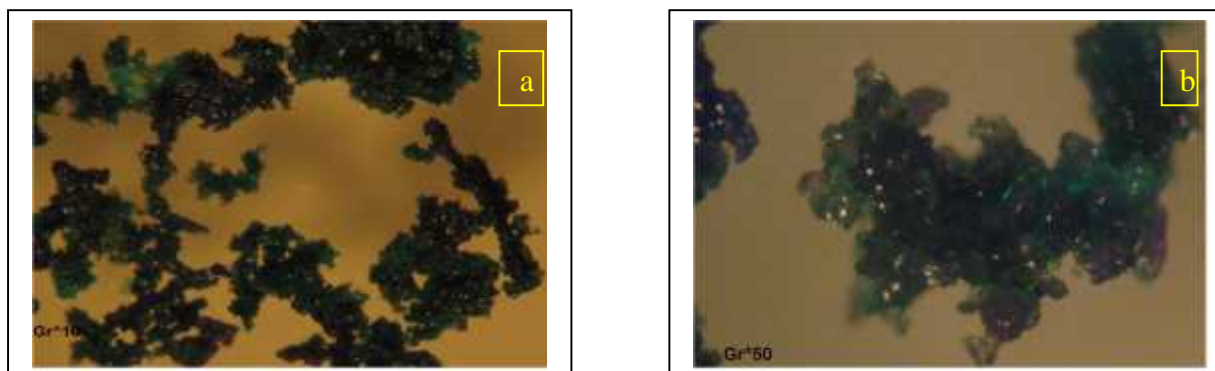
### III.3 Système Li-Co-IO<sub>3</sub> :

#### III.3.1 Mode opératoire :

On fait dissoudre le LiIO<sub>3</sub> (0,72g) et CoCl<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O (0,4748g) dans l'eau distillée le mélange réactionnel est de 20ml. Sous 60°C dans l'étuve.

Après trois jours nous avons obtenu une poudre violette qui doit être traitée plus tard. Nous avons laissé encore la solution une semaine en plus, des cristaux de belle forme mais de petites tailles de couleur bleu or que le cobalt a une couleur violette (Fig. III-7).





**Fig. III-7:** vue pris par stéréo microscopie de synthèse  $\text{CoCl}_2$  avec  $\text{LiIO}_3$  à différents agrandissements a-Agrandissement\*10 b-Agrandissement\*50

### III.3.2 Traitement thermique :

La couleur initiale  $\text{Li-Co-IO}_3$  était une poudre violette, après le traitement thermique, elle a subi des changements selon le tableau III-2.

**Tableau III-2 :** Observation de traitement thermique de la synthèse  $\text{CoIO}_3$  avec  $\text{LiIO}_3$  des différentes températures

Manipulation 2	
Températures	Observation
T=250°C	Changement de couleur vers la couleur grise (Fig. III-8-a)
T=350°C	Changement de couleur vers le noir (Fig. III-8-b)
T=400°C	Toujours noir (Fig. III-8-c)



**Fig. III-8 :** traitement thermique du composé  $\text{Li-Co-IO}_3$  à différentes températures

a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C

### III.3.3 Caractérisation par :

#### III.3.3.1 Diffraction des RX :

Les spectres de diffractions de la poudre traitée sont figurés dans la figure III-9.

La comparaison entre les raies à trois températures révèle, à 250°C : l'analyse montre qu'il s'agit de l'iodate de cobalt male cristallisé après le traitement thermique on observe l'amélioration cristalline. (On peut conclure par cette étude que l'iodate de cobalt est stable au de la 400°C).

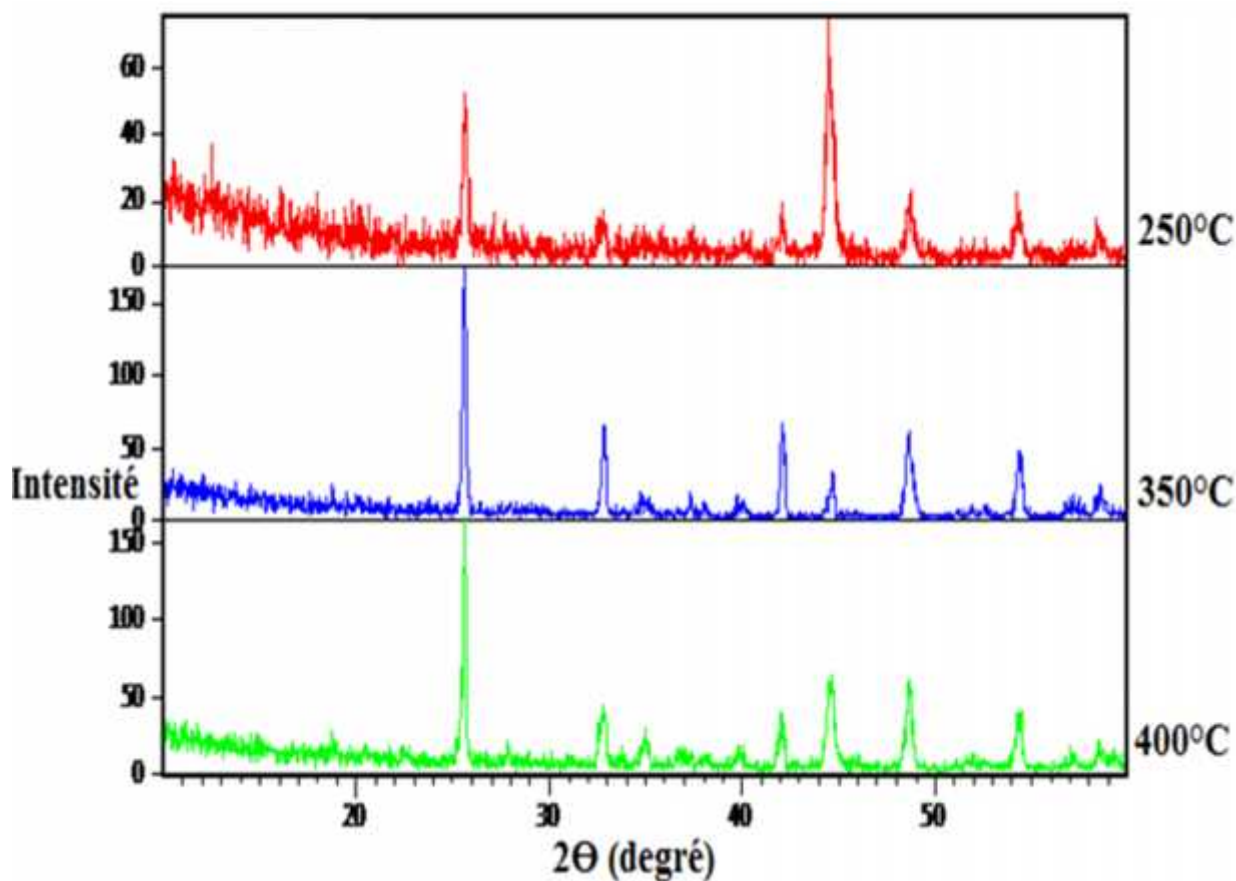
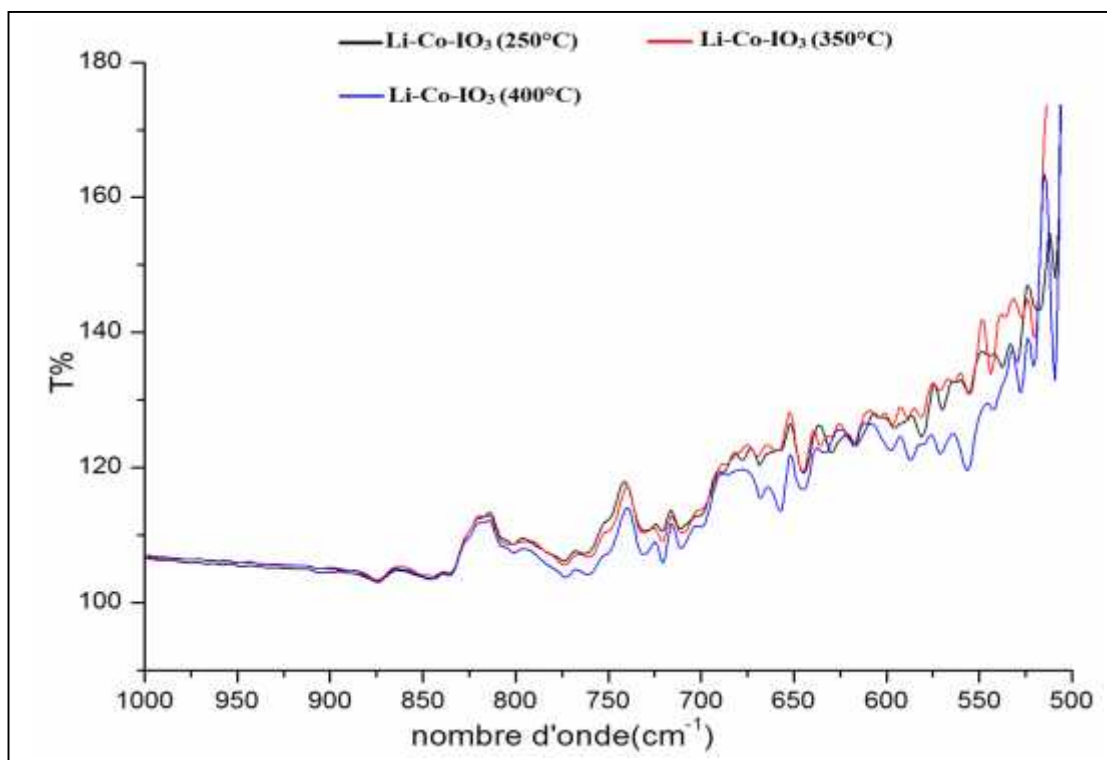


Fig. III-9 : Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé



#### III.3.3.2 Domaine de transparence :

L'étude par IR même Complete l'étude DRX la figure III-10 montre cette comparaison.

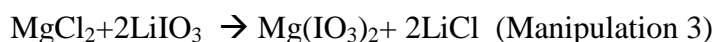


**Fig. III-10 :** Fenêtre de transparence des différentes températures du composé Li-Co-IO<sub>3</sub>

### III.4 Système Li-Mg-IO<sub>3</sub> :

#### III.4.1 Mode opératoire :

Même que précédant nous avons utilisé le (0,72g) de LiIO<sub>3</sub> avec (0,4066g) MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 20ml l'eau distillé. Le mélange est menu à sec sous qu'il aura une formation.



#### III.4.2 Observation :

La couleur initiale Li-Mg-IO<sub>3</sub> était une poudre blanche, après le traitement elle à subit des changements selon le tableau suivant :

**Tableau III-3 :** Observation de traitement thermique de composé Li-Mg-IO<sub>3</sub> des différentes températures.

Manipulation 3	
Températures du traitement	Observation
T=250°C	Aucun changement (Fig. III-11-a)
T=350°C	Aucun changement (Fig. III-11-b)
T=400°C	Aucun changement (Fig. III-11-c)



**Fig. III-11:** traitement thermique du composé Li-Mg-IO<sub>3</sub> à différent température

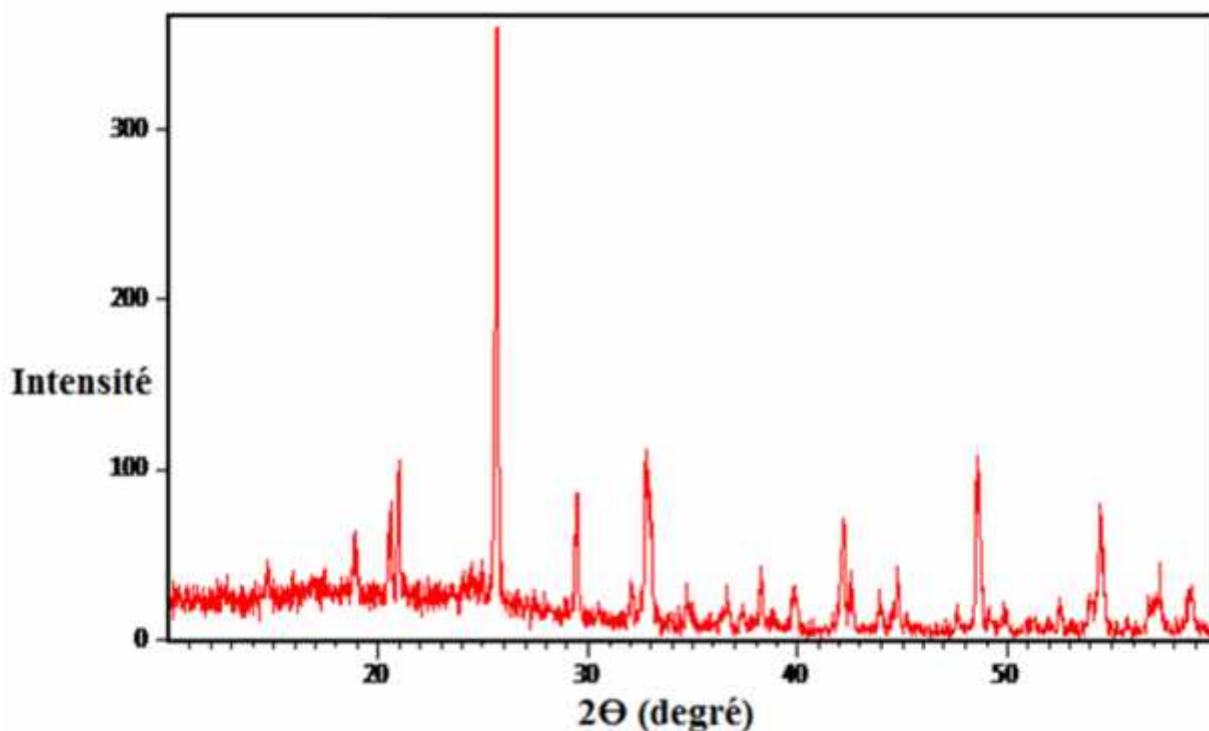
a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C

### III.4.3 Caractérisation par :

#### III.4.3.1 Diffraction des RX :

L'observation des poudres après le traitement à 250°C montre qu'il n'y a pas une différence alors fort probable que la poudre n'a pas eu le rangé de structure, alors nous avons réalisé la diffraction des RX à T=350°C et T=400°C. Figure III-12-a et III-12-b.

