

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

العلمي والبحث وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

عمار ثلجي بالاغواط جامعة

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : *Chimie*
Option : *Molécules et matériaux inorganique*

Présenté par

Hadjhamed noureddine

THEME

Synthèse et caractérisation des iodates de cadmium

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

M^{elle} Mouattah Dalila

assistant chargé de cours

Présidente

Mr. Grib Abdel aziz

maitre de conférences

Examineur

M^{me}. Benmoulai Hebboul Zoulikha

maitre de conférences

Encadreure

Promotion 2015/2016

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein de deux Laboratoires, le laboratoire physico-chimie des matériaux (LPCM), dirigé par monsieur SAIDAT Boubakeur Maître de Conférences, à l'Université Amar Telidji de Laghouat, et le laboratoire pédagogique de département science de la matière dirigé par l'ingénieur madame Ben Hamid ben moulaï Sara. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je remercie tout particulièrement mon encadreur Madame Benmoulaï Hebboul Zoulikha, Maître assistant chargé de cours à l'Université Amar Telidji de Laghouat, qui a acceptée de diriger mon travail de master, pour le conseil, la patience et la disponibilité le long de ce mémoire. J'ai pu bénéficier de son expérience et de sa compétence.

J'exprime mes sincères remerciements à mademoiselle Mouattaï Dalila maître assistant chargé de cours, à l'Université Amar Telidji de Laghouat, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury,

Je suis très reconnaissant à Monsieur, Grib Abdel aziz maître de conférences, à l'Université Amar Telidji de Laghouat, d'avoir eu la gentillesse d'accepter de juger ce travail et de participer au jury.

Je remercie également l'ingénieur mademoiselle Benarrache Souad au laboratoire de diffraction des rayons X sur poudre pour sa patience et la qualité des spectres, et le technicien Mabrouk pour sa disponibilité.

Mon remerciement sera incomplet si j'oublie de remercier le chef de département de science de matière Monsieur Arar Rabie et tous les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, sans qui je ne serai pas ce que je suis. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance. Leur soutien et leur encouragement m'a été d'un grand apport.

Je dédie aussi ce modeste travail à tous mes professeurs de formation qui m'ont guidé, orienté, conseillé et faciliter l'accomplissement de cette tâche ardue qu'est le travail de recherche. Leur disponibilité m'a été d'une grande utilité. C'est eux qui m'ont inculqué l'art de la recherche et de la persévérance.

Je dédie enfin cette recherche à tous les membres de ma famille, à tous mes amis.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	3
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIE	
I.1. Approche fondamentale du polymorphisme	5
I.1.1 Historique	5
I.1.2 Définition	7
I.1.3 Conventions pour nommer les polymorphes	7
I.1.4 Les différentes transformations polymorphiques	8
I.1.4.1 Transformations par reconstruction	8
I.1.4.2 Transformation par déplacement	8
I.1.4.3 Transformation ordre-désordre	9
I.1.5 Méthodes et techniques analytiques pour la caractérisation des polymorphes	10
I.1.5.1 Cristallographie : Étude de l'arrangement cristallin	10
I.1.5.2 Spectroscopie : Étude de l'arrangement moléculaire	11
I.1.5.3 Microscopie : Étude du faciès	12
I.1.5.4 Analyses Thermiques : Étude des transitions	12
I.2 Iodate métallique et phénomène du polymorphisme	12
I.2.1 Historique	12
I.2.2 Protocole de synthèse des iodates métalliques	13
I.3 Exemple de polymorphisme des iodates métalliques	15
I.3.1 Iodate de lithium (LiIO_3)	15
I.3.1.1 Historique	15
I.3.1.2 Synthèse des iodates de lithium (LiIO_3)	15
I.3.1.3 Structures cristallographiques	16
I.3.1.4 Analyse thermique de α - LiIO_3 , β - LiIO_3 et γ - LiIO_3	17
I.3.2 Iodate de mercure $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$	19
I.3.2.1 Historique	
I.3.2.2 Synthèse iodate de mercure $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$	16
I.3.2.3 Structures cristallographiques	17
I.3.2.4 Analyse thermique de $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$	17
I.3.3 Iodates d'indium $\text{In}(\text{IO}_3)_3$	17

I.3.4 Iodates de cadmium $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$	18
<i>Références bibliographiques</i>	19

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

II-1- Introduction	20
II-2-Synthèses des différents polymorphes à basse pression	20
II-2-1-Iodate de cadmium à base de chlorur	20
II-2-2- Caractérisation par diffraction des rayons X	21
II-2-3- Caractérisation par IR	22
la poudre (1) Cd/HIO_3	22
La poudre (2) Cd/KIO_3	22
la poudre (3) Cd/NaIO_3	24
La poudre (4) Cd/LiIO_3	25
II-3-Iodate de cadmium à base de nitrate	26
II-3-1 – Caractérisation par diffraction des rayons X	27
II-3-2- Caractérisation par IR	27
la poudre (5) Cd/HIO_3	27
la poudre (6) Cd/KIO_3	28
la poudre (7) Cd/NaIO_3	29
la poudre (8) Cd/LiIO_3	30
II-4-Synthèses des différents polymorphes à haute pression	33
II-4-1-Iodate de cadmium à base de chlorure	33
II-4-2– Caractérisation par diffraction des rayons X	34
II-4-3- Caractérisation par IR	35
la poudre (9) Cd/HIO_3	35
la poudre (10) Cd/KIO_3	36
la poudre (11) Cd/NaIO_3	37
la poudre (12) Cd/LiIO_3	38
II-5-Iodate de cadmium à base de nitrate	39
II-5-1-Caractérisation par diffraction des rayons X	40
la poudre (14) Cd/KIO_3	40
la poudre (15) Cd/NaIO_3	40

la poudre (16) Cd/LiIO ₃	41
II-5-2- Caractérisation par IR	41
II-6-Conclusion	43
Référence bibliographie	44

CHAPITRE III : ÉTUDE STRUCTURALE

III-1- Etude structural de ε-Cd(IO ₃) ₂	45
III-2- Environnement du cadmium	49
III-3-Environnement de l'iode	51
III-4-Structure cristalline de ε-Cd(IO ₃) ₂	51
III-5- Référence bibliographie	53
CONCLUSION GÉNÉRALE	54

ANNEXES : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALE UTILISÉES

V. Diffraction des rayons X	56
IV.1 Diffraction des rayons X sur poudre	56
IV-3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	57
IV-4.. Principe de la spectroscopie IR	57
IV-5. Spectromètre IRTF	58
IV-6. Génération d'un spectre IRTF	60
IV-7. Le programme Gretep	60
IV-9. Protocole de synthèse	61
IV-10- Référence bibliographie	62

RÉSUMÉ

Listes des figures

<i>Chapitre</i>	<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre I	1	Schéma de principe des synthèses.	14
	2	Croissance en solution de monocristaux de α -LiIO ₃ a) Dispositif de croissance des cristaux, b) photographie d'un cristal.	16
	3	Diagramme RX des cinq phases d'iodates de cadmium.	17
	4	Photographie du cristal de Cd(IO ₃) ₂ .	18
Chapitre II	1	Digramme de poudre pour la poudre 1.	22
	2	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure	23
	3	Digramme de poudre pour la poudre 2.	24
	4	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure	24
	5	Digramme de poudre pour la poudre 3.	25
	6	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	25
	7	Digramme de poudre pour la poudre 4.	26
	8	spectre IR de γ -Cd(IO ₃) ₂ et ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pures.	27
	9	Digramme de poudre pour la poudre 5	28
	10	spectre infra rouge de γ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	29
	11	Digramme de poudre pour la poudre 6	29
	12	spectre infra rouge de γ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	30
	13	Digramme de poudre pour la poudre 7	30
	14	spectre infra rouge de γ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	31
	15	Digramme de poudre pour la poudre 8	31
	16	spectre infra rouge de Cd(IO ₃) ₂ amorphe.	32
	17	les spectre IR de γ -Cd(IO ₃) ₂ pures	32
	18	Digramme de poudre pour la poudre (9)	33
	19	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	33
	20	Digramme de poudre pour la poudre (10)	34
	21	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	34
	22	Digramme de poudre pour la poudre (11)	35
	23	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	35
	24	Digramme de poudre pour la poudre (12)	36
	25	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	36
	26	Digramme de poudre pour la poudre (14).	37
	27	Digramme de poudre pour la poudre (15).	38
	28	spectre infra rouge de ϵ -Cd(IO ₃) ₂ pure.	39
	29	Digramme de poudre pour la poudre (16).	39
Chapitre III	1	représente des données cristallographie dans le softe ware.	48
	2	Sphère de coordination de l'atome de cadmium dans Cd(IO ₃) ₂ .	50
	3	environnement de l'atome central de cadmium avec les six anions iodates.	50
	4	environnement de l'iode II dans ϵ -Cd(IO ₃) ₂	51
	5	structure du ϵ -Cd(IO ₃) ₂ en projection sur le plant (010).	52

Liste des tableaux

Chapitre I	1	Liste des propriétés physiques et chimiques pouvant différer entre deux formes cristallines d'une même molécule.	09
Chapitre II	2	Données cristallographiques de certains polymorphes dans les iodates métalliques.	15
	3	Données cristallographiques de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$	18
	1	les bandes d'absorption de vibration des polymorphismes de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$.	21
	2	Les paramètres des réactions et les rendements à basse de chlorure (chimie douce).	22
	3	Les paramètres des réactions et les rendements à basse de nitrate (chimie douce).	27
	4	Les paramètres des réactions et les rendements à basse de chlorures (hydrothermaux).	32
	5	Les paramètres des réactions et les rendements à basse De nitrate. (hydrothermale).	37
Chapitre III	1	donnés cristallographique et affinement structural pour $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	45
	2	position des atomes de l'unité asymétrique de $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$	46
	3	représentés les angles de quelque liaisons.	47
		calcul de la valence de cadmium dans la structure $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$.	49

Les iodates ont été largement étudiés par un ensemble de laboratoire de recherche scientifique pour leurs propriétés quel que soit optique (la non linéarité), physique (ferroélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique) ou chimique (la structure et le polymorphisme). En outre pour la maîtrise de leur croissance cristalline et au bon contrôle de leur propriété extrinsèque. Les études ont débuté avec les éléments de configuration nd10 (colonne XII) du tableau périodique (zinc, cadmium et mercure) puisqu'on était ainsi assuré de la transparence de ces composés dans le domaine visible. Par ailleurs seule la structure de l'iodate anhydre $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ était connue.

Différentes méthodes de préparation des iodates métalliques sont présentées dans la littérature. On peut les préparer, par voie chimie douce (basse pression) en solution aqueuse par fois en solution aqueuse acide loin de leur température de décomposition comme c'est le cas d'ailleurs pour LiIO_3 . Cette méthode permet d'envisager une croissance des cristaux par abaissement de la température ou par évaporation lente et pourra aboutir à des cristaux massifs de bon qualité ou poudre. Les iodates métalliques anhydres sont principalement acides à des températures comprises entre 20 et 70°C. Ainsi l'iodate de cadmium peut se préparer en solution aqueuse et pour la température on préfère 60 et 70°C pour éviter la phase hydratée. On peut aussi préparer de nombreuses phases par voie hydrothermale (haute pression) cette méthode permet de prévoir des cristaux par l'augmentation de la température jusqu'à 220°C dans un volume constant et dans une solution solide.

Notre étude est basée essentiellement s'il y a une possibilité de différencier entre les différents polymorphes par la méthode de FTIR (La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) puisque l'environnement de cadmium change d'une structure à autre.

Notre étude est divisée en deux parties, la première partie :

Chapitre I - une bibliographique sur le polymorphisme en général et représentation de quelques exemples sur le polymorphisme en iodate.

Et une deuxième partie expérimentale contient deux chapitres: Chapitre II - la synthèse de l'iodate de cadmium par voie chimie douce et hydrothermale et leur caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre et infrarouge .

Le 3^{ème} chapitre est une étude structurale sur le polymorphe ϵ -Cd(IO₃)₂ en utilisant deux logiciels le Powder cell et le Gretep.

On termine notre étude par une conclusion générale et des perspective. Les différents techniques expérimentales : DRX, FTIR, et le protocole expérimental sont décrites dans l'annexe.

I.1. Approche fondamentale du polymorphisme	5
I.1.1 Historique	5
I.1.2 Définition	7
I.1.3 Conventions pour nommer les polymorphes	7
I.1.4 Les différentes transformations polymorphiques	8
I.1.4.1 Transformations par reconstruction	8
I.1.4.2 Transformation par déplacement	8
I.1.4.3 Transformation ordre-désordre	9
I.1.5 Méthodes et techniques analytiques pour la caractérisation des polymorphes	10
I.1.5.1 Cristallographie : Étude de l'arrangement cristallin	10
I.1.5.2 Spectroscopie : Étude de l'arrangement moléculaire	11
I.1.5.3 Microscopie : Étude du faciès	12
I.1.5.4 Analyses Thermiques : Étude des transitions	12
I.2 Iodate métallique et phénomène du polymorphisme	12
I.2.1 Historique	12
I.2.2 Protocole de synthèse des iodates métalliques	13
I.3 Exemple de polymorphisme des iodates métalliques	15
I.3.1 Iodate de lithium (LiIO_3)	15
I.3.1.1 Historique	15
I.3.1.2 Synthèse des iodates de lithium (LiIO_3)	15
I.3.1.3 Structures cristallographiques	16
I.3.1.4 Analyse thermique de α - LiIO_3 , β - LiIO_3 et γ - LiIO_3	17
I.3.2 Iodate de mercure $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$	19
I.3.2.1 Historique	
I.3.2.2 Synthèse iodate de mercure $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$	16
I.3.2.3 Structures cristallographiques	17
I.3.2.4 Analyse thermique de $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$	17
I.3.3 Iodates d'indium $\text{In}(\text{IO}_3)_3$	17
I.3.4 Iodates de cadmium $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$	18
Références bibliographiques	19

I.1 Approche fondamentale du polymorphisme

I.1.1 Historique

La notion de *polymorphisme* a été introduite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth en 1788 à propos du carbonate de calcium CaCO_3 qui cristallise sous trois formes différentes : la vaterite (maille hexagonale), l'aragonite (maille orthorhombique) et la calcite (forme stable, maille rhomboédrique).

- L'aragonite, polymorphe de haute température et haute pression ;
- la *calcite*, polymorphe stable en conditions ambiantes ;
- la vaterite, polymorphe rare.

En 1809, Humphrey Davy suggère que le diamant et le graphite correspondent à deux arrangements différents du carbone en phase solide.

Mais d'un point de vue cristallographique la première définition du polymorphisme est créditée à Mitscherlich en 1822, qui identifia différentes structures cristallographiques des sels d'arsenate, de phosphate et de soufre [1]. Le premier exemple de polymorphisme de composé organique fut découvert en 1832 par Wolmer et Liebig lors de leurs travaux sur la benzamide [2]. C'est en 1870 que Lehman montre que les formes allotropiques du soufre peuvent se transformer l'une en l'autre réversiblement. Les notions de *monotropie* et d'*énantiotropie* sont créées. Mais ce n'est qu'en 1965, qu'une définition rigoureuse du polymorphisme fut donnée par McCrone qui définit le polymorphisme comme «la possibilité qu'ont les molécules d'exister sous au moins deux structures cristallines distinctes ». Cette définition inclut les polymorphes de conformation dans lesquels les molécules flexibles peuvent adopter différentes conformations (structure primaire identique) [3].

En 1987, la base de données cristallographique de Cambridge comptait 1500 structures de polymorphes. Au 1^{er} juin 2003, on comptait près de 9384 structures de polymorphes répertoriées, ce qui représente environ 3% de tous les produits chimiques classés dans la base de données cristallographiques de Cambridge [4]. La forte croissance du nombre de polymorphes enregistré cette dernière décennie prouve bien l'intérêt grandissant du polymorphisme, tant au niveau scientifique qu'au niveau industriel.

➤ **Pour quoi le polymorphisme ?**

Tous les secteurs d'activité où un solide pur ou formulé est délivré ont compris que le polymorphisme génère des applications potentiellement très intéressantes du point de vue technique et économique. Les variations des propriétés physiques du solide, telles que le faciès des cristaux, la solubilité, la dureté, la couleur [5], les propriétés optiques, le point de fusion ou la réactivité chimique jouent aussi un rôle essentiel dans la formulation du solide et dans l'application de la formule [6].

Dans le domaine de la chimie de spécialité, les exemples sont légion : les teintures organiques, par exemple, présentent certains polymorphes utilisés pour les systèmes d'accumulation optique, les cellules photovoltaïques, les procédés électrophotographiques ou la conversion de l'énergie solaire [7]. La phase la moins stable du bromure de Tributylvinylphosphonium sera employée pour la polymérisation de cette substance chimique à l'état solide. Les facteurs stériques et de collision, qui sont fonction de la structure cristalline du composé solide, conduiront à une réaction beaucoup plus rapide que dans le cas de la polymérisation de la forme stable.

Dans l'industrie pharmaceutique, que les enjeux du polymorphisme sont les plus importants. Par exemple, la dureté du cristal peut rendre plus ou moins facile l'étape de granulation ou de mise en tablette [8], la cristallisation non souhaitée d'excipients dans une formule lors d'une lyophilisation peut avoir un impact négatif sur la qualité du produit [9]. Du point de vue de l'efficacité du médicament, il est également essentiel de savoir quel est le polymorphe qui constitue la phase cristalline et de connaître sa stabilité au cours du temps. La biodisponibilité du principe actif dépend directement de sa solubilité, qui elle-même dépend du type de polymorphe.

La découverte d'un nouveau polymorphe d'une matière active peut retarder ou prolonger sa commercialisation.

Dans l'industrie alimentaire, la nature des particules solides peut influencer les caractéristiques physiques du produit final. Classiquement, on cristallisera de préférence les polymorphes métastables des acides gras utilisés par la suite pour la fabrication d'émulsions telles que les crèmes, le beurre ou le chocolat. Les propriétés cristallographiques de ces formes métastables favorisent en effet une bonne disponibilité des cristaux d'acides gras et leur fonte à la température du corps [10].

I.1.2 Définition

McCrone définit un polymorphe comme une phase solide cristalline d'une donnée composé résultant de la possibilité d'au moins deux arrangements différents de la molécule de ce composé à l'état solide » [11].

On peut parler de « *polymorphisme conformationnel* » (structure primaire identique). Par contre, dans le cas de l'existence de différentes formes cristallines tautomères (structures primaires différentes), on parlera de « *desmotropie* » (du grec desmos « lieu » et tropos « direction ») certains utiliseront le terme : *polymorphisme tautomérique*.

I.1.3 Conventions pour nommer les polymorphes

Une partie des difficultés rencontrées dans la recherche et l'interprétation de la littérature sur le comportement polymorphique des matériaux est due à l'étiquetage des polymorphes incompatibles. Dans de nombreux cas, l'incohérence résulte de l'absence d'une notation standard acceptée. Cependant, souvent, et peut-être plus important encore, elle est due à l'absence de divers auteurs de conscience de travaux antérieurs ou de l'absence de tentatives visant à concilier leur travail avec les des études antérieures. Alors que de nombreux polyphiques minéraux et de composés inorganiques ont un nom différent (par exemple la calcite, aragonite et vatérite carbonate de calcium ou de rutile, brookite et anatase de Titanium dioxide) cela n'a pas été pratiqué pour les cristaux moléculaires, qui ont été étiquetés en utilisant les chiffres arabes (1, 2, 3, ...) ou romains (I, II, III, ...), caractères latins minuscules et majuscules (a, b, c, ... ou A, B, C, ...) ou des lettres grecques minuscules (α , β , γ , ...), ou par noms descriptifs des propriétés (forme rouge, à basse température polymorphe, métastable modification, etc.). La stabilité relative et / ou l'ordre des point de fusion, ainsi que d'une spécification de la monotrope ou la nature énantiotrope de la forme polymorphe ; ont également été suggérés comme une base pour étiquetage, mais elles ne permettent pas la découverte de formes avec des valeurs intermédiaires, en plus du fait que de petites différences dans la stabilité ou le point de fusion pourrait conduire à un ordre différent et un étiquetage différent par des différents auteurs. McCrone [11] a proposé d'utiliser des chiffres romains pour les polymorphes selon l'ordre de leurs découvertes, avec le chiffre I précisant la forme la plus stable à une température ambiante.

I.1.4 Différentes transformations polymorphiques

Durant cette transformation, les molécules de la phase solide subissent un changement de "position" afin d'établir une nouvelle structure dont l'enthalpie libre est plus faible (plus stable). A ce stade trois types de transformation ont été mis en évidence [12].

I.1.4.1 Transformations par reconstruction

Dans ce cas, les structures cristallines étant totalement différentes, il n'y a pas de relation cristallographique simple entre phase initiale et phase finale. L'édifice cristallin final est différent de l'édifice cristallin initial. Les liaisons atomiques les plus fragiles sont rompues, la structure est détruite puis réarrangées pour aboutir la phase finale. Dans les silicates par exemple, les liaisons entre les tétraèdres SiO_4 et les cations sont généralement rompues alors que les liaisons fortes Si-O demeurent inchangées. Le moteur de ces transitions est la diffusion d'atomes sur des distances de l'ordre d'une ou deux mailles. La diffusion d'atomes est facilitée par la présence de défauts dans le réseau cristallin (lacunes, interstitiels,...). D'autre part, les transformations reconstructives ne pourront se produire qu'à des températures suffisamment élevées pour favoriser la diffusion. La rupture des liaisons atomiques est un processus très énergétique nécessitant une importante énergie d'activation. Généralement, cette transition est de premier ordre, elle est catalysée si les cristaux sont en contact avec leur solution saturée. Elle s'opère, schématiquement en trois étapes [12]:

1. Dissolution de la phase métastable,
2. Nucléation de la phase stable,
3. Croissance cristalline de la phase stable.

I.1.4.2 Transformation par déplacement

Cette transformation se passe à l'état solide et peut se dérouler en absence du solvant. Elle ne nécessite que des modifications structurales mineures conduisant à des relations cristallographiques entre phase initiale et phase finale. L'édifice cristallin initial n'est pas détruit. Ces transformations sont basées sur des déplacements limités d'atomes. Il n'y a donc pas ou peu de rupture de liaisons atomiques comme précédemment, pas de mouvement global de tout les atomes. Les déplacements atomiques sont inférieurs à une distance interatomique; il ne s'agit donc pas de diffusion. D'un point de vue énergétique, la displacive est plus facile à réaliser qu'une transformation reconstructive et plus rapide. Ce

type est de transition du second ordre, réversible ne pouvant exister à l'état métastable. Cette transformation s'effectue en trois étapes [12]:

1. Relâchement et brisure des forces intermoléculaires du polymorphe métastable,
2. Formation d'un solide désordonné (forme amorphe locale),
3. Formation de nouvelles forces intermoléculaires, donnant naissance à la forme

Cristalline stable.

I.1.4.3 Transformation ordre-désordre

Pour une transformation endothermique ($\Delta H > 0$), la variation d'entropie est nécessairement positive et donc la nouvelle phase formée est plus désordonnée. Cette transition est appelée transition ordre-désordre.

Le tableau I.1 résume les différentes propriétés physiques et chimiques que deux formes cristallines d'une même molécule peuvent avoir.

Tableau I.1 : Liste des propriétés physiques et chimiques pouvant différer entre deux formes cristallines d'une même molécule.

Diffraction des rayons X
Monocristal – diagramme de poudre Debye/Scherrer
Propriétés physiques
<ul style="list-style-type: none"> • Volume molaire et densité • Indice de réfraction (coloration de la poudre) • Conductivité thermique et électrique, coefficient de dilatation
Caractéristiques thermodynamiques
<ul style="list-style-type: none"> • Températures et enthalpies de fusion • Enthalpie/entropie/énergie libre de Gibbs • Capacités thermiques (C_p, C_v) • Solubilités et pression de vapeur
Réactivité
Réactivité chimique à l'état solide, stabilité et cinétique intrinsèque de dissolution
Propriétés de surface des solides
Charge électrique de surface, adsorption, mouillabilité, rugosité, porosité, tension interfaciale
Propriétés mécaniques
Dureté, porosité, élasticité, plasticité, comprimabilité
Faciès des particules
Habitus, coulabilité, aptitude au mélange, électrostaticité
Propriétés spectroscopiques
IR, Raman, proche infrarouge, spectres UV/Visible, RMN du solide

I.1.5 Méthodes et techniques analytiques pour la caractérisation des polymorphes

Comme les polymorphes diffèrent par leurs structures cristallines, et que les propriétés physiques ou chimiques varient d'une forme à l'autre, n'importe quelle technique qui mesure les propriétés des solides peut en principe suffire pour les détecter et les caractériser. Cependant parmi tous les outils disponibles, il est clair que la diffraction des rayons X, la microscopie, les analyses thermiques, la spectrométrie et la résonance magnétique nucléaire sont les méthodes les plus appropriées pour étudier les polymorphes et les solvates.

Bien qu'une approche universelle et systématique de caractérisation serait nécessaire et indispensable, les différents types de polymorphisme impliquent l'utilisation de stratégies et des techniques différentes suivant les cas étudiés (solvates ou polymorphes vrais, petites ou grosses molécules, mélanges de polymorphes ou forme pure...).

À l'heure actuelle, les chercheurs disposent d'une gamme importante de méthodes analytiques pour mener à bien des études de caractérisation. À chaque étape du développement du principe actif, ces techniques doivent permettre de répondre aux questions suivantes :

- Quel est le type de polymorphisme ?
- Comment les polymorphes peuvent-ils être distingués et quantifiés ?
- Quelles sont les différences de structures entre les polymorphes ?
- Comment les différences de propriétés entre les polymorphes affectent-elles la qualité et la performance du principe actif ?
- Est-ce que les propriétés peuvent être prédites à partir des structures et vice versa ?