L'analyse des raies montre que ce soit pour 350°C ou 400°C nous avons toujours l'iodate de Magnésium avec le mélange de chlorure de lithium les numéros JCPDS sont 01-071-1111 et 01-088-1739 respectivement.



**Fig. III-12-a :** Diffractogrammes du composé Li-Mg-IO<sub>3</sub> à T=350°C

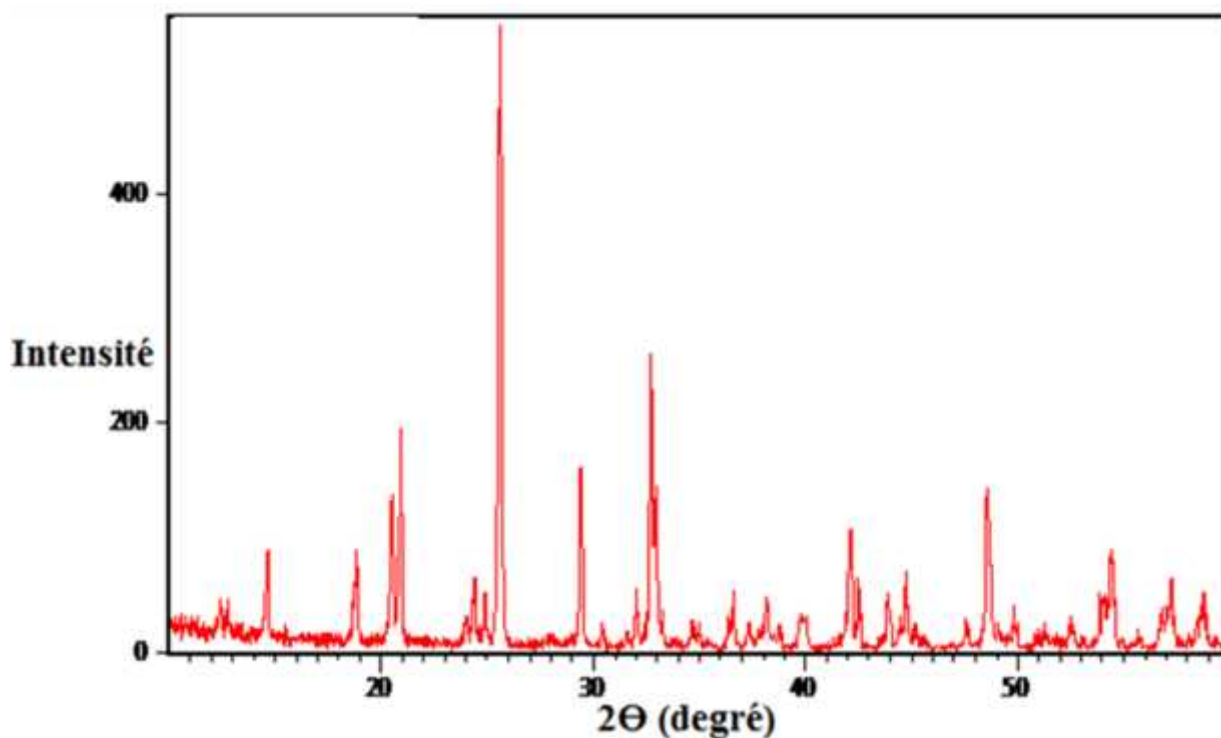


Fig. III-12-b : Diffractogrammes du composé Li-Mg-IO<sub>3</sub> à T=400°C

#### III.4.3.2 Domaine de transparence :

L'analyse IR (Fig. III-13) l'existence toujours la liaison I-O à 750 cm<sup>-1</sup> se qui confirme l'analyse RX.

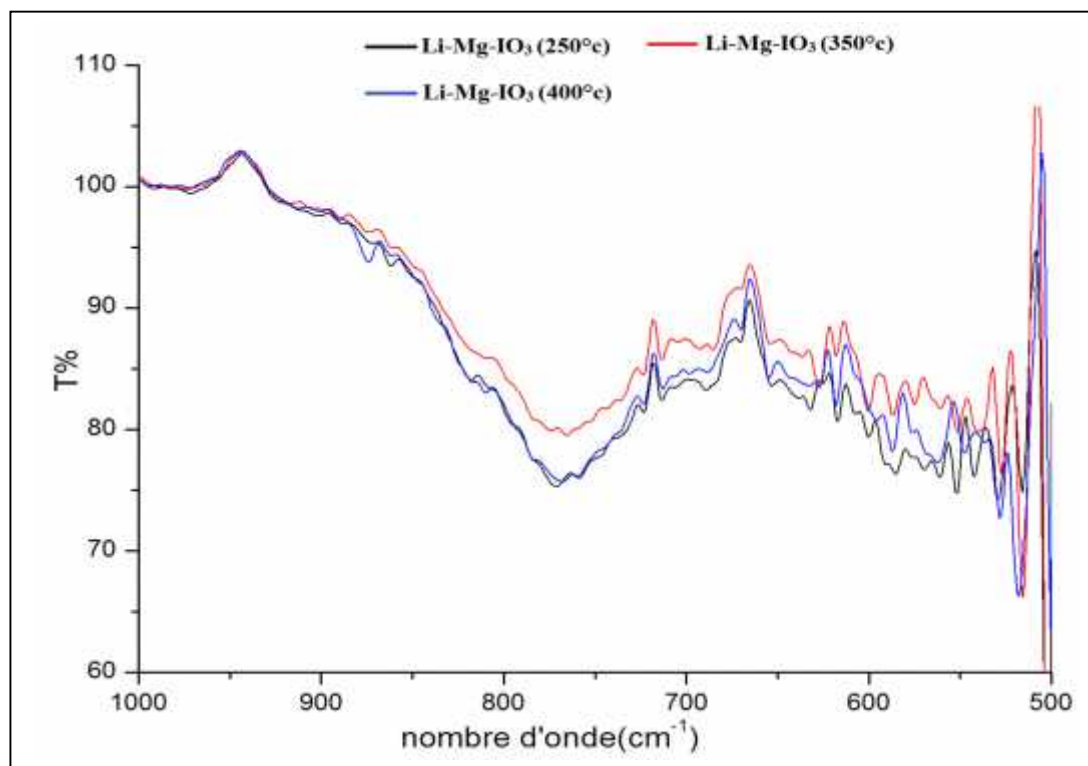


Fig. III-13 : Fenêtre de transparence des différentes températures du composé Li-Mg-IO<sub>3</sub>

## Partie B : Etude du système K-M-IO<sub>3</sub>

Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre II. Mais on laisse le résidu sans lavage afin de permettre l'insertion du chlorure.

### III.5 Système K-Zn-IO<sub>3</sub> :

#### III.5.1 traitement thermique :

Le traitement thermique du composé K-Zn-IO<sub>3</sub> a été suivi par chauffage dans un four tubulaire (Nabertherm B180) à des différentes températures soit : T=250°C, 350°C, 400°C pendant trois heures. Après le traitement elle a subi des changements selon le tableau III-4.

**Tableau III-4 :** Observation de traitement thermique de la synthèse ZnIO<sub>3</sub> avec KIO<sub>3</sub> des différentes températures

$ZnCl_2 + KIO_3 \text{ en excès} \rightarrow K_2Zn(IO_3)_2 + KCl$	
Températures	Observation
T=250°C	aucun changement (Fig. III-14-a)
T=350°C	aucun changement (Fig. III-14-b)
T=400°C	aucun changement (Fig. III-14-c)



**Fig. III-14:** traitement thermique du composé K-Zn-IO<sub>3</sub> à différentes températures

a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C

#### III.5.2 Caractérisation par :

##### III.5.2.1 Diffraction des RX :

L'analyse des raies de la figure III-15 montre que le produit n'a subi aucun changement ce qui signifie que le composé reste stable et pas d'insertion du chlore.

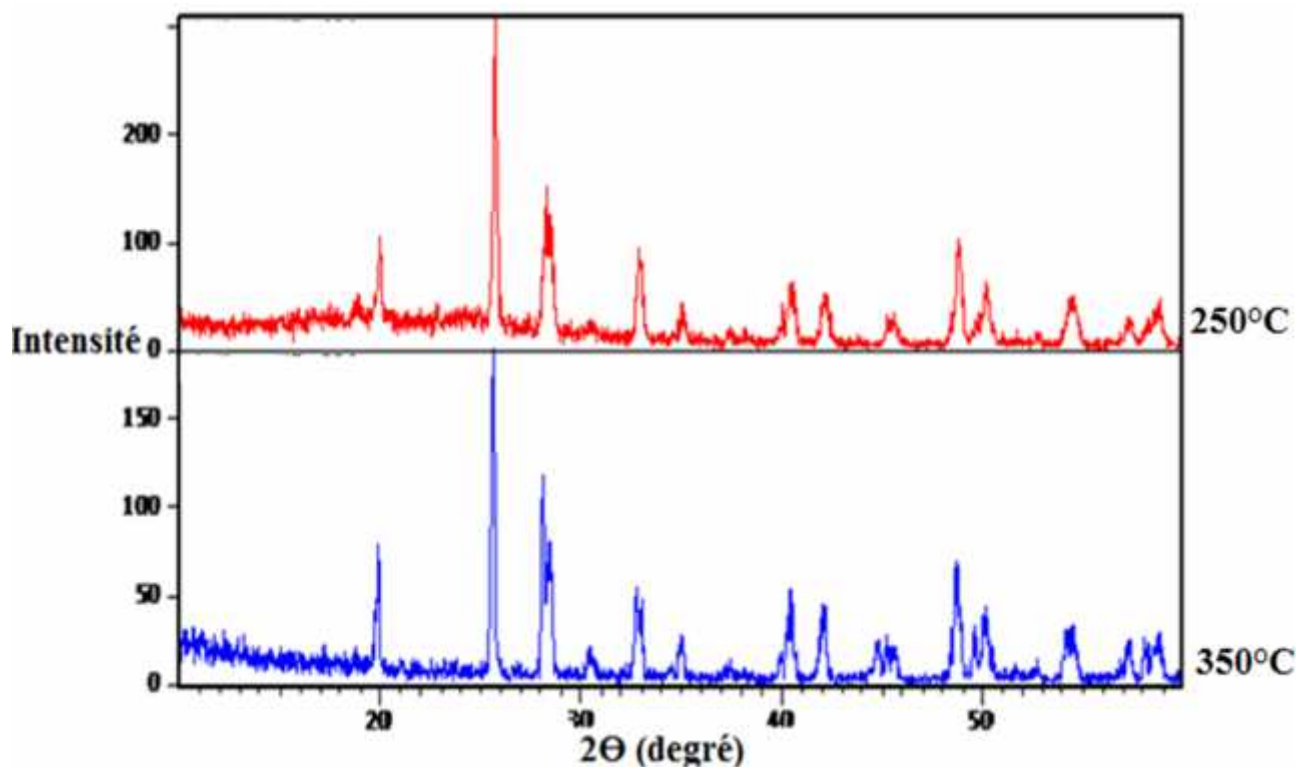


Fig. III-15 : Diffractogrammes de poudre issus du composé K-Zn-IO<sub>3</sub> à T=250°C, 350°C

### III.5.2.2 Domaine de transparence :

L'analyse par l'infrarouge de la figure III-16 montre que le composé est un iodate.