Cette partie est donc consacrée exclusivement à la description et à l'application des techniques et des méthodes les plus fréquemment utilisées lors de la caractérisation des polymorphes.

I.1.5.1 Cristallographie : Étude de l'arrangement cristallin

La cristallographie aux rayons X, réalisée soit sur un cristal isolé soit sur une poudre, permet essentiellement d'analyser la structure élémentaire du cristal, c'est donc une technique particulièrement appropriée pour l'étude des polymorphes et des solvates.

La cristallographie aux rayons X sur un cristal isolé permet donc d'avoir accès à des informations très précises sur la structure du cristal :

- Paramètres de la maille unitaire,
- Densité,
- Désordre cristallin,
- Conformation moléculaire,
- Empilement moléculaire
- Réseau des liaisons hydrogène.

I.1.5.2 Spectroscopie : Étude de l'arrangement moléculaire

La spectroscopie est l'analyse de radiations émises, absorbées ou diffusées par les molécules. En complément des méthodes de diffraction aux rayons X, sensibles aux interactions à «longues échelles» (paramètres de mailles unitaires), la spectroscopie est sensible aux interactions «courtes échelles» (influence de la maille unitaire sur les liaisons) dans les solides moléculaires.

- **Spectroscopie Infra-Rouge** Les nombres d'ondes associés aux divers modes de vibrations des composés chimiques sont compris entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Ces modes peuvent être directement observables sur leur spectre infrarouge. Le spectre IR d'un solide reflète donc les détails de la structure cristalline.
- **Spectroscopie RMN à l'état solide**

Cette technique est de plus en plus utilisée pour la caractérisation des solides d'intérêt pharmaceutique. Elle se situe à mi-chemin entre la spectroscopie IR et la diffraction de rayons X. Alors que la spectroscopie IR met en évidence des différences d'environnement moléculaire entre polymorphes et que la diffraction de rayons X donne des informations sur les différences de structure cristalline, la RMNS donne des informations sur l'environnement de chaque atome dans la maille cristalline. Les polymorphes se différencient par leur structure cristalline et éventuellement par leur Conformation moléculaire, (l'environnement d'au moins un atome est différent d'une forme à l'autre) ; ces différences sont ainsi détectables en RMN du solide.

I.1.5.3 Microscopie : Étude du faciès

La microscopie est un outil très important pour la caractérisation des polymorphes. Elle fournit des informations précises sur la topographie et la forme des cristaux, alors que la microscopie photonique (couplée avec des lumières polarisées) fournit des informations sur les propriétés optiques des cristaux.

I.1.5.4 Analyses Thermiques : Étude des transitions

L'analyse thermique comprend une famille de techniques analytiques, qui permet de mesurer une propriété physique (perte de masse, propriétés dimensionnelles, flux de chaleur, conductivité thermique...) en fonction de la température et du temps. Elle peut être utilisée pour caractériser les propriétés et les composants suivants [13] :

- Pureté ;
- Polymorphisme et métastabilité ;
- Diagrammes de phases ;
- Cinétique ;
- Dosage des hydrates ;
- Etude de l'état amorphe.

Les deux techniques les plus utilisées pour la caractérisation des polymorphes sont : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse ThermoGravimétrique (ATG).

I.2 Iodates métalliques et phénomène du polymorphisme

I.2.1 Historique

Les premières synthèses des iodates métalliques remontent à 1838 [14]. La préparation des iodates métalliques simple reproductible et thermiquement stable jusqu'à 673K. Les cristaux comme les iodates de lithium et les iodates de mercure sont les matériaux établis à s'apparenter pour ONL. Une série des composés des iodates non centrosymétriques tels que $Mg(IO_3)_2$, $Mn(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$, $Zn(IO_3)_2$ et $Cd(IO_3)_2$ ont été mentionnés [15] parmi ces composés, les iodates de cadmium cristallise dans le groupe d'espace $P2_1 2_1 2_1$, les autres cristallisent dans les formes isostructurales dans le groupe d'espace $P2_1$ [16,17].

Le phénomène de polymorphisme a déjà été signalé fréquemment dans la chimie des iodates mais il s'agit la plupart du temps d'un polymorphisme en fonction de la température. C'est le cas des iodates de métaux alcalins, à l'exception du rubidium pour lequel les deux variétés structurales apparaissent en fonction de la température de synthèse

[18-20]. Pour les métaux alcalino-terreux, seuls le strontium et le baryum montrent un polymorphisme en fonction de la température [21].

Parmi les métaux de la première série de transition d, seuls le cuivre et le nickel donnent lieu à un polymorphisme. Dans le cas du cuivre [22], les trois polymorphes sont obtenus ensemble dans un gel de silice acidifié. Dans le cas du nickel [22], la variété α s'obtient par déshydratation du dihydrate puis la variété β par chauffage de α à 773K.

I.2.2 Protocole de synthèse des iodates métalliques

Les méthodes de synthèse explorées ces dernières années sont des méthodes chimiques. En effet, les qualités recherchées pour le produit final sont contrôlées par des paramètres chimiques (nature des réactifs, solvants, paramètres cinétiques,...) et non plus par le paramètre physique qui est la température.

Les iodates monométalliques peuvent être synthétisés en utilisant différents sels métalliques (chlorures ou nitrates), mais le choix de la source de l'iodate est important.

Les synthèses des iodates ont été réalisées soit en solution aqueuse d'acide nitrique (7N) soit par voie hydrothermale selon le schéma de principe suivant :

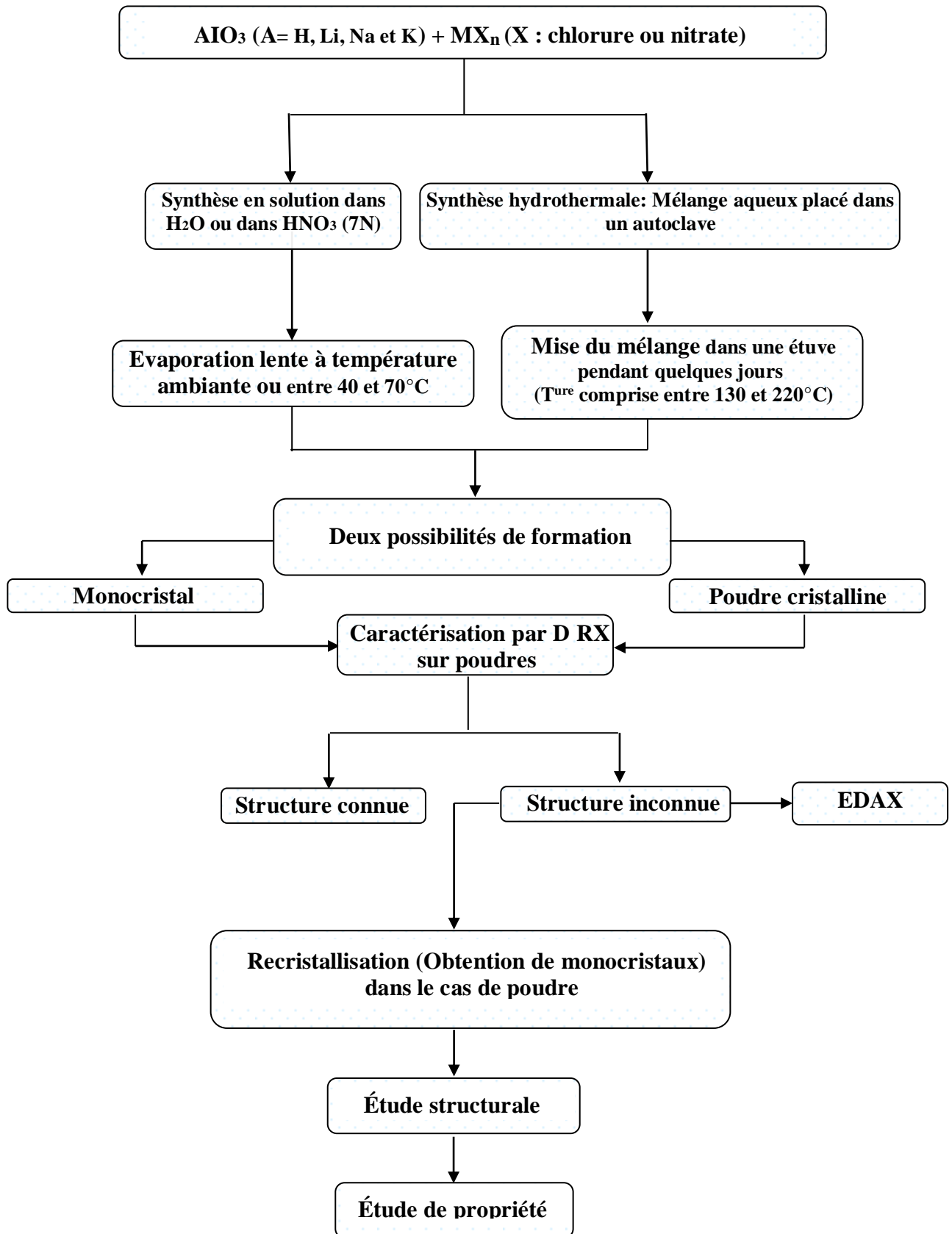


Figure I.1 : Schéma de principe des synthèses.

Le tableau I.2 rassemble certains résultats des études structurales obtenus pour quelques polymorphes d'iodates métalliques.

Tableau I.2 : Données cristallographiques de certains polymorphes dans les iodates métalliques.

Les Composés	Les études structurales				
	Groupe d'espace	Les Paramètres de la maille			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
α -Ni(IO ₃) ₂ [23]	Structure non connue				
β -Ni(IO ₃) ₂ [24]	$P2_1$	10,80(1)	5,139(1)	10,81(1)	120,06
β -Sc(IO ₃) ₃ [25]	$P6_3$	9,548(8)	9,548(8)	5,112(4)	120
γ -Sc(IO ₃) ₃ [26]	$R\bar{3}$	9,738(1)	9,738(1)	13,938(1)	120
α -Am(IO ₃) ₃ [27]	$P2_1/c$	7,230	8,551	13,536	100,035
β -Am(IO ₃) ₃ [28]	$P2_1/n$	8,871	5,932	15,315	96,948

I.3 Exemple de polymorphisme des iodates métalliques

I.3.1 Iodate de lithium (LiIO₃)

I.3.1.1 Historique

L'iodate de lithium existe sous plusieurs phases cristallines (présente du polymorphisme) dont trois ont été très largement étudiées : les phases α et β , stables à température ambiante et la phase γ , phase intermédiaire apparaissant autour de 520 K lors de la transition α à β [29]. La phase α , la seule intéressante pour des applications en optique.

I.3.1.2 Synthèse des iodates de lithium (LiIO₃)

L'iodate de lithium peut se préparer à différents pH, mais il a été montré qu'en milieu acide, les solutions solides Li_{1-x}H_xIO₃ sont favorisées et qu'il est difficile d'obtenir LiIO₃ pur [30-33].

Les phases α et β de LiIO₃ sont solubles dans l'eau. Il est donc possible d'obtenir des monocristaux par croissance en solution aqueuse à partir d'un germe comme illustré sur la figure I.3. La croissance des cristaux se fait par évaporation contrôlée d'une solution

aqueuse saturée en iodate de lithium. Un germe est introduit dans un bêcher muni d'un couvercle percé de trous dont l'ouverture permet de contrôler l'évaporation (figure I.2a). Le tout est placé dans une étuve à température constante de 40°C. La température, la pression et le pH jouent un rôle prépondérant dans la cinétique de croissance [32].

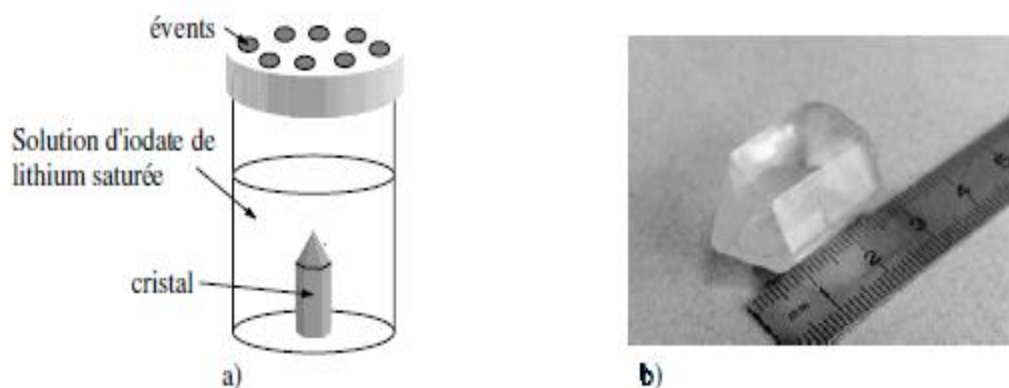


Figure I.2 : Croissance en solution de monocristaux de α -LiIO₃
a) Dispositif de croissance des cristaux, b) photographie d'un cristal.

Cette technique permet d'obtenir des cristaux de très bonne qualité et relativement grandes dimensions (figure I.2b).

I.3.2 Iodate de mercure Hg(IO₃)₂

I.3.2.1 Historique

La préparation et les propriétés chimiques d'iodate de mercure anhydre soient connues depuis 1846 [38-39]. Hg(IO₃)₂ représente aussi le phénomène du polymorphisme, il existe sous deux phases cristallines, la phase Hg(IO₃)₂, est stable jusqu'à 520°. Cette phase non centrosymétrique, elle génère un signal génération de seconde harmonique (GSH) très intense [40]. Cette même phase a apparu dans un ouvrage publié ultérieurement [41] et a été notée β -Hg(IO₃)₂ alors que une autre phase baptisée α -Hg(IO₃)₂ qui n'est identifiée que par un diagramme de poudre non indexé. C'est une phase métastable qui se transforme par chauffage pour donner la phase β -Hg(IO₃)₂.

I.3.2.2 Synthèse d'iodate de mercure Hg(IO₃)₂

La synthèse de l'iodate de mercure anhydre, Hg(IO₃)₂, s'est faite par la solubilisation de HgCl₂ et KIO₃ dans l'eau à température ambiante. La solution donne une poudre

crystalline. Des monocristaux convenables peuvent être obtenus par évaporation à 70°C d'une solution diluée. L'utilisation de HIO_3 au lieu de KIO_3 donne les mêmes résultats [42].

L'iodate de mercure anhydre est soluble dans les acides forts chlorhydrique et sulfurique mais insoluble dans l'acide nitrique, il est également soluble dans les halogénures alcalins tels que KCl , NaCl et KBr .

I.3.4 Iodates de cadmium $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$

En 2005, Bentria et al. [45] a remis en cause la procédure de synthèse des iodates de cadmium anhydre mentionné par Bach et koppers [46] et ils ont fait des essais systématiques pour prouver l'existence de polymorphes remarquables dans les iodates de cadmium. Plus de cinq phases d'iodates de cadmium anhydre ont été isolées et caractérisées (figure I.3), parmi les, seules $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ et $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ ont montré une activité optique. L'efficacité SGH de $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ est plus importante que celle de $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ et légèrement moins que celle de LiIO_3 .

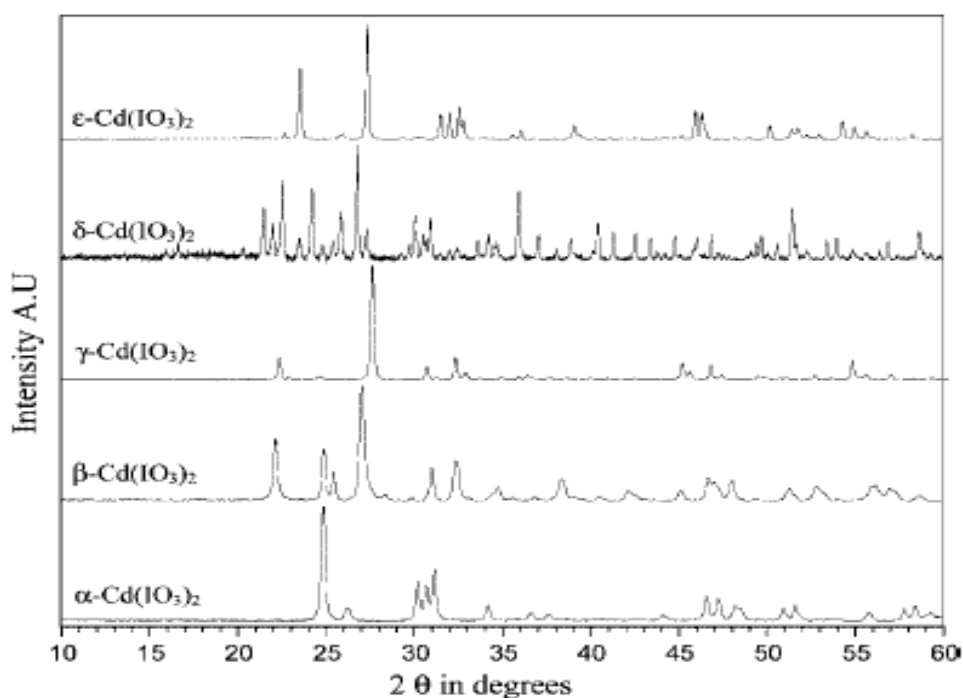


Figure I.3 : Diagramme RX des cinq phases d'iodates de cadmium.

En 2008, Ravi Kumar et al [47] ont tenté d'optimiser les conditions de croissance du polymorphe $\delta\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pour améliorer la taille des cristaux donc les propriétés physiques et chimiques seront investies dans les futures applications.



Figure I.4 : Photographie du cristal de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$.

L'étude structurale de ce composé faite par Ravi Kumar [47] (diffraction des rayons X sur monocristal), Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont présentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Données cristallographiques de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ [47].

Les Paramètres de la maille	$\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$
a (Å)	5,783
b (Å)	17,512
c (Å)	5,6013
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
Système cristallin	Orthorhombique
V (Å ³)	567,436

Selon Ravi Kumar et al [47], la fenêtre de transparence d'iodate de cadmium est de 350 à 2000nm, cela confirme sa large gamme de transmission optique ce qui étend ces applications dans le domaine du visible et le proche IR. Comme matériel inorganique :

- Le cristal développé à une efficacité GHS modérée ;
- Une bonne stabilité thermique jusqu'à 380°C;
- Dureté mécanique ;
- Promet d'être utilisé pour des applications ONL et la fabrication des appareils photoniques.

Références bibliographiques

- [1] : Verma, A., Krishna ; *Cry. Crystal* ; 15-30 ; (1966).
- [2] : Andrew D. Bond ; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* ; 13 ; 91–97 ; (2009).
- [3] : Corradini, P.; *Chemical industries* ; 55 (11) ; 122–129 ; (1973).
- [4] : *Cambridge Crystallographic Data Center* : www.ccdc.cam.ac.uk.
- [5] : Yu L., Stephenson G.A, Mitchell C.A, Bunnell C.A, Snorek S.V., J. Bowyer J., Borchardt T.B, Stowell J.G., Byrn S.R. ; *J. Am. Chem Soc.* ; 122 ; 585-591 ; (2000).
- [6] : Blagden N and Davey R. ; *Chemistry in Britain, March* ; 44-47 ; 1999.
- [7] : Bernstein J and Goldstein E. ; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ; Vol.164 ; 213-229 ; (1988).
- [8] : Otsuka M, Ofusa T and Matsuda Y, Effect ; *Biointerface* ;13 ; 1999.
- [9] : Pikal M.J. ; *Polymorphism in pharmaceutical solids* ; (1999).
- [10] : Walstra P ; *Food Structure and Behavior* ; New York: Academic ; 67-85 ; (1987).
- [11] : McCrone, W. ; *Physics and chemistry of the organic solid state* ; 725-767 ; (1965).
- [12] : Davey, R.. *Cry. Crystal.* ; lecture 9 ; (2000).
- [13] : Sichina ; *W. J.* ; 1, 16–25 (2001).
- [14] : Rammelsberg; *Pogg. Ann.* 55 : 588 (1838).
- [15] : Phanon. D., Bentria, B., Jeanneau, E., Benbortal, D., Mosset, A., Gautier-Luneau, I. ; *Z. Kristallogr.* ; *sous presse* ; (2006).
- [16] : Delphine Phanon, Bachir Bentria, Erwann Jeanneau, Djamel Benbortal, Alain Mosset, Isabelle Gautier-Luneau ; *Z. Kristallogr.* ; 221-635 ; (2006).
- [17] : Bach, Kuppers, *Acta Cryst.* ; B 34 - 263 ; (1978).
- [18] : J. M. Crettez, E. Coquet, J. Pannetier, J. Bouillot, M. Durand-Le Foch ; *J. Solid State Chem.* ; 56 ; 33 ; (1985).
- [19] : S.A. Hamid ; *Z. Kristallogr.*; 137; 412 ; (1973).

- [20] : N.W. Alcock ; *Acta Crystallogr.* ; B28 ; 2783 ; (1972).
- [21] : L. Jing-Kui, Y. Yu-De, D. Shi-Ling ; *Acta Phys. Sinica* ; 29(2) ; 252 ; (1980).
- [22] : K. Nassau, J.W. Shiever, B.E. Prescott ; *J. Solid State Chem.* ; 7; 186 ; (1973).
- [23] : S. C. Abrahams, R. C. Sherwood, J. L. Bernstein, K. Nassau, *J. Solid State Chem.* ; 7 : 205 ; (1973).
- [24] : C. Svensson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein ; *J. Solid State Chem.* ; 36 ; 195-204 ; (1981).
- [25] : A. L. Hector, S. J. Henderson, W. Levason, M. Webster ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* ; 628 ; 198-202 ; (2002).
- [26] : M. Jansen; *J. Solid State Chem.* ; 17 ; 1-6 ; (1976).
- [27] : R. E. Sykora, Z. Assefa, R. G. Haire; *Inorg. Chem.* ; 44(16) ; 5667-5676 ; (2005).
- [28] : W. Runde, A. C. Bean, L. F. Bordnax, B. L. Scott ; *Inorg. Chem.*; 45(6) ; 2479-2482 (2006).
- [29] : Herlach, Helv. ; *Phys. Acta*, , 3-44 ; 305 ; (1961).
- [30] : C. Svensson, J. Albertsson, R. Liminga, °A. Kvik, and S.C.Abrahams, *J. Chem. Phys.* ; 78 ; 7343-7352 ; (1983).
- [31] : P. H. L. Martins¹, J. A. Plascak^{2†}, and M. A. ; *Pimenta*.
- [32] : M. Remoissenet, J. Garandet, H. Arend ; *Mat. Res. Bull.* ; 10 191–186 ; (1975)
- [33] : S. Kutolin, L. Belova, R. Samoilova, O. Kotenko, I. Dokuchaeva ; *Izv Akad. Nauk SSSR* ; 862–865 ; (1973).
- [34]: D. Phanon ; *Thèse de doctorat* ; Université Joseph Fourier, (2006).
- [35]: J. L. Roy, J.-M. Crettez, E. Coquet, J. Bouillot ; *Solid State Comm.* ; 75 (7) 539–543 ; (1990).
- [36]: S. A. Hamid, G. Kunze, G. Reuter ; *Acta Crystallographica* ; 261–264 ; (1977).

- [37] : S. Matsumura ; 6 ; pp. 469-478 ; (1971). Pergamon Press, Inc. Printed in the United States.
- [38] : R. Million, *Ann. Chim. Phys.* ; 18 : 367 ; (1846).
- [39] : R. Castagnou, M. Devasle, *Bull. Soc. Trav. Pharm. Bordeaux* ; 84 : 67 ; (1946).
- [40] : B. Bentría, D. Benbertal, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset, J. Zaccaro ; *Solid State Sciences* ; 5 ; 359 ; (2003).
- [41] : W. Matthias; *Z. Naturforsch.*; 58B ; 627-632 ; (2003).
- [42] : B. Bentría ; *Thèse de doctorat* ; Université de Batna-Algérie ; (2005).
- [43] : Ivanov-Emin, B. N., Rybina, V. I., Zaitsev, B. E.; Ustyuzhenskaya, T. V.; Kaziev, G. Z. ; *Koordinatsionnaya Khimiya* 5(4) ; 515-519 ; (1979).
- [44] : Mathers, F. C., Schluederberg, C. G. ; *J. Am. Chem. Soc.* 30 ; 211-215 ; (1908).
- [45] : Bachir Bentría, Djamal Benbertal, Zoulikha Hebboul, Muriel Bagieu-Beucher, Alain Mosset ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* ; 631 ; 894_901 ; (2005).
- [46] : Bach, Kupper ; *Acta Cryst.*; B 34 263 ; (1978).
- [47] : S.M. Ravi Kumar et al. ; *Journal of Crystal Growth* ; 311 ; 337-34 ; (2009).

II-1- Introduction

Des 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. Pour l'iodate de lithium par exemple peut se préparer à des différents pH, il a été montré qu'en milieu acide, peut favoriser les solutions solides $\text{Li}_x\text{H}_x\text{IO}_3$.

Notre étude consiste à préparer les différents polymorphes de l'iodate de cadmium anhydre par deux méthodes en solution, à haute et basse pression hydrothermal et en solution $T=60^\circ\text{C}$ respectivement, puis caractériser par la diffractions des rayons X sur poudre en suite la caractérisation par IR le tableau suivants représentés les bandes d'absorption vibrationnelle tableau II-1.