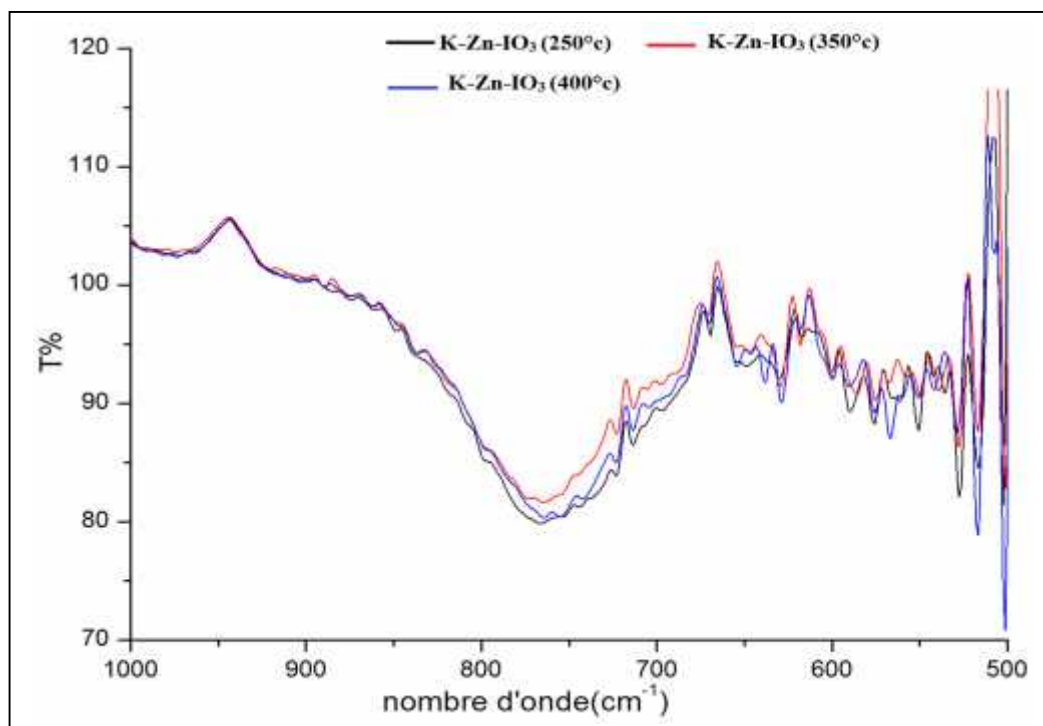


Fig. III-16 : Fenêtre de transparence des différentes températures du composé K-Zn-IO<sub>3</sub>

### III.6 Système K-Co-IO<sub>3</sub> :

#### III.6.1 Observation :

Le figure (Fig. III-17) présenté la coulure initiale du poudre K-Co-IO<sub>3</sub>, après le traitement elle à subit des changements selon le tableau III-5



**Fig. III-17** : Le poudre initiale de K-Co-IO<sub>3</sub>

**Tableau III-5** : Observation de traitement de la synthèse CoIO<sub>3</sub> avec KIO<sub>3</sub> des différentes températures

$\text{CoCl}_2 + \text{KIO}_3 \text{ en excès} \rightarrow \text{K}_2\text{Co}(\text{IO}_3)_2 + \text{KCl}$	
Températures	Observation
T=250°C	Pas de changement de couleur (Fig. III-18-a)
T=350°C	Changement vers la couleur grise (Fig. III-18-b)
T=400°C	Changement vers le brun (Fig. III-18-c)



**Fig. III-18:** traitement thermique du composé K-Co-IO<sub>3</sub> à différent température

a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C

### III.6.2 Caractérisation par :

#### III.6.2.1 Diffraction des RX :

Le changement de couleur vers les couleurs plus foncée vers le noire nous laisse penser que notre composé est oxydé mais l'analyse par RX. Figure III-19 révèle que nous avons toujours le  $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$  avec le chlorure résidu mais il y a un changement vers les pics large cela peut être du à cause des conditions d'analyse ( $t=15\text{min}$ ).

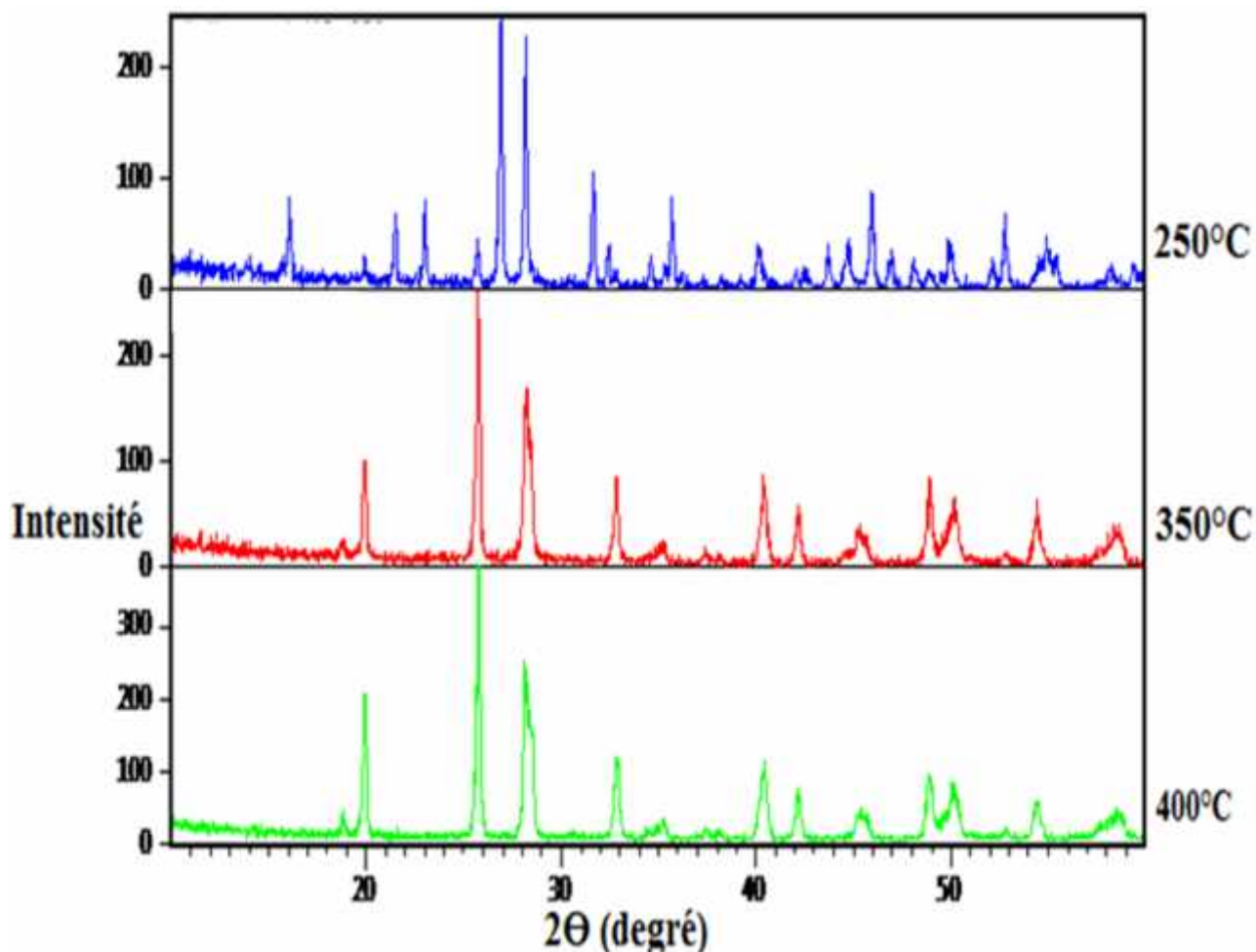
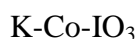
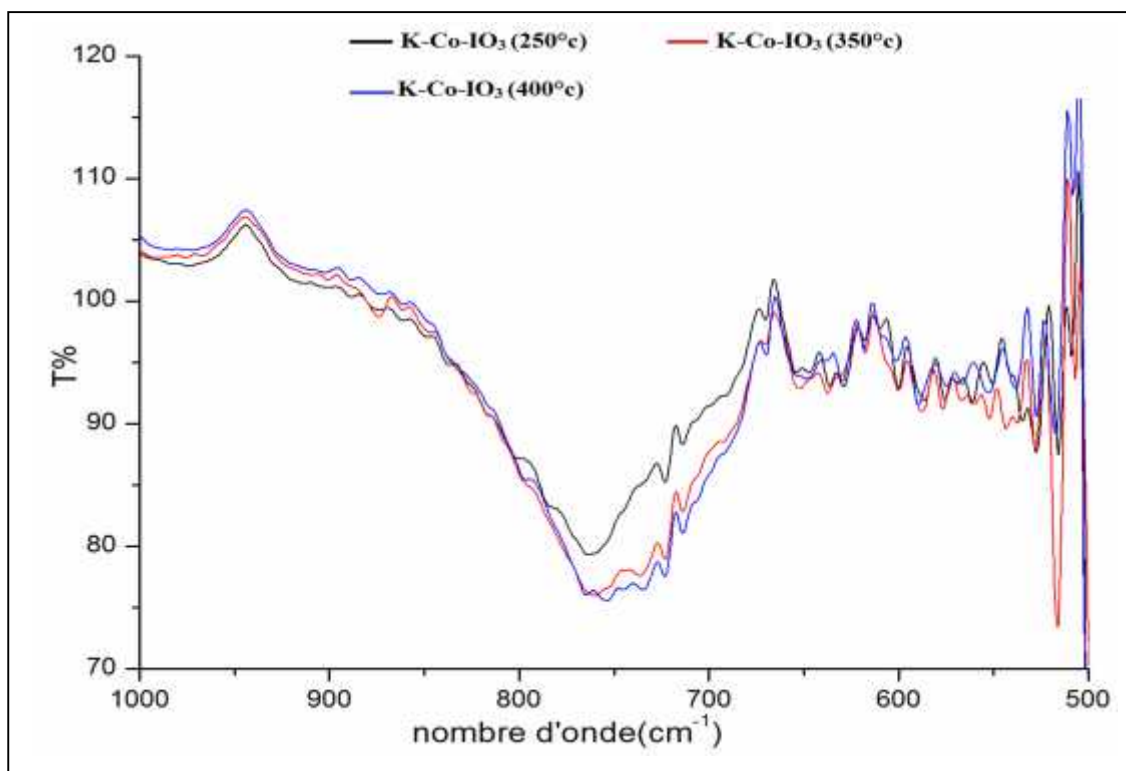


Fig. III-19 : Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé



#### III.6.2.2 Domaine de transparence :

La figure III-20 montre l'existence toujours la liaison I-O caractéristiques des iodates.



**Fig. III-20 :** Fenêtre de transparence des différentes températures du composé K-Co-IO<sub>3</sub>

### III.7 Système K-Mg-IO<sub>3</sub> :

#### III.7.1 Observation :

Le composé K-Mg-IO<sub>3</sub> était une poudre blanche (Fig. III-21), après le traitement elle à subit des changements selon le tableau suivant :



**Fig. III-21 :** poudre de la synthèse MgIO<sub>3</sub> avec KIO<sub>3</sub> avant le traitement

**Tableau III-6 :** Observation de poudre K-Mg-IO<sub>3</sub> après traitement thermique

$MgCl_2 + KIO_3$ en excès $\rightarrow K_2Mg(IO_3)_2 + KCl$	
Températures	Observation
T=250°C	Aucun changement (Fig. III-22-a)
T=350°C	Aucun changement (Fig. III-22-b)
T=400°C	Changement de couleur blanc vers blanc sale (Fig. III-22-c)