Tableau II-1- : les bandes d'absorption de vibration des polymorphismes de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bande d'absorption	Réf
335-372	Vibration de déformation d' IO_3	[1]
400-550	Vibration des liaisons M-O	[1]
630-780	Vibrations ν_1 (élongation symétrique O- IO_2)	[3][4]
730-820	ν_2 (ν_{2a} élongation angulaire antisymétrique d' IO_2 , ν_{2b} élongation symétrique d' IO_2)	[3][4]
757-838	Vibration d' IO_3	[2]
740-830	Vibration de la liaison M- IO_2	[5]

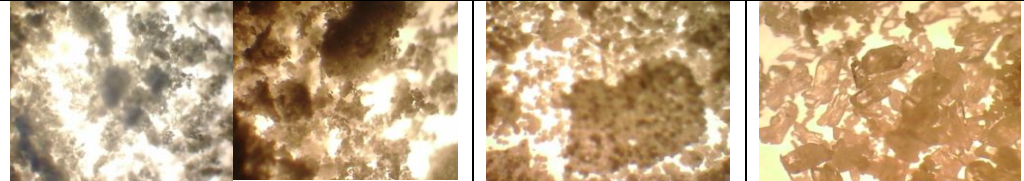
II-2-Synthèses des différents polymorphes à basse pression

II-2-1-Iodate de cadmium à basse de chlorure

Un précipité blanc de l'iodate de cadmium est obtenu lorsque en suit le protocole expérimental suivant :

En solubilisant dans 10 ml d'eau distillé le chlorure de cadmium (0.228 mol/l) dans un volume de 10ml de YIO_3 tel que $\text{Y} = \text{H}, \text{K}, \text{Li}, \text{Na}$, dont le rapport molaire est toujours (1/2) le mélange ainsi obtenu est placé dans étuve, à $T=60^\circ\text{C}$. Pour le cas NaIO_3 la précipitation n'est pas immédiate. Nous avons laissé le précipité 4 jours en plus le volume de la solution est presque un quart de volume initial. Les différents paramètres ainsi que les rendements sont présenté dans le tableau II-2.

Tableau II-2- Les paramètres des réactions et les rendements.

Paramètre	1/ HIO_3	2/ KIO_3	3/ $NaIO_3$	4/ $LiIO_3$
Température(°c)	60	60	60	60
Volume (ml)	20	20	20	25
Temps (j)	3J et 4h	4	3	4
Masse (g)	2*0.M	2*0.M	2*0.M	2*0.M
Rendement	70%	67.6%	73.5%	76.7%
Observation	Poudre Blanche (1)	Poudre Blanche (2)	Poudre Blanche (3)	Poudre Blanche (4)
DRX	Phase ϵ	Phase γ	Phase γ	Mélange
Morphologies				

II-2-2 – Caractérisation par diffraction des rayons X

Des diffractogrammes des RX pour les poudres obtenus ont été enregistrés de $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ pendant 30min.

- Pour la poudre (1)

Après analyse, le diagramme de la figure II-1- montre que nous avons obtenu la phase ϵ - $Cd(IO_3)_2$ pure bien cristallisé.

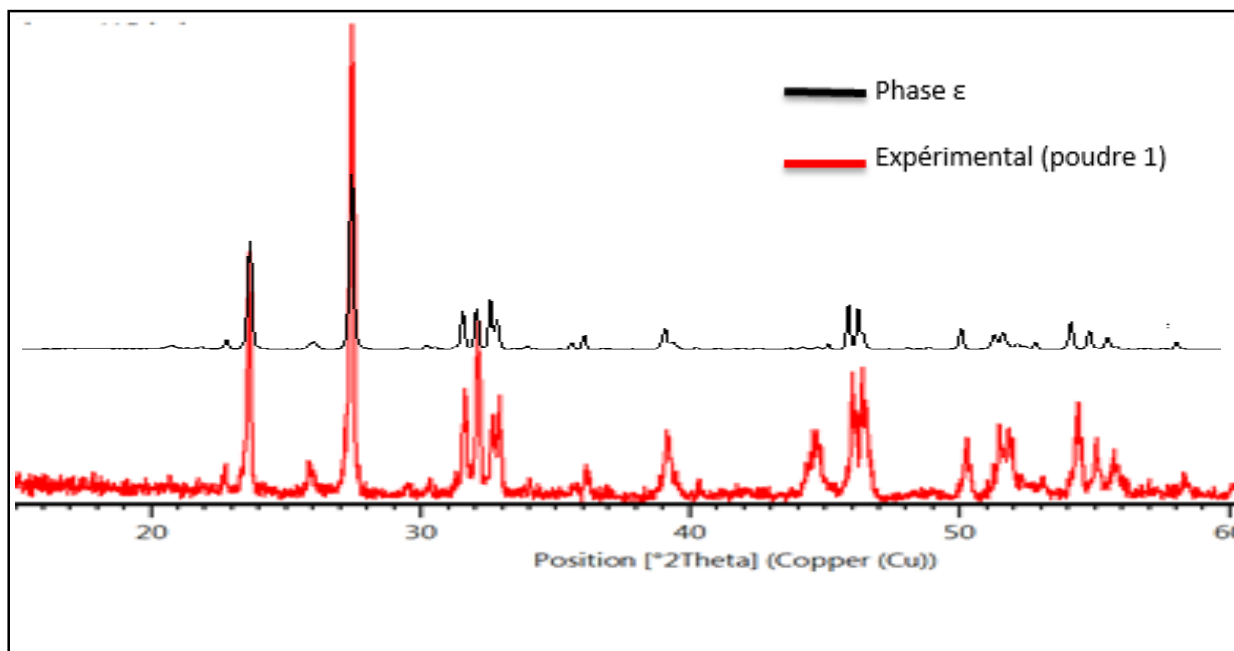


Figure II-1— Diagramme de poudre pour la poudre 1.

II-2-3- Caractérisation par IR

L'analyse infrarouge des différents composés a été effectuée sur un spectrophotomètre (JACA 400) dans un domaine spectral compris entre 500 et 1000 cm^{-1} , pour identifier les différents liaisons.

Le spectre IR de la figure II-1-1-2 ainsi obtenus est montré l'existence des liaisons I-O 698.165 cm^{-1} , Cd-O à 512.962 cm^{-1} et la liaison M-IO 774.219 cm^{-1} dans la figureII-2.

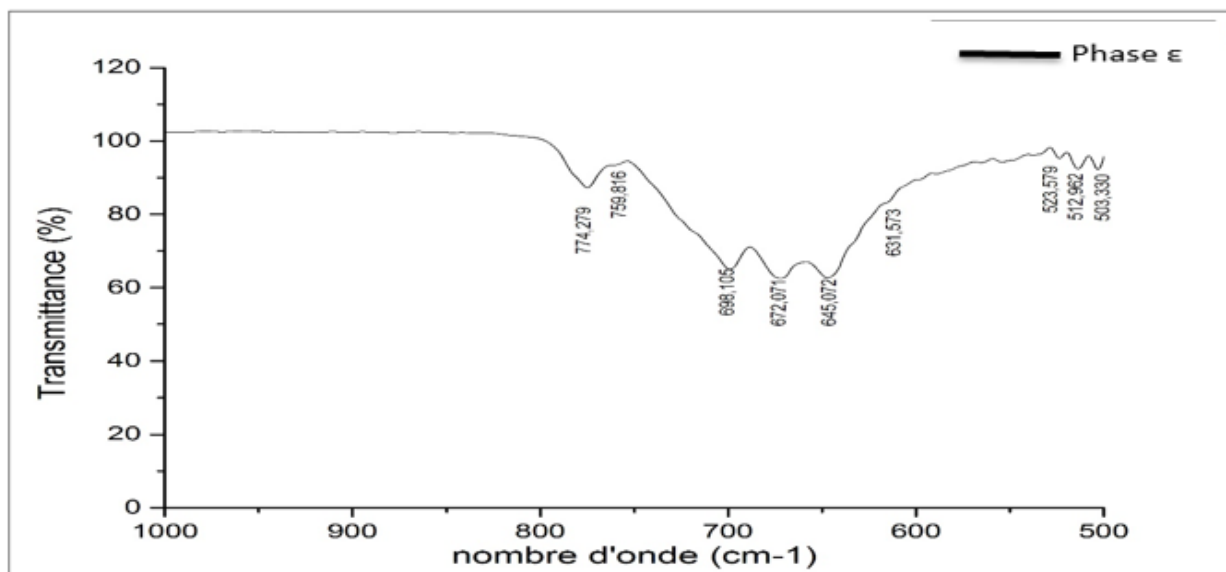


Figure II-2 spectre infra rouge de $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure

- Pour la poudre (2) :

Nous avons obtenu le diagramme de poudre après le broyage (figure II-3) examen des raies montre qu'il s'agit de la phase $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$, la superposition des deux spectres expérimental et celui publié montre que nous avons préparé le polymorphe bien cristallisé.

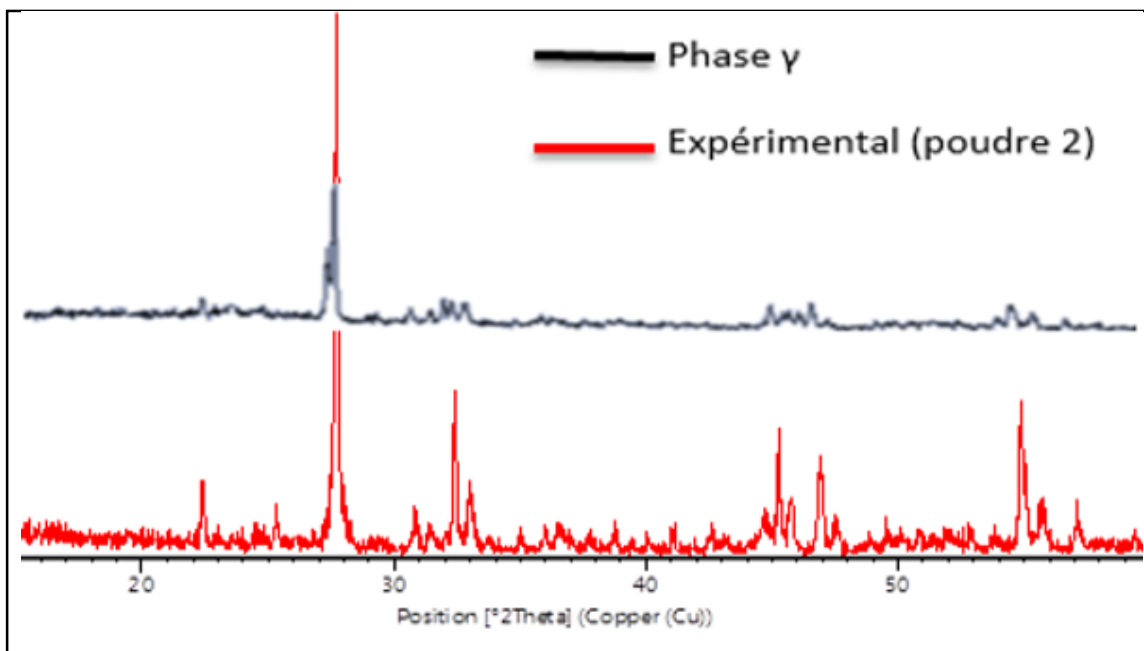


Figure II-3– Digramme de poudre pour la poudre 2

Spectres IR de la figureII-4 pour la poudre 2 identifie comme γ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ réalisé dans le domaine de 500-1000 cm^{-1} montre l'existence des bandes $\tilde{\nu}=515.504 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison Cd-O, $\tilde{\nu}=695.440 \text{ cm}^{-1}$ Pour

I-O.et 773.481 cm^{-1} pour M-I.

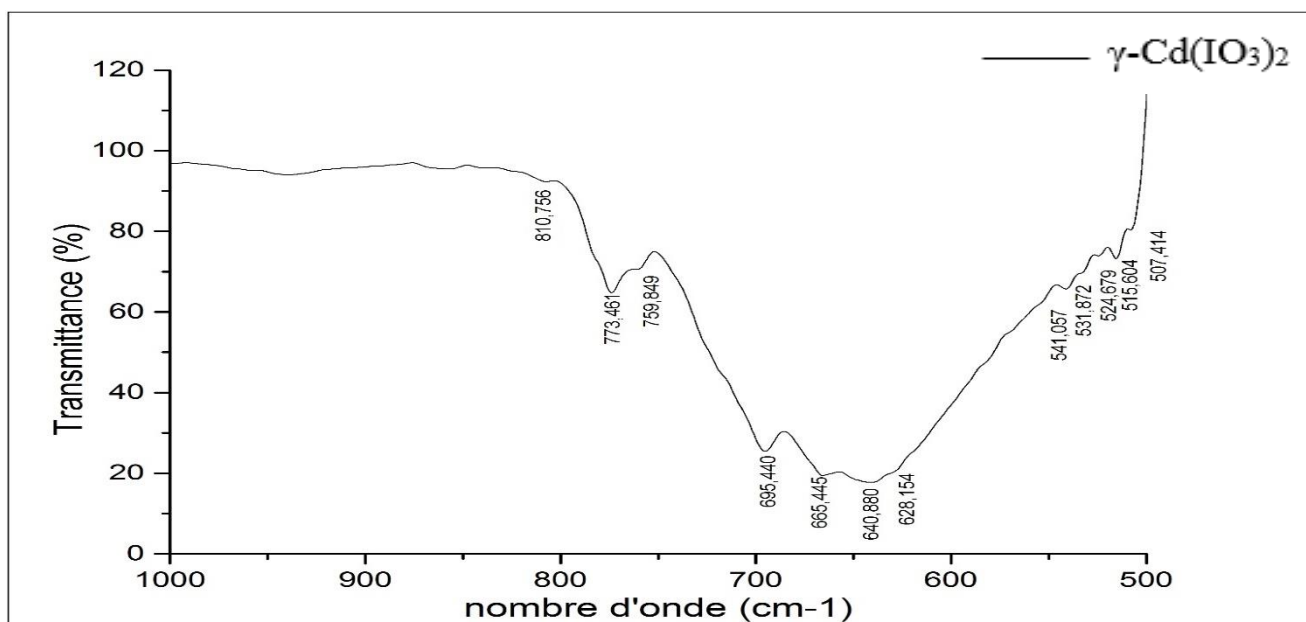


Figure II-4 spectre infra rouge de γ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure

- Pour la poudre (3)

Après analyse, le diagramme de la figure II-5 montre que nous avons obtenu la phase γ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure bien cristallisé.

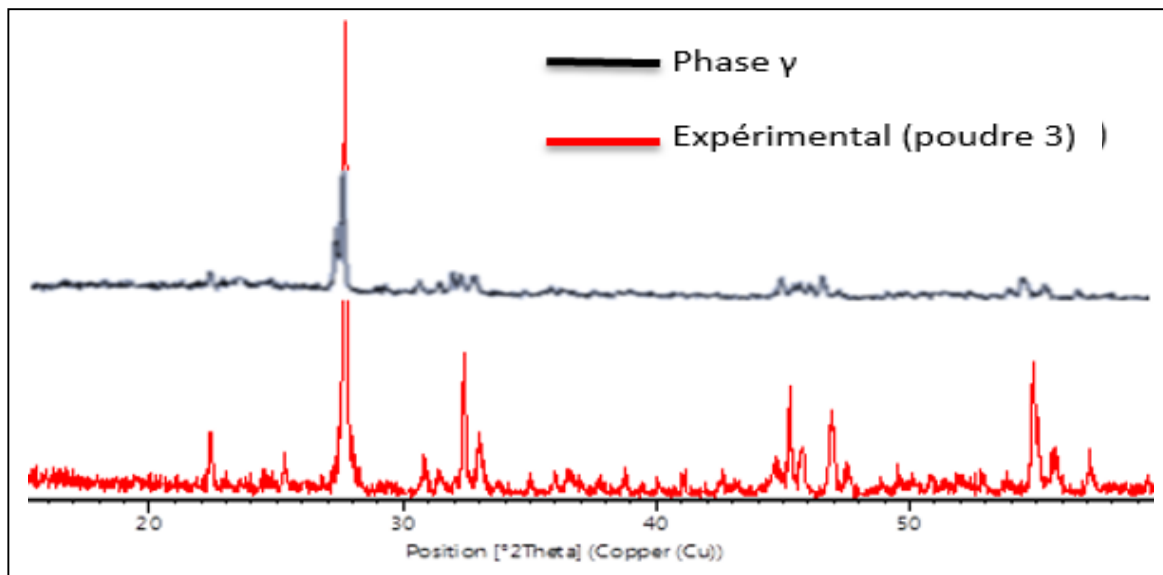


Figure II-5 – Diagramme de poudre pour la poudre3

Spectre IR figureII-6 pour la poudre 3 est différente que celui de la poudre 2 malgré qu'il du même polymorphisme γ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ sont bandes est $\tilde{\nu}=506.166\text{cm}^{-1}$ pour la liaison $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, $\tilde{\nu}=774.231\text{CM}^{-1}$ pour la liaison I-O $\tilde{\nu}=774.231\text{cm}^{-1}$ pour la liaison M-I.

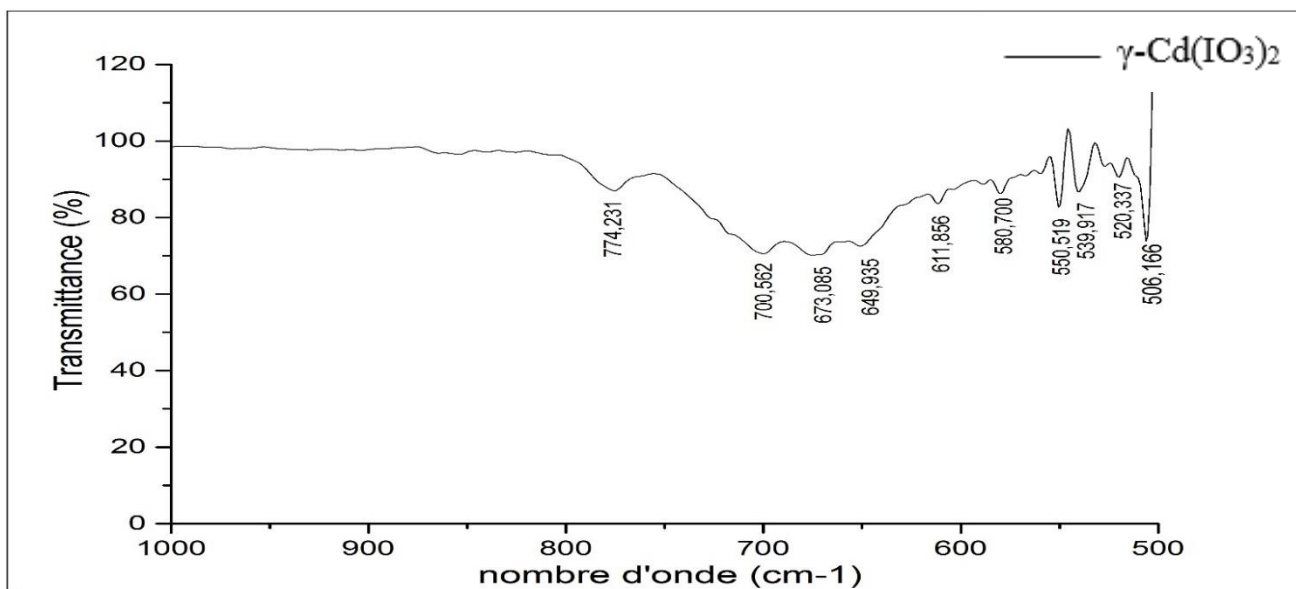


Figure II-6 spectre infra rouge de γ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

- Pour la poudre (4)

Après analyse, le diagramme de la figure II-1-1-7 montre que nous avons obtenu mélange de la phase

γ -Cd(IO₃)₂ et CdClO₃.

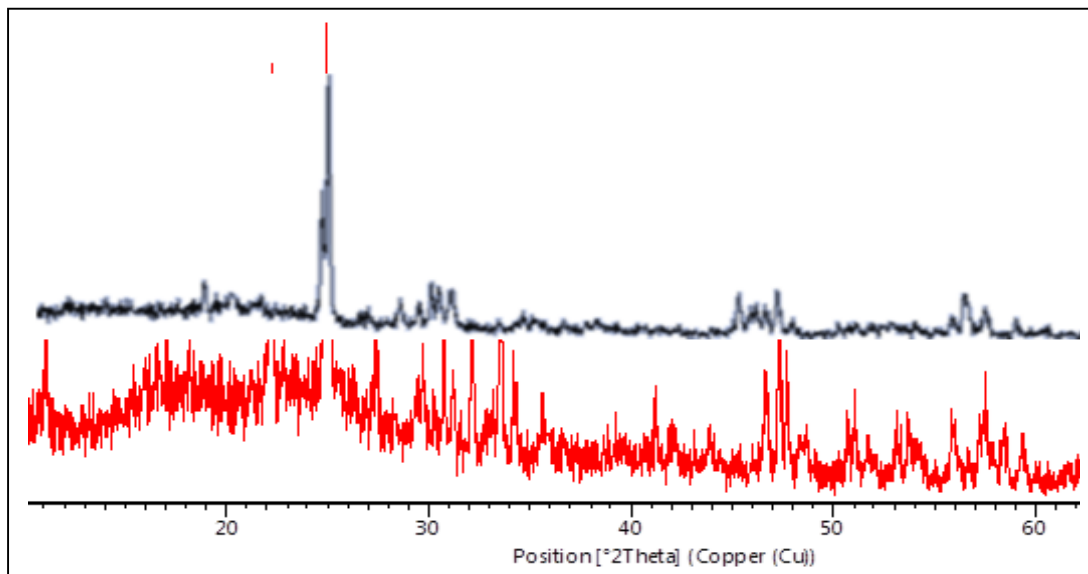


Figure II-7– Digramme de poudre pour la poudre 4

Dans ce cas on ne peut pas faire le spectre IR pour un mélange.

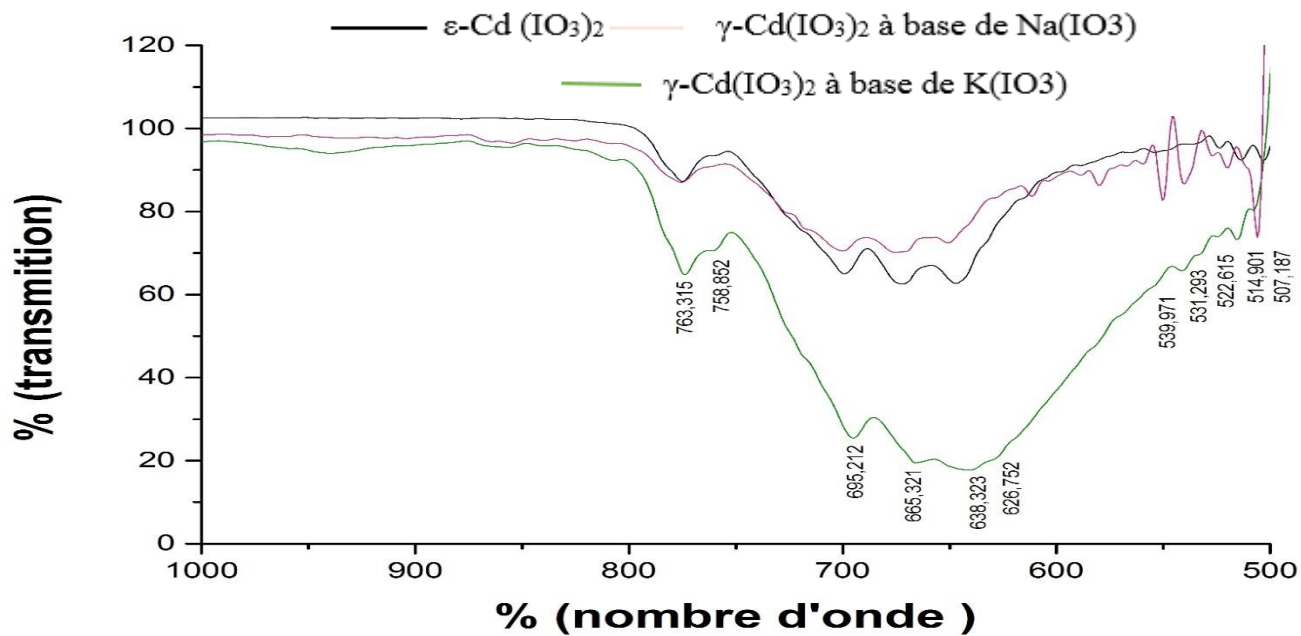

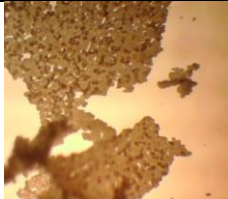

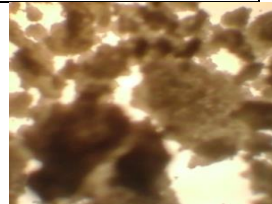


figure II-8 : spectre IR de γ -Cd(IO₃)₂ et ϵ -Cd(IO₃)₂ pures.

II-3-Iodate de cadmium à basse de nitrate :

Même que la première synthèse . les donnée se fait dans la tableau suivant :

Tableau II-3- Les paramètres des réactions et les rendements.