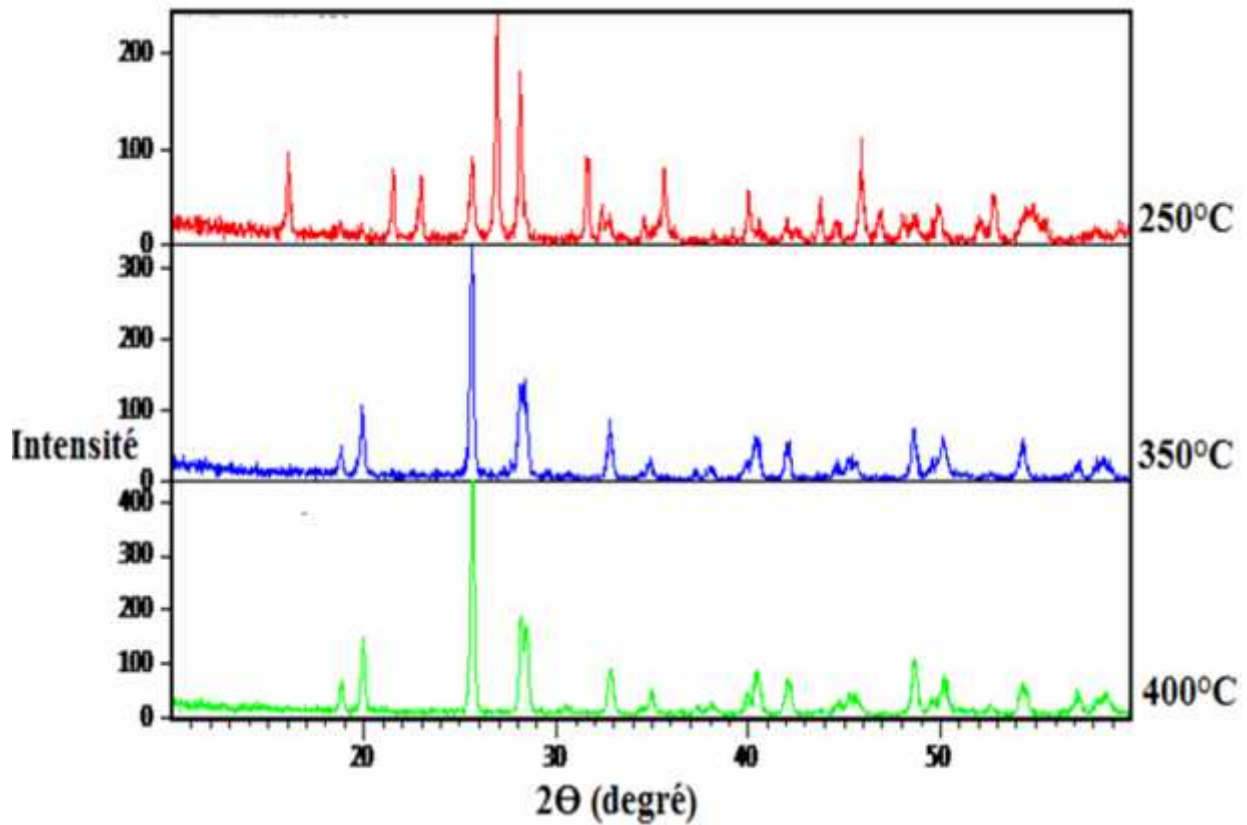
**Fig. III-22:** traitement thermique du composé K-Mg-IO<sub>3</sub> à différent température

a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C

### III.7.2 Caractérisation par :

#### III.7.2.1 Diffraction des RX :

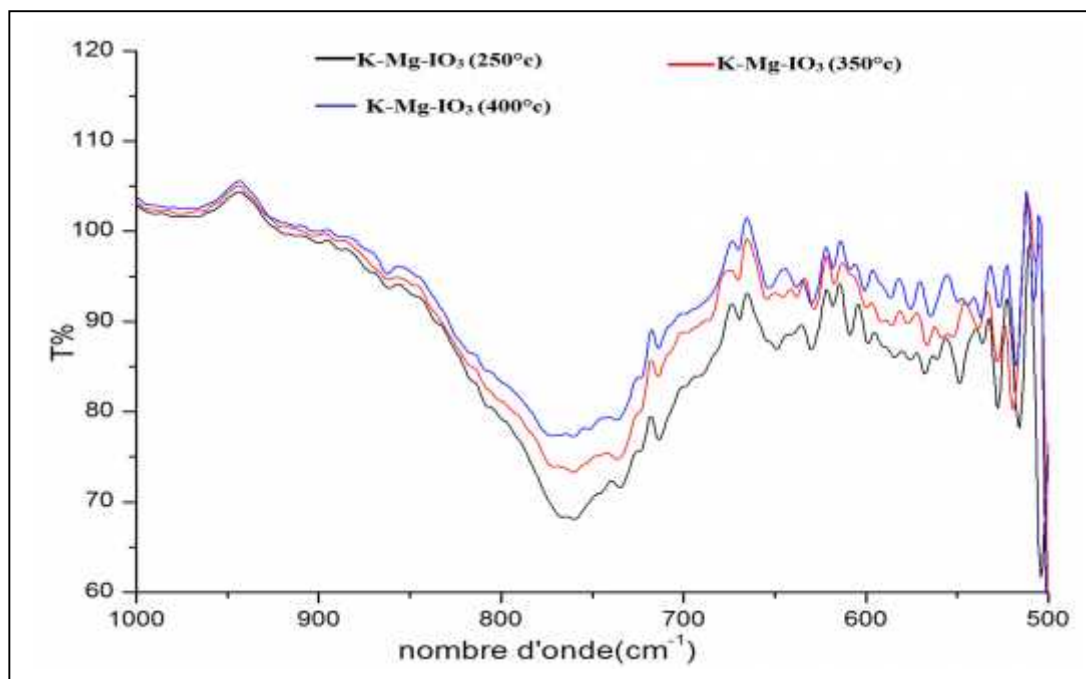
L'analyse des RX montre que le composé à subir un changement, l'absence de quelque pics à  $2\Theta=22^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $31^\circ$  et l'apparition d'un pic à  $2\Theta=28,5^\circ$  se qui laisse poncer que le structure et un mélange de  $K_2Mg(IO_3)_2$  et une autre phase à changé.



**Fig. III-23 :** Diffractogrammes de poudre issus des traitements thermiques du composé  
K-Mg-IO<sub>3</sub>

### III.7.2.2 Domaine de transparence :

Le changement observé dans l'analyse RX, n'est pas apparu dans IR.



**Fig. III-24 :** Fenêtre de transparence des différentes températures du composé K-Mg-IO<sub>3</sub>

## Partie C : Synthèse par chimie de solide

### III.8 Système Zn-IO<sub>3</sub>- Cl :

#### III.8.1 Mode opératoire :

On fait broyer un mélange de Zn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0.55g) et ZnCl<sub>2</sub> (0.1g) dans un mortier pour avoir une solution solide homogène puis on fait traitement thermique dans un four tubulaire (Nabertherm B180) à des différentes températures soit : T= 150°,250°,350°,450° pendant trois heures.

#### III.8.2 Observation :

La couleur initiale était une poudre blanc (Fig. III-25) après le traitement elle a subi des changements selon le tableau III-7.



**Fig. III-25:** Le Zn-IO<sub>3</sub>- Cl avant le traitement

**Tableau III-7 :** Observation de composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl issu après de traitement thermique

Zn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ZnCl <sub>2</sub> T →	
Température	Observation
T=150°C	Hygroscopique
T=250°C	aucun changement (Fig. III-26-a)
T=350°C	Changement vers le blanc sale (Fig. III-26-b)
T=450°C	Changement vers la couleur jaune (Fig. III-26-c)



**Fig. III-26:** traitement thermique du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl à différent température

a-T=250°C b-T=350°C c-T=400°C

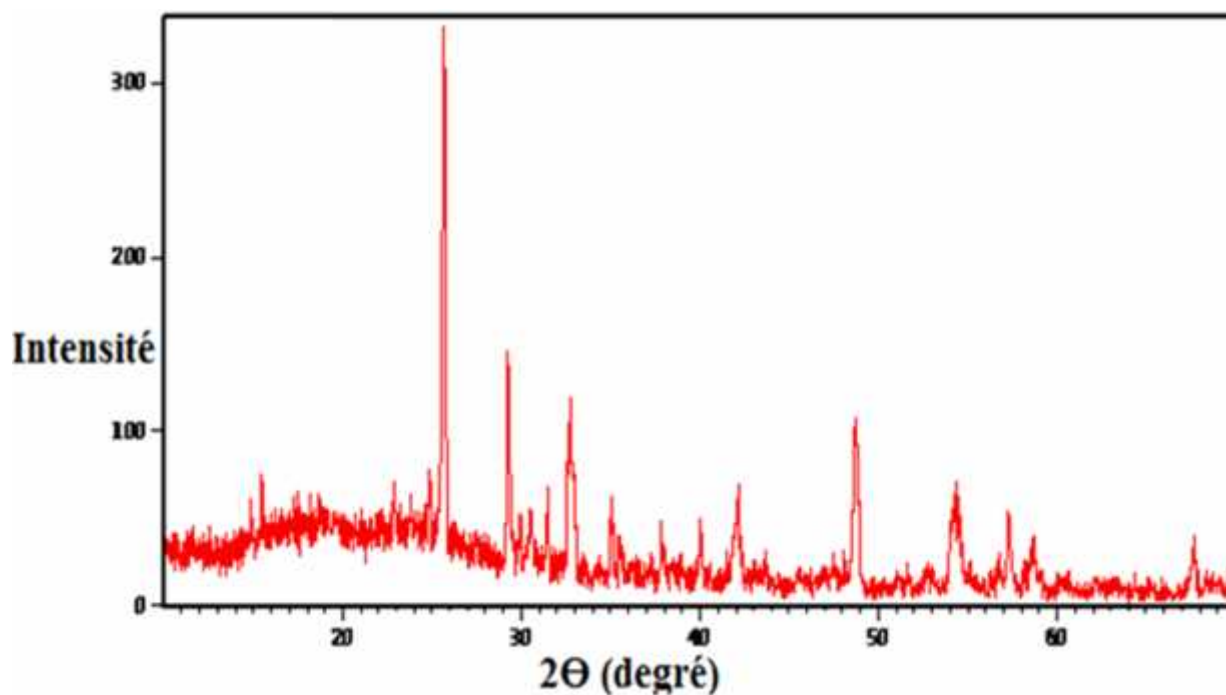
### III.8.3 Caractérisation par RX :

#### a-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 150°C :

Le traitement thermique de Zn-IO<sub>3</sub> -Cl a température 150°C aucun changement un poudre blanc, extrêmement hygroscopique. Il ne pas un digramme de diffraction de rayon X sur poudre, on a fait traite à 250°C.

#### b-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 250°C :

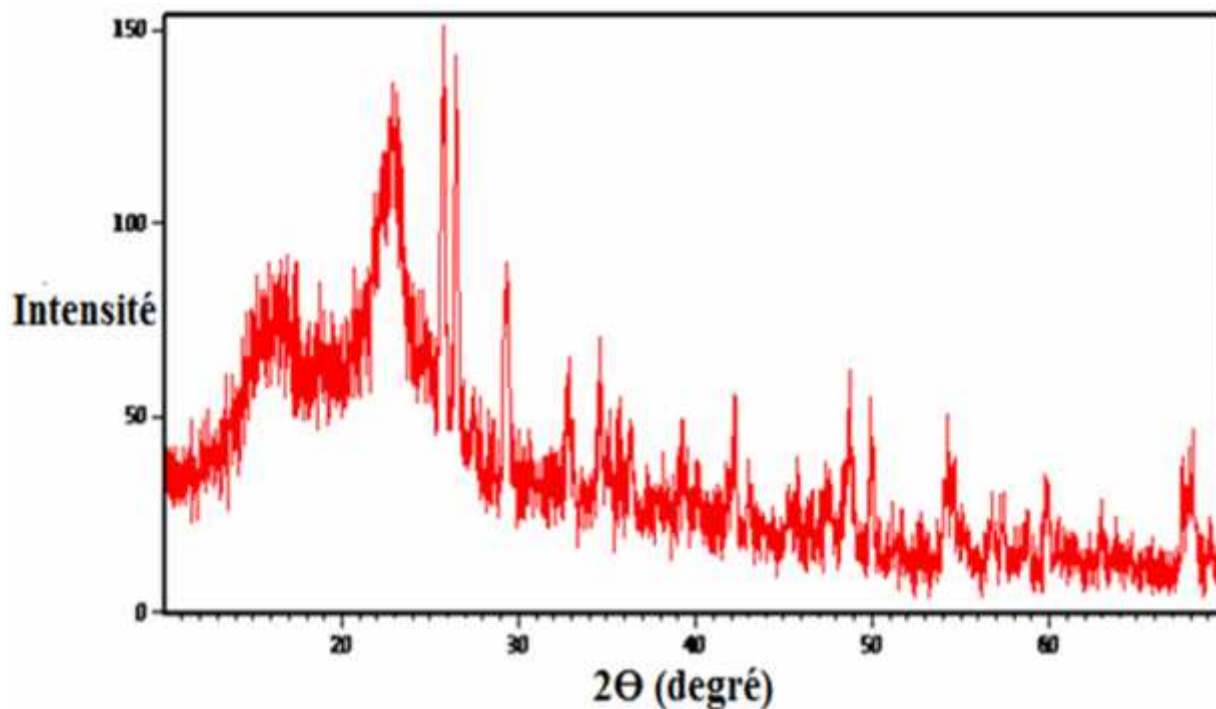
L'examen des rais de spectre DRX sur poudre obtenue (Fig. III-27) montre qu'il s agit de Zn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> le numéro ICDD 01-087-0366 est ZnCl<sub>2</sub> le numéro ICDD 01-074-0517.