Parameter	HIO_3	KIO_3	$NaIO_3$	$LiIO_3$
Temperature(°c)	60	60	60	60
Volume (ml)	20	20	20	25
Temps (j)	3J et 4h	4	4	4
Masse (g)	2*0.M	2*0.M	2*0.M	2*0.M
Rendement	68.82%	62.85%	63.45%	69.35%
Observation	Poudre blanche(5)	Poudre blanche(6)	Poudre blanche(7)	Poudre blanche(8)
DRX	Phase γ	Phase γ	Phase γ	Amorphe
Morphology				

II-3-1 – Caractérisation par diffraction des rayons X

Les résultats obtenus, enregistrés sur un diffraction X'Pert PHILIBS, sont présentés par les spectres suivants :

- Pour la poudre (5)

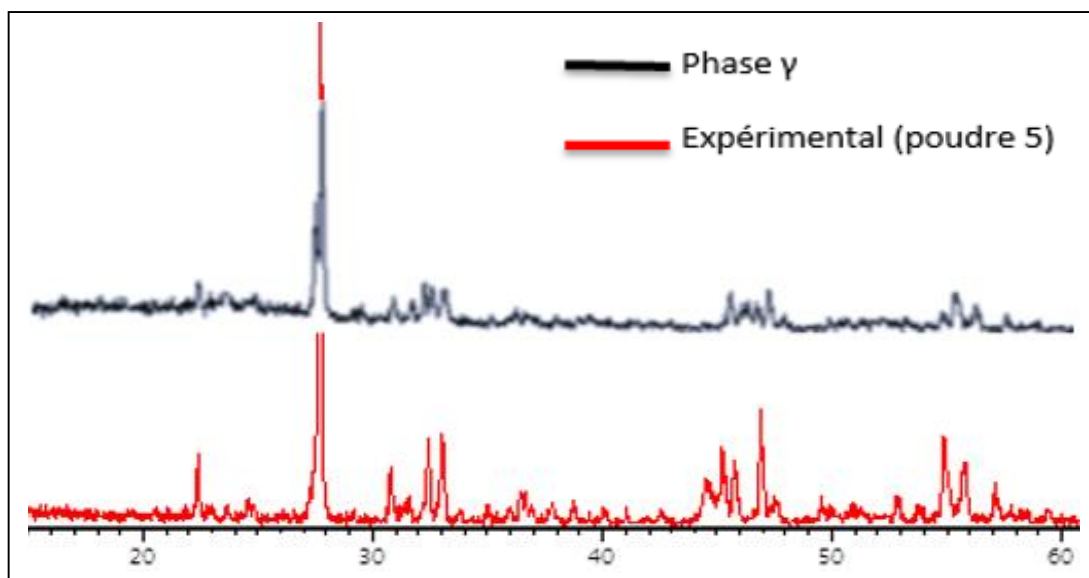


Figure II-9 – Digramme de poudre pour la poudre 5

Cette poudre se limite dans une seule et unique phase qui est la phase γ - $Cd(IO_3)_2$ qu'été pure et bien cristallisé. Figure II-9.

II-3-2- Caractérisation par IR :

L'analyse infrarouge des différents composés a été effectuée sur un spectrophotomètre (JACA 400) dans un domaine spectral compris entre 500 et 1000 cm^{-1} , pour identifier les différents liaisons

le spectre IR figure II-9-1réalisé montre l'existence des différentes liaisons caractéristiques du composé (M-O, I-O et M-I) au ($\tilde{\nu}=541.057\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}=695.440\text{cm}^{-1}$).

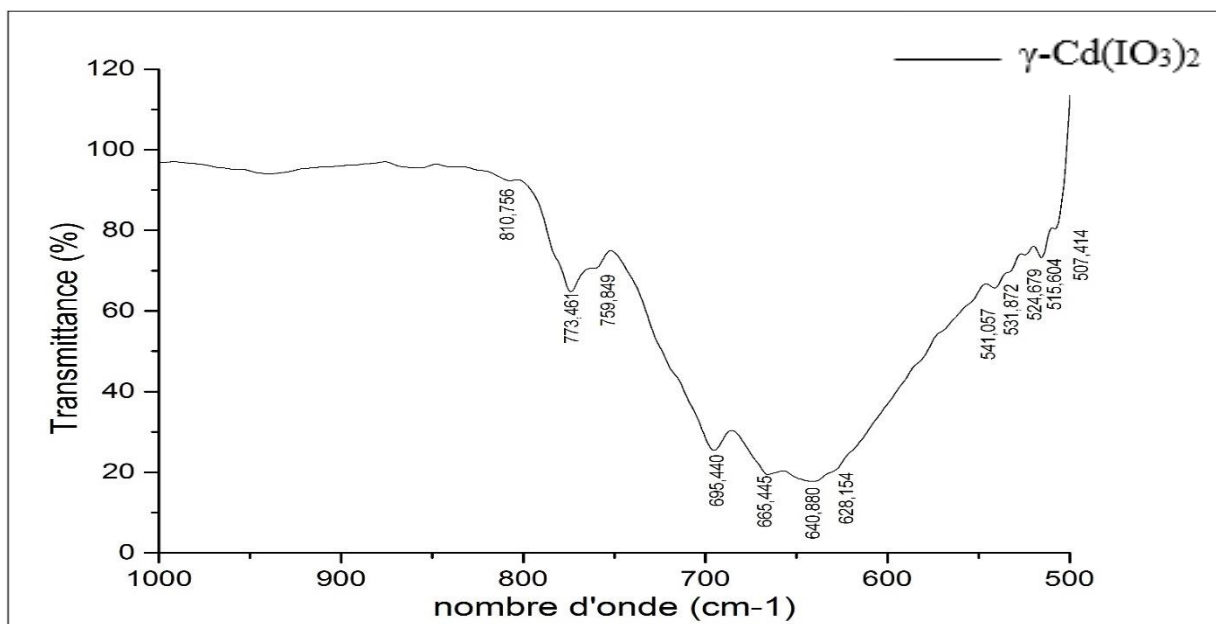


Figure II-10 spectre infra rouge de $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

- Pour la poudre (6)

analyse, le diagramme de la figure II-11- montre que nous avons obtenu la phase $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure bien cristallisée.

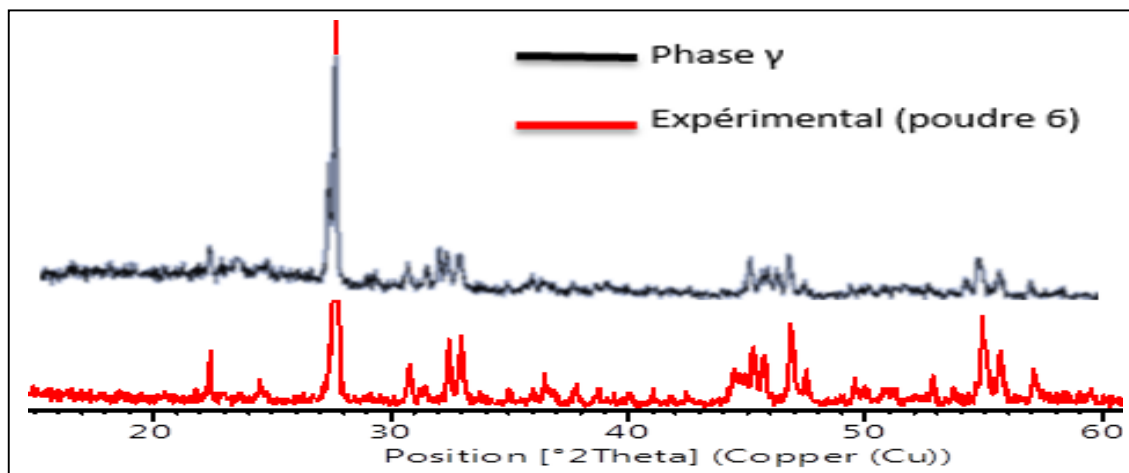


Figure II-11- Diagramme de poudre pour la poudre (6).

L'analyse spectrale figureII-12- montre l'existence de I-O , M-O , M-I mais avec une allure différente.

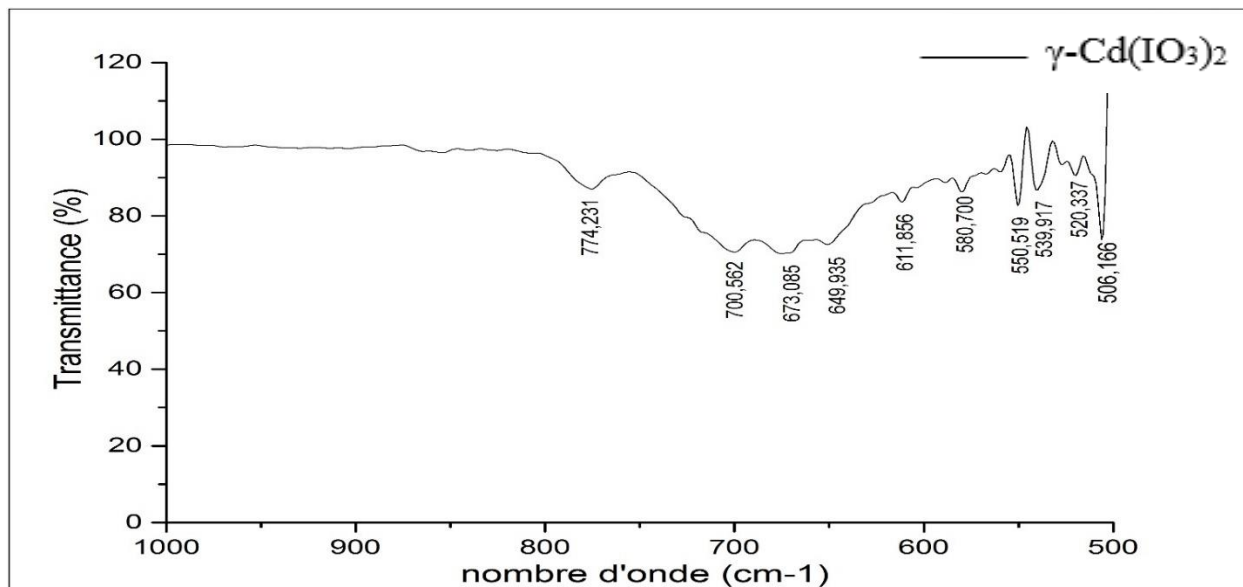
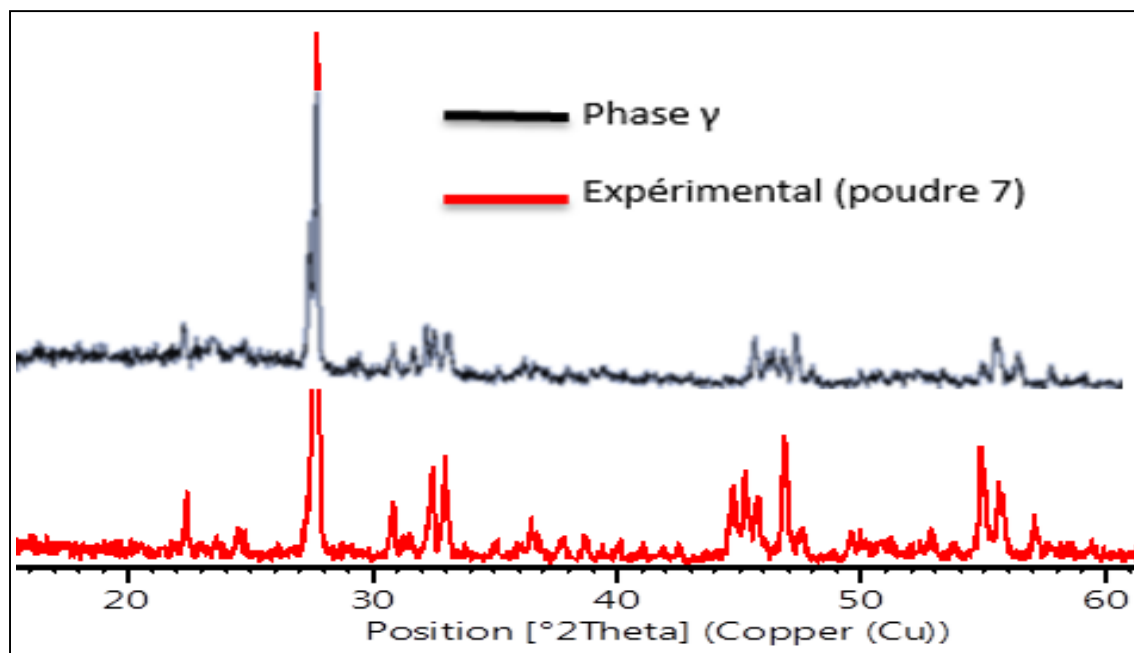


Figure II-12 spectre infra rouge de γ -Cd(IO₃)₂ pure.

- **Pour la poudre (7).**

L'analyse des raies des spectres de poudre (7) dévoile la présence phase γ pure et bien cristallisé Figure II-13.



- Figure II-13 – Digramme de poudre pour la poudre (7)

L'analyse figureII-13 montre que même résultat que la poudre 7.