**Fig. III-27 :** diffractogramme de poudre du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 250°C

**c-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 350°C :**

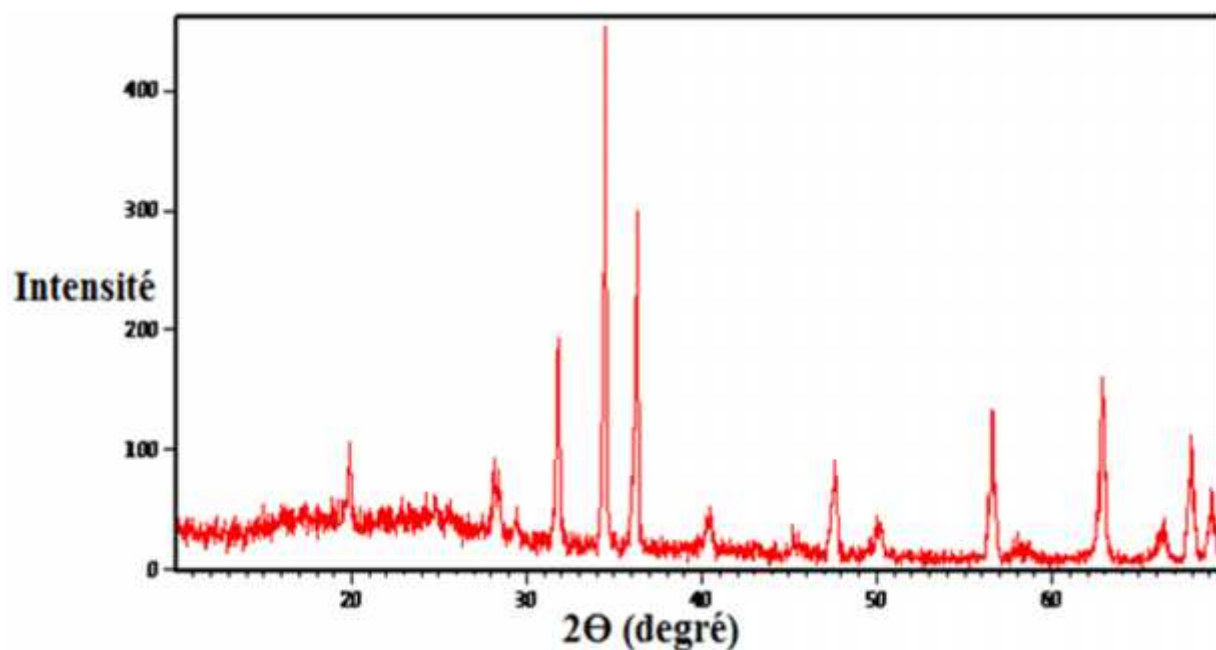
L'analyse spectrale qu'il s'agit le chlorure de zinc le numéro ICDD 01-074-0517 et non identifie.



**Fig. III-28 :** diffractogramme de poudre du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 350°C

**d-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 450°C :**

La figure III-29 présente le diffractogramme de poudre du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl, il montre une formation d'une phase majoritaire ZnO le numéro ICDD 01-089-0510



**Fig. III-29 :** diffractogramme de poudre du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 450°C

### III.8.4 Caractérisation par IR :

#### a-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 150°C :

Le traitement thermique de Zn-IO<sub>3</sub>-Cl a température 150°C aucun changement un poudre blanc, extrêmement hygroscopique. Il ne pas caractérise par IR, on a fait traite à 250°C.

#### b-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 250°C :

L'analyse IR entre 500-1000 Cm<sup>-1</sup> montre l'existant des liaisons I-O à 743,05 Cm<sup>-1</sup> et O-Zn-I à 836,88 Cm<sup>-1</sup>.

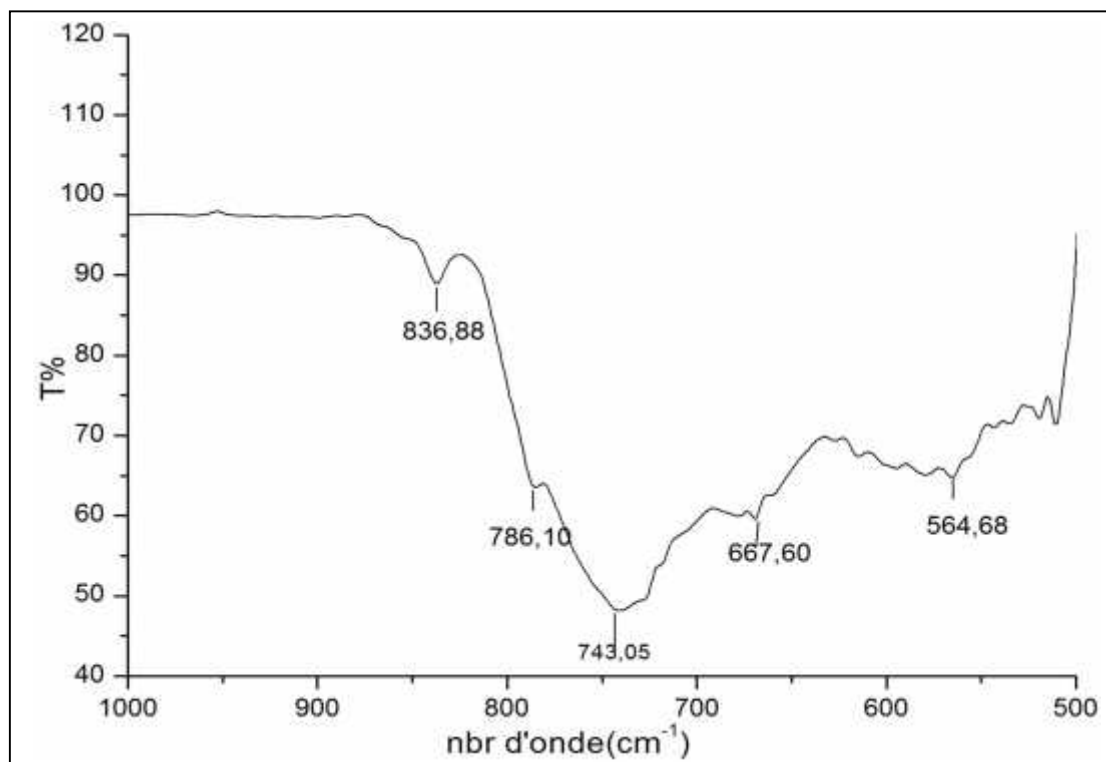


Fig. III-30 : Fenêtré transparence du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl à T=250°C

#### c-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 350°C :

L'observation dans l'analyse RX, n'est pas a paru dans IR.

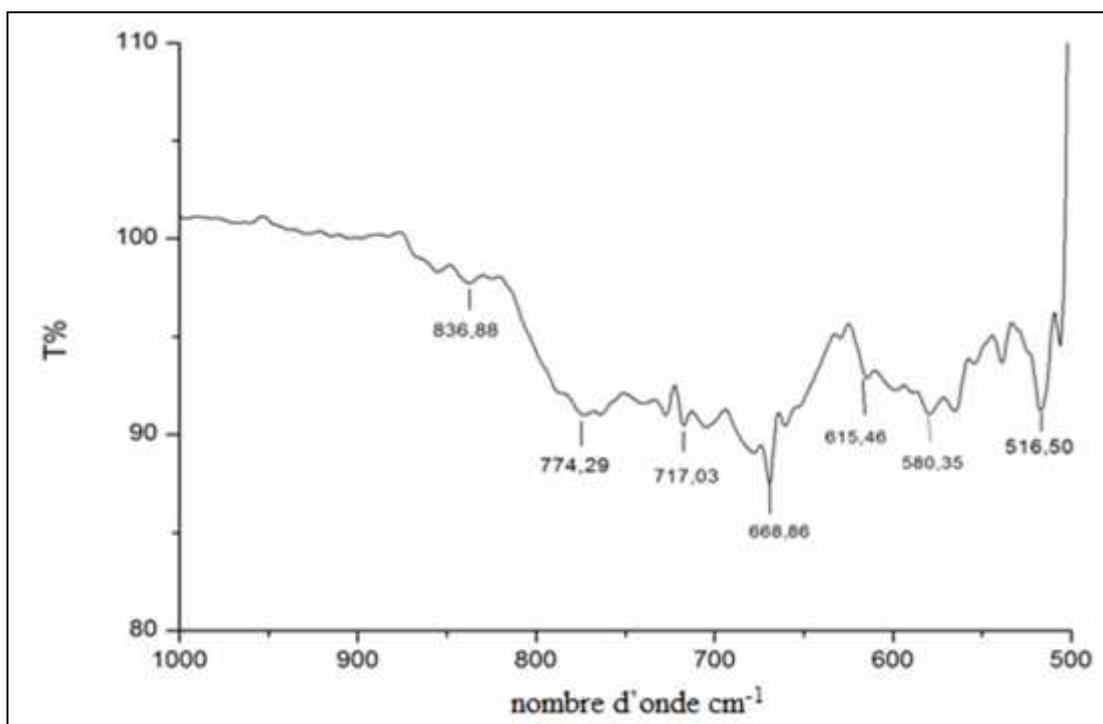


Fig. III-31 : Fenêtre transparence du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl à T= 350°C

**d-Zn-IO<sub>3</sub>-Cl 450°C :**

L'analyse spectrale montre l'existence de la liaison Zn-O à 506,06 Cm<sup>-1</sup>.

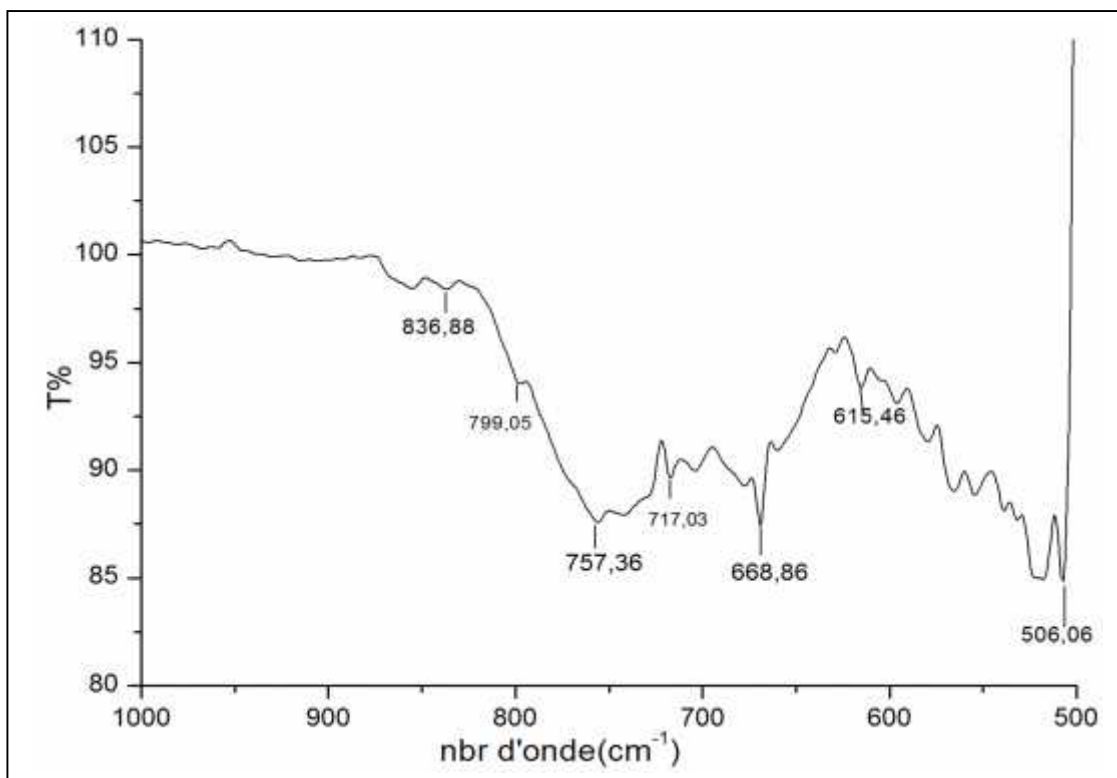


Fig. III-32 : Fenêtre transparence du composé Zn-IO<sub>3</sub>-Cl à T=450°C

### III.9 Système Co-IO<sub>3</sub>- Cl :

#### III.9.1 Mode opératoire :

On fait broyer un mélange de Co(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.2402g) et CoCl<sub>2</sub> (0.1062g) dans un mortier pour avoir une solution solide homogène puis on fait traitement thermique dans un four tubulaire (Nabertherm B180) à des différentes températures soit : T= 150°,250°,350°,450° pendant trois heures.

#### III.9.2 Observation :

La couleur initiale de Zn-IO<sub>3</sub>-Cl était une poudre violette après le traitement elle à subit des changements selon le tableau suivant :

**Tableau III-8** : Observation de traitement thermique de Co-IO<sub>3</sub>- Cl

Co(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CoCl <sub>2</sub> $\xrightarrow{T}$	
Température	Observation
T=150°C	Aucun changement (Fig. III-33)
T=250°C	Changement vers le violet foncé (III-34)
T=350°C	Changement vers la couleur noire (III-35)
T=450°C	Toujours noire (III-36)



**Fig. III-33:** Le Co-IO<sub>3</sub>- Cl à T=150°C



**Fig. III-34 :** Le Co-IO<sub>3</sub>- Cl à T=250°C



**Fig. III-35 :** Le Co-IO<sub>3</sub>- Cl à T=350°C

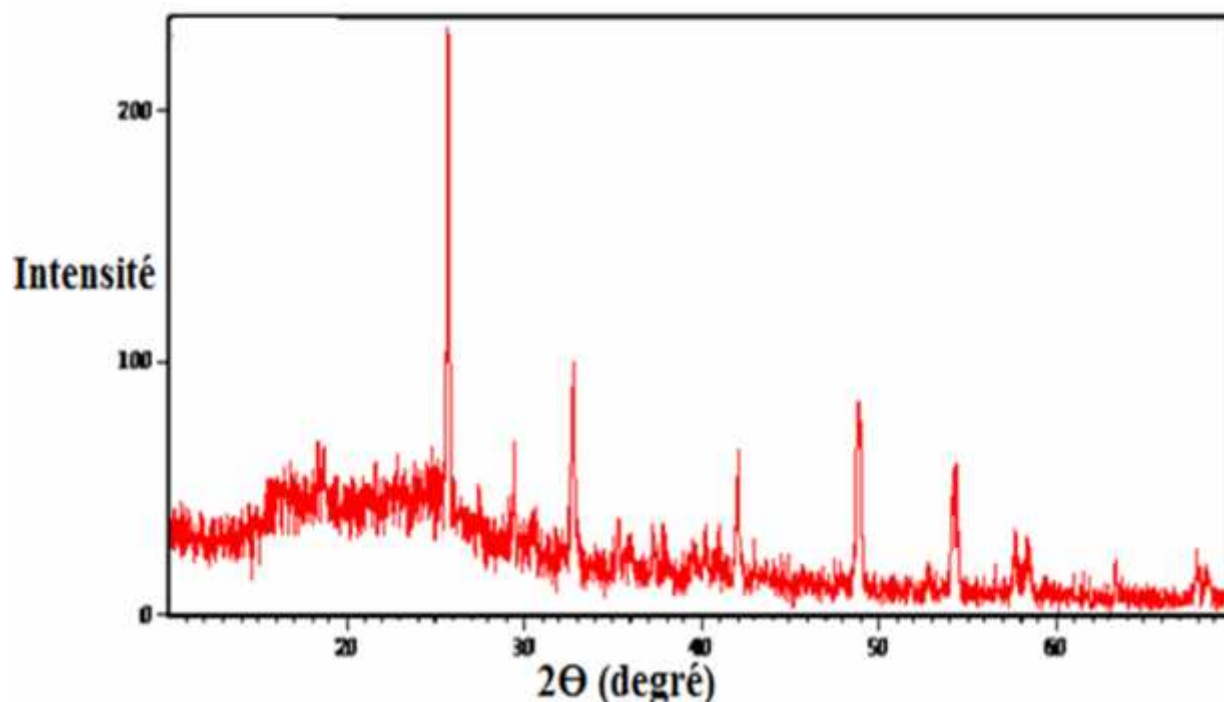


**Fig. III-36:** Le Co-IO<sub>3</sub>- Cl à T=450°C

### III.9.3 Caractérisation par RX :

#### a-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 150°C :

Le spectre de RX réalisée de  $2\theta=10^\circ$  à  $2\theta=70^\circ$  (Fig. III-37) montre qu'il s'agit Co(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> le numéro ICDD 01-074-0771 est CoCl<sub>2</sub> le numéro ICDD 00-001-0173.



**Fig. III-37 :** diffractogramme de poudre du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl 150°C

#### b-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 250°C :

L'observation de la figure III-38 même chose que le diffractogramme de poudre du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl à 150°C.

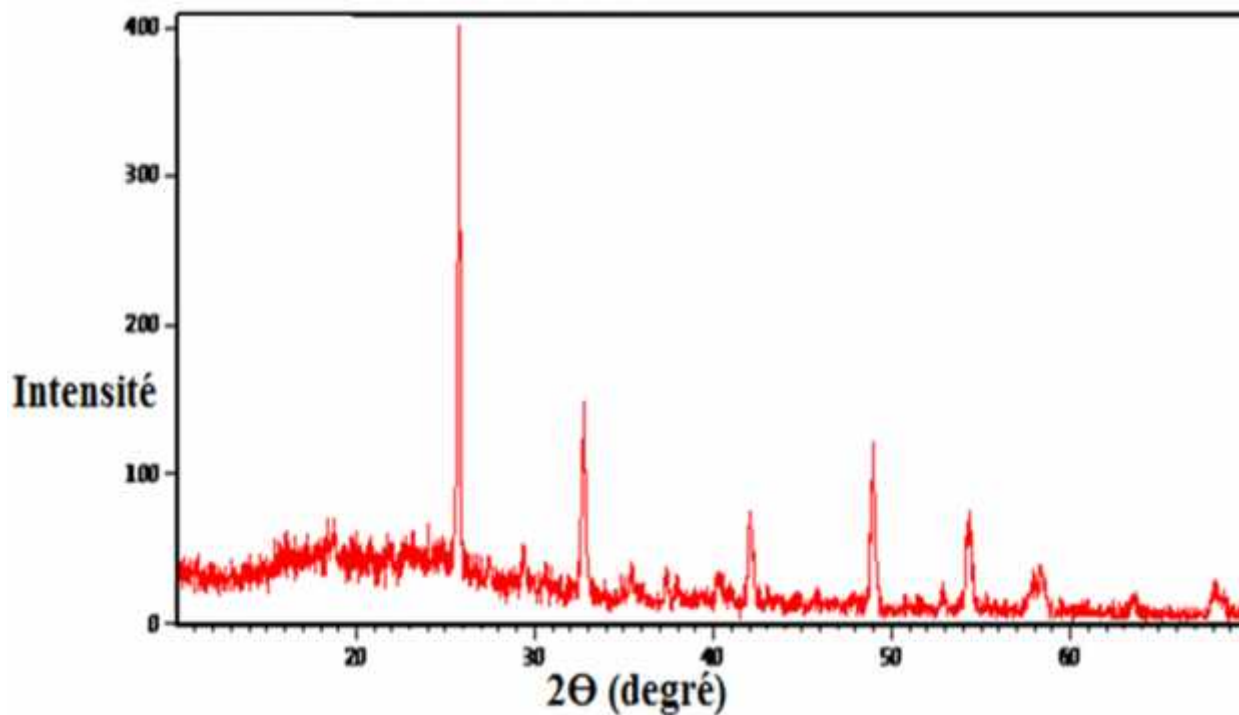


Fig. III-38 : diffractogramme de poudre du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl 250°C

**c-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 350°C :**

L'analyse par RX (Fig. III-39) montre que nous avons le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n° ICDD 01-078-1969, CoCl<sub>2</sub> n° ICDD 00-001-0173 et Co(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> n° ICDD 01-074-0771, le mélange est bien cristallisé.

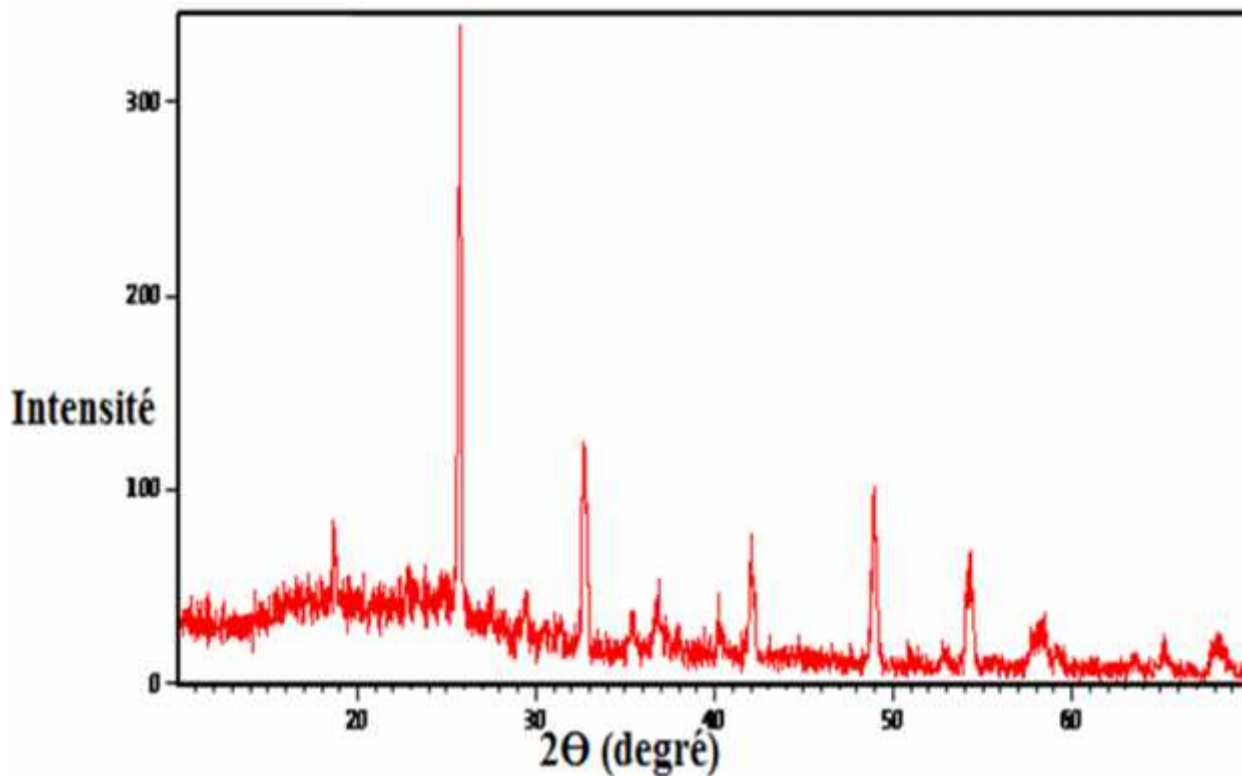
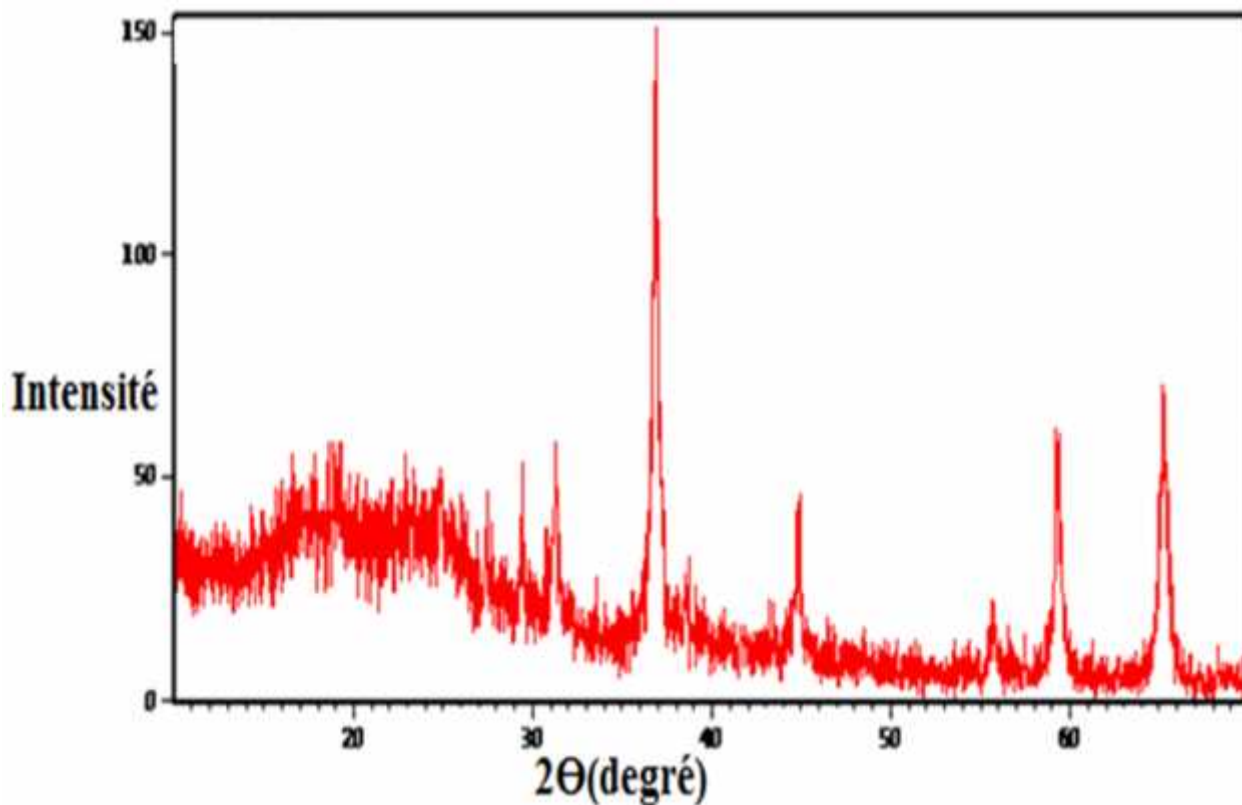


Fig. III-39 : diffractogramme de poudre du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl 350°C

**d-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 450°C :**

Le changement de couleur vers le noir nous laisse penser que notre composé est oxydé. L'analyse par RX (Fig. III-40) montre que nous avons le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n° ICDD 01-078-1969, CoCl<sub>2</sub> n° ICDD 00-001-0173 et Co(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> n° ICDD 01-074-0771, le mélange est bien cristallisé.



**Fig. III-40 :** diffractogramme de poudre du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl 450°C

**III.9.4 Caractérisation par IR :**

**a-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 150°C :**

L'étude par IR même complète l'étude DRX la figure III-41 montre cette étude.

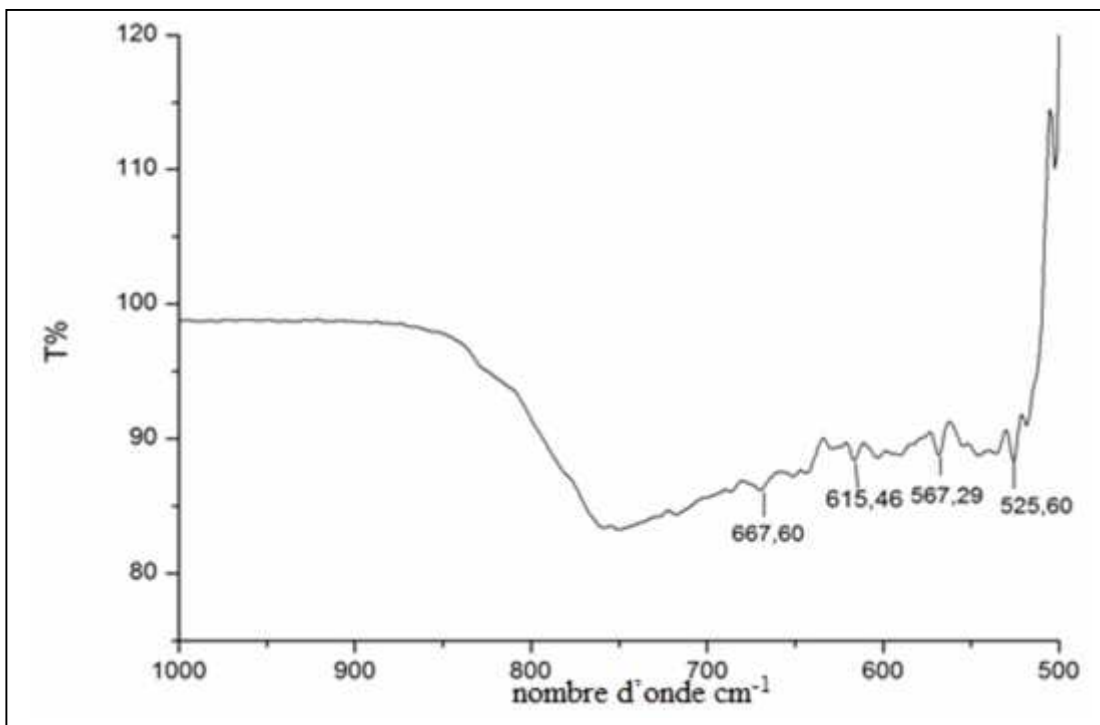


Fig. III-41 : Fenêtre transparence du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl à T=150°C

**b-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 250°C :**

La figure III-42 montre l'existence la liaison I-O à 727,12Cm<sup>-1</sup>.

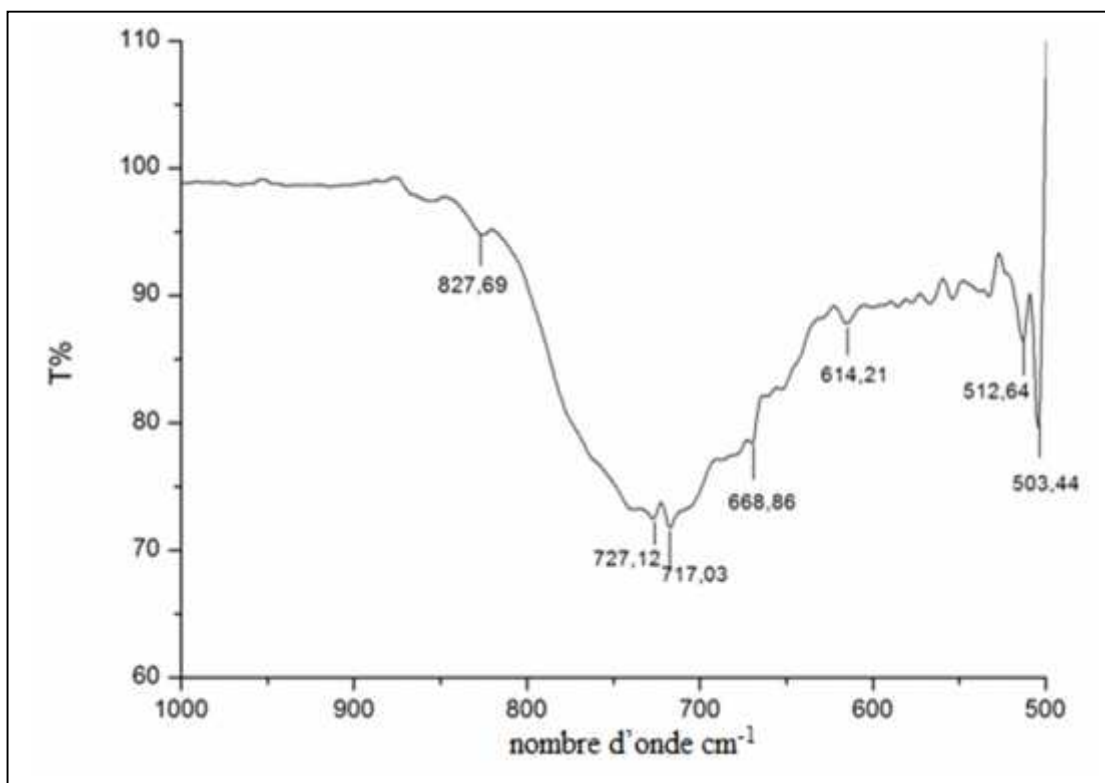
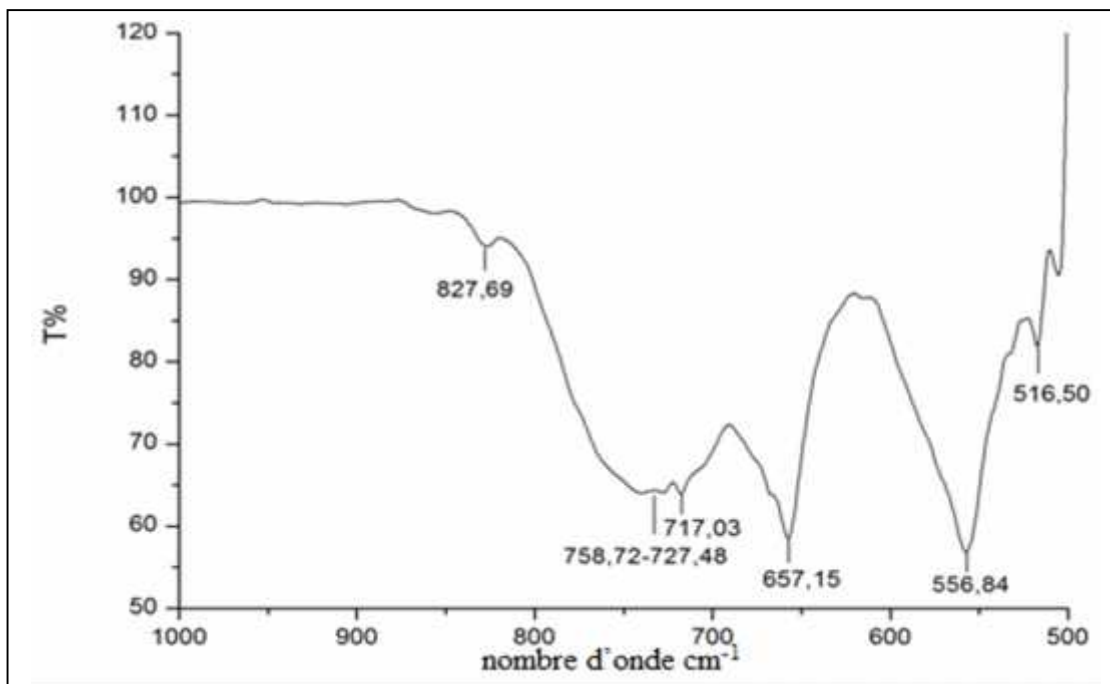


Fig. III-42 : Fenêtre transparence du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl à T=250°C

**c-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 350°C :**

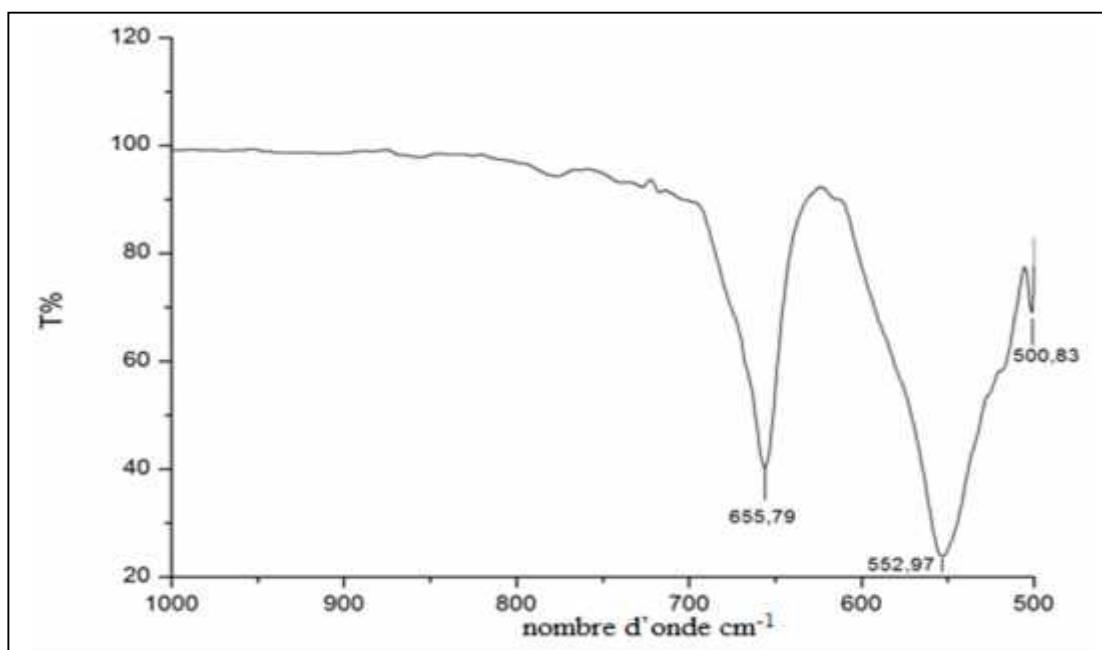
L'analyse IR (Fig. III-43) montre l'existence la liaison Co-I à 827,69 Cm<sup>-1</sup> et Co(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 657,15 Cm<sup>-1</sup>.



**Fig. III-43 :** Fenêtre transparence du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl à T=350°C

**d-Co-IO<sub>3</sub>-Cl 450°C :**

Le domaine de transparence étudie entre 500-1000 Cm<sup>-1</sup> montre l'existence de la liaison Co-O à 500,83 Cm<sup>-1</sup>se qui confirme l'analyse RX.



**Fig. III-44 :** Fenêtre transparence du composé Co-IO<sub>3</sub>-Cl à T=450°C

### III.10 Système Mg-IO<sub>3</sub>- Cl :

#### III.10.1 Mode opératoire :

On fait broyer un mélange de Mg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.55g) et MgCl<sub>2</sub> (0.1530g) dans un mortier pour avoir une solution solide homogène puis on fait traitement thermique dans un four tubulaire (Nabertherm B180) à des différentes températures soit : T= 150°,250°,350°,450° pendant trois heures.

#### III.10.2 Observation :

La couleur initiale était une poudre blanche (Fig. III-45) après le traitement elle à subit des changements selon le tableau III-9



Fig. III-45 : Le Mg-IO<sub>3</sub>- Cl avant le traitement

Tableau III-9 : Observation de traitement thermique de Mg-IO<sub>3</sub>- Cl

Mg(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> $\xrightarrow{T}$	
Température	Observation
T=150°C	Aucun changement (Fig. III-46)
T=250°C	Changement vers la couleur blanc sale (Fig. III-47)
T=350°C	Changement de couleur blanc vers blanc sale (Fig. III-48)
T=450°C	Changement vers blanc sale (Fig. III-49)



**Fig. III-46** : Le Mg-IO<sub>3</sub>- Cl à T=150°C



**Fig. III-47** : Le Mg-IO<sub>3</sub>- Cl à T=250°C



**Fig. III-48** : Le Mg-IO<sub>3</sub>- Cl à T=350°C



**Fig. III-49** : Le Mg-IO<sub>3</sub>- Cl à T=450°C

### III.10.3 Caractérisation par RX :

On voit très bien qu'il y a une différence entre le spectre à 250°C et 350°C, l'analyse n'a pas identifié les composés.

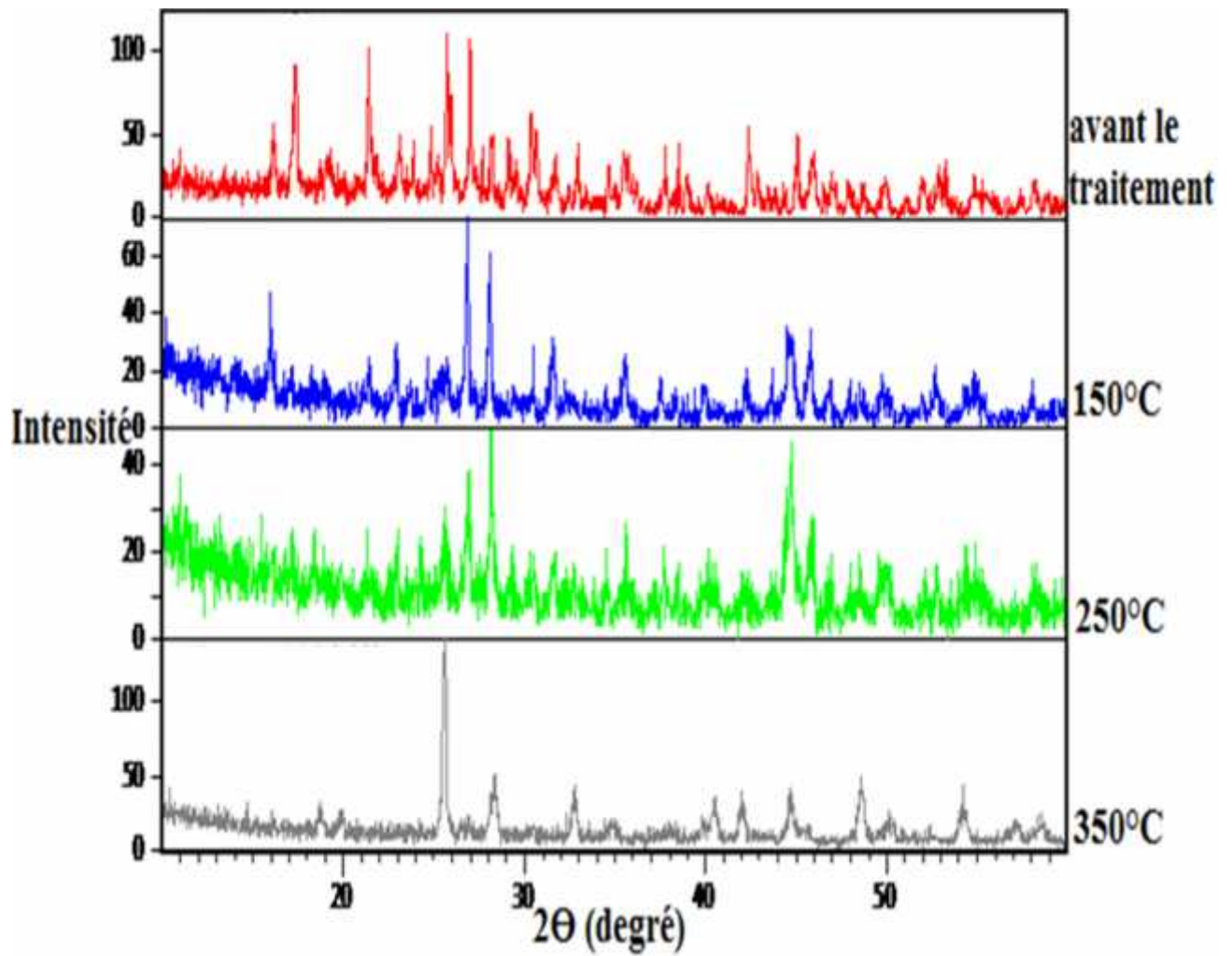


Fig. III-50 : diffractogramme de poudre issus des traitements thermiques du composé



#### III.10.4 Caractérisation par IR :

L'étude par IR même complète l'étude DRX la figure III-51 montre cette comparaison.

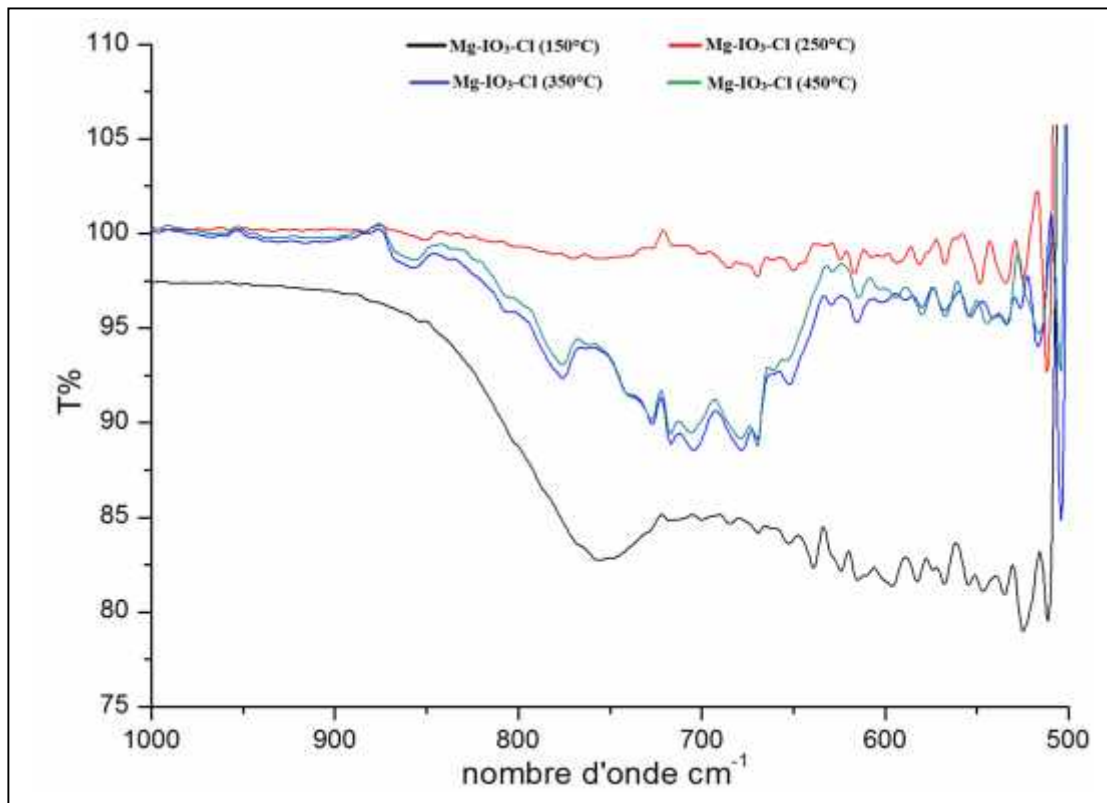


Fig. III-51 : Fenêtre transparence des différentes températures du composé Mg-IO<sub>3</sub>-Cl

### III.11 Conclusion :

Cette étude nous a permis de synthétiser deux composés non identifiés à base de Mg. L'analyse IR révèle la présence de la liaison I-O à 757 cm<sup>-1</sup> mais avec une allure un peu différente.

### Références bibliographiques

[1] Hebboul et al, J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) (2016) 1607-1613



# **Conclusion générale**

## Conclusion et perspectives

Les matériaux utilisés pour la conversion de fréquence couvrent généralement les besoins dans le domaine du visible et du proche infrarouge. En revanche il existe très peu de matériaux pour les applications en infrarouge au-delà de 4  $\mu\text{m}$  qui couvriraient les fenêtres II (3-5  $\mu\text{m}$ ) et III (8-12  $\mu\text{m}$ ) de transparence de l'atmosphère. Ces fenêtres peuvent susciter de nouvelles applications pour des matériaux transparents dans ces deux domaines et permettre une variation en continu de la longueur d'onde de la source laser. Cette variation peut être obtenue soit à partir du doublement de la fréquence (GSH) d'un laser de plus grande longueur d'onde (laser  $\text{CO}_2$ ) soit à partir de mélanges de fréquences (Oscillateur Paramétrique Optique) avec un laser de plus faible longueur d'onde (laser Nd: YAG par exemple).

La plupart des cristaux ONL actuellement commercialisés sont utilisés pour des applications dans le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications (1,33  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$ ) : projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marines, etc.

Par ailleurs des cristaux présentant de bonnes propriétés ONL et qui soient transparents dans la fenêtre III sont recherchés pour la génération d'harmoniques des lasers  $\text{CO}_2$ . D'autres applications très actuelles dans le domaine de l'environnement viennent conforter la recherche sur ces matériaux. Par exemple de tels 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.

Le présent travail de thèse, portant sur la recherche de nouveaux matériaux à structures non centrosymétriques aux propriétés optiques non linéaires quadratiques et présentant une transparence couvrant les fenêtres II et III de l'atmosphère, a conduit à sélectionner la famille des iodates métalliques.

Dans ce contexte notre travail, consiste à la synthèse et à la caractérisation de quelque composé iodates

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, nous avons maîtrisé la synthèse par chimie douce pour obtenir les différents composés de type  $\text{K}_2\text{M}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et nous avons conclu que par la FTIR pu différencier entre les iso-structuraux. Etude de deux composés à base de Mg sont non identifier Elle permet l'obtention de l'insertion de lithium par la méthode décrit dans la thèse est impossible

Le travail peut continuer afin d'identifier les nouveaux composés à base de Mg à fin de déterminer leur structures.



**ANNEX**

## I Diffraction des rayons X sur poudre :

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie. Elles ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle M. von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes.

Les méthodes diffractométriques donnent deux types d'informations :

- Structurales : paramètres de maille, distribution des atomes,...
- Microstructurales : taille de grains, contraintes, texture,...

Elles consistent à faire interagir un rayonnement X incident (de longueur d'onde connue) avec la matière, puis à mesurer les phénomènes d'interférence. On considère la partie élastique de l'interaction avec la matière, c'est -à-dire qu'il y a conservation de l'énergie du rayonnement. Dans le cas d'un objet diffusant périodique (par exemple un cristal), on observe une diffusion intense dans des directions discrètes : cette forme de diffusion est appelé diffraction.

On peut observer des phénomènes de diffraction si la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms). Dans les cristaux ces paramètres sont de quelques angströms, ce qui est compatible avec la longueur d'onde des rayons X.



**Fig. 1** : Diffractomètre Philips-X'pert

## II Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouge ont été effectués sur un spectromètre FT/IR 4200 dans le domaine  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5-16,67\text{ }\mu\text{m}$ ) au laboratoire physicochimie des matériaux à l'université de Laghouat (fig.6). Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain).



**Fig. 2 :** Spectromètre FT/IR 4200

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration.

En phase solide, les spectres IR se présentent sous forme d'une suite de bandes d'absorption, avec une allure en partie semblable à celle des spectres UV/visible. Ceci est dû au fait qu'aux transitions de vibration se superposent des transitions de rotation. L'énergie mise en jeu dans les rotations est beaucoup plus faible et la durée de vie des états de rotation très brève compte tenu des chocs se produisant dans la phase condensée. A une brève durée de vie est associée une énergie mal définie d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg.

L'incertitude sur la valeur de l'énergie devient alors du même ordre de grandeur que l'écart entre niveaux de rotation. On observe donc une bande, plus ou moins large, centrée sur la fréquence caractéristique de vibration.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de l'A.T.R. (attenuated total reflection). 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) qui va être soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon.

Le faisceau IR traverse en réflexion le cristal de diamant. Une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui est responsable du spectre infrarouge observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Cela rend donc cette technique particulièrement intéressante puisque le risque de voir les pics saturer est très faible. L'A.T.R. fournit donc une information de surface. La limite d'interprétation des bandes d'absorption se situe à  $650\text{ cm}^{-1}$  (15,4  $\mu\text{m}$ ), valeur à laquelle le diamant absorbe.

## Résumé

Ce travail a pour objectif de synthétiser de quelque composé à base d'iodate par chimie douce et par chimie de solide et caractérisation de ces composés par deux techniques spectroscopique (FTIR), et la diffraction des rayons X.

L'étude par spectroscopie IR Confirme la différence entre les trois composés iso-structuraux  $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (M : Zn, Co, Mg).

L'étude par DRX montre l'existence de deux nouveaux composés à base de Mg.

**Mots clés :** Iodates, D RX, FT IR, iso-structuraux.

## Summary

This work aims to synthesize a compound based on iodate by soft chemistry and solid chemistry and characterization of these compounds by two spectroscopic techniques (FTIR), and X-ray diffraction

The study by IR spectroscopic Confirms the difference between the three iso-structural components  $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (M: Zn, Co, Mg).

The study by XRD shows the presence of two new compounds based on Mg.

Keywords: iodate, XRD, FTIR, iso-structural.

يهدف هذا  
توليف  
أبيودات  
الكيمياء لينة والكيمياء  
وتوصيف هذه  
التي تقنيات الطيفية  
اثنتين  
وحيود  
السينية

الطيفي  
(M : Zn, Co, Mg).  
يؤكد  
بين  
ايزو الهيكلية  
 $K_2M(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$   
المغنيسيوم  
جديدة  
السينية، ايزو الهيكلية  
اثنتين  
حيود  
: أبيودات،  
،