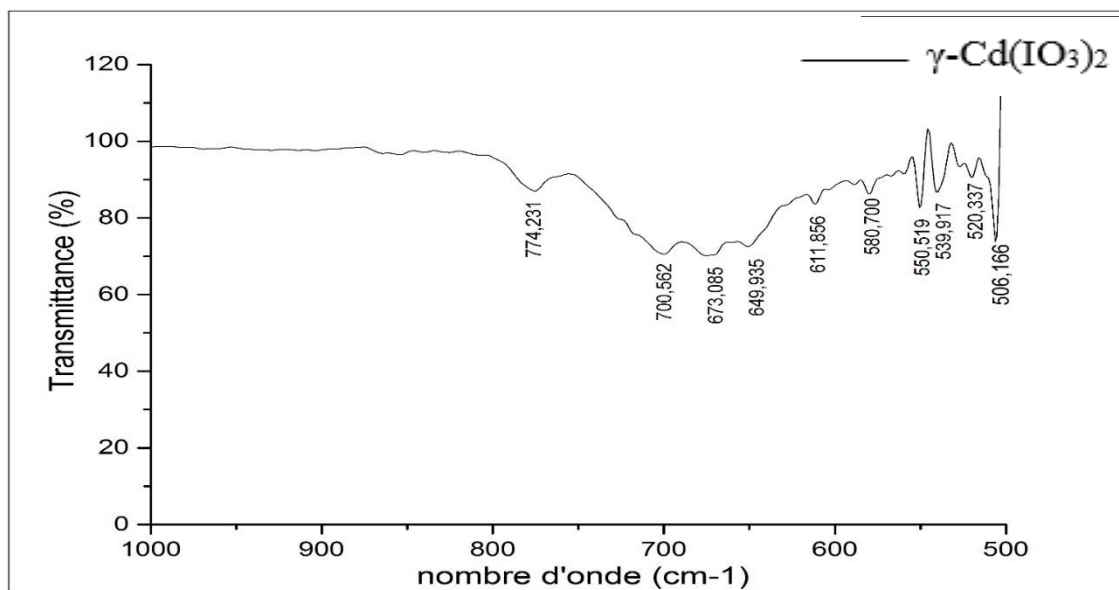


Figure II-14- spectre infra rouge de γ -Cd(IO₃)₂ pure.

- Pour la poudre (8)

L'analyse des raies des spectres de poudre (5) dévoile la présence phase amorphe ou que le composé est obtenu avec une précipitation immédiate alors, le composé n'aura pas le temps pour bien cristallisé, alors nous avons obtenu le majoritaire une phase amorphe

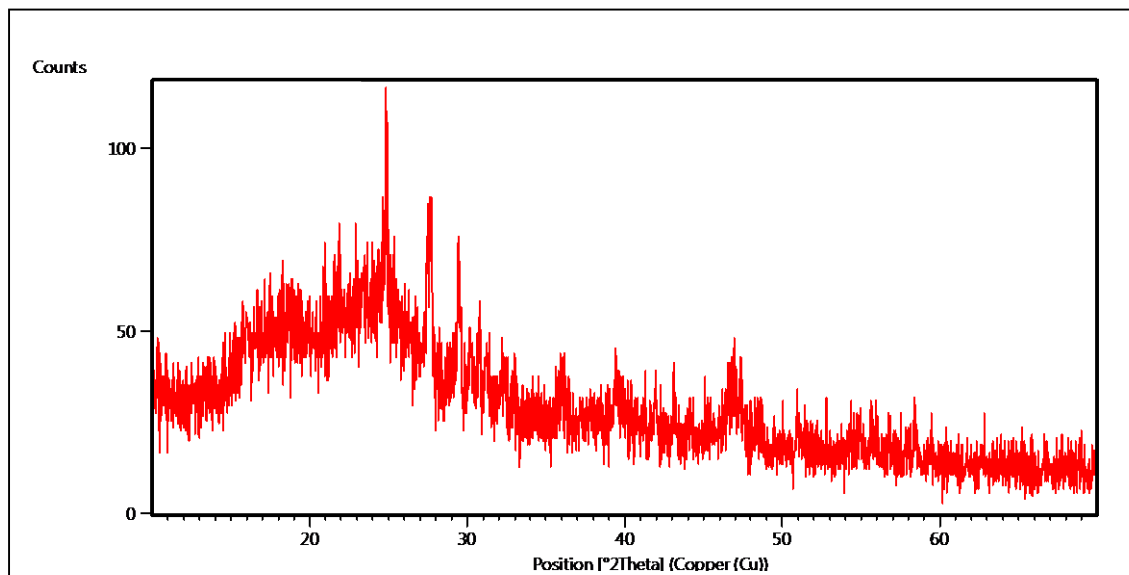


Figure II-15– Diagramme de poudre pour la poudre (8)

L'analyse spectre RX montre qu'il s'agit d'une poudre mal cristallisé, on peut pas faire l'identification du composé mais une mesure spectral IR montre l'existence des différente liaisons I-O , M-O, M-I.

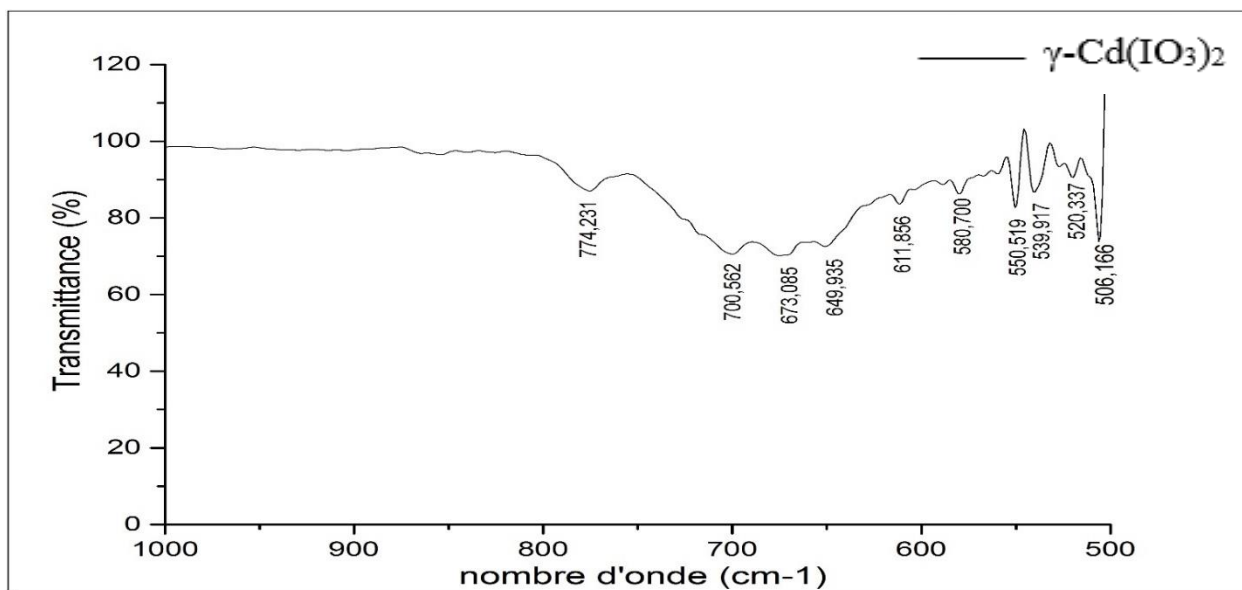


Figure II-16- spectre infra rouge de $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ amorphe.

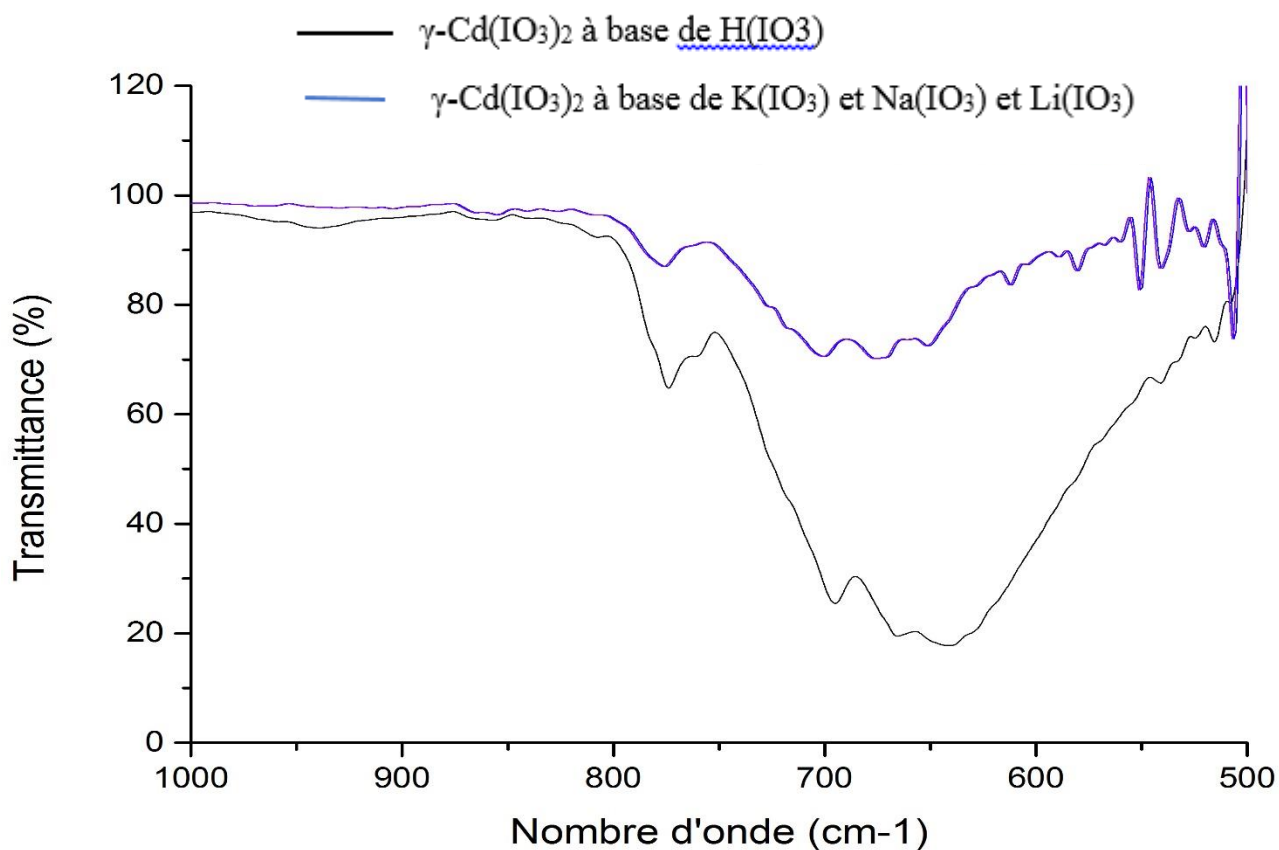


figure III-17 : les spectre IR de $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pures

II-4-Synthèses des différents polymorphes à haute pression

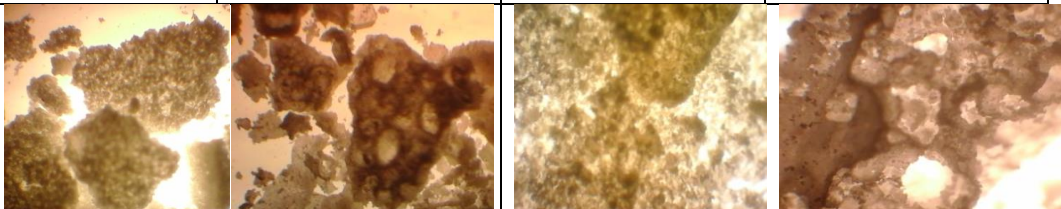
II-4-1-Iodate de cadmium à base de chlorure

Ces composés est obtenu par synthèse hydrothermale dans les conditions suivantes :

(0.228 mol) de chlorure de cadmium et une masse de $Y(\text{IO}_3)_2$ mole tel que $Y=\text{H Na K Li}$. (correspondant à un rapport massique $[\text{YIO}_3] / [\text{CdCl}_2]$ égal à 2) ont été solubilisées dans 5 mL d'eau. Le mélange réactionnel, qui n'est pas totalement soluble à température ambiante, est placé dans une résine en téflon qui est elle-même placée dans un autoclave (bombe hydrothermal). L'ensemble est chauffé dans une étuve entre $T=160^\circ\text{C}$ et $T=200^\circ\text{C}$.

Pendant 50 et 70 heures puis mis à refroidir lentement à température ambiante. La solution est filtrée et la poudre ont été rincés à l'eau, puis séchés dans une étuve à 60°C . Le rendement massique et . Les différents paramètres sont présenté dans le tableau III-1.

Tableau II-4 : Les paramètres des réactions et les rendements.

Parameter	HIO_3	KIO_3	NaIO_3	LiIO_3
Temperature($^\circ\text{C}$)	160	160	160	160
Volume (ml)	7	5	5	5
Temps (j)	3	4	2	4
Masse (g)	2*0.M	2*0.M	2*0.M	2*0.M
Rendement	65.7%	64.4%	65.5%	52%
Observation	Poudre blanche (9)	Poudre blanche(10)	Poudre blanche(11)	Poudre blanche(12)
DRX	Phase ϵ	Phase ϵ	Phase ϵ	Phase ϵ
Morphologie				

II-4-2- Caractérisation par diffraction des rayons X

Les résultats obtenus, enregistrés sur un diffractomètre X'Pert PHILIPS, sont présentés par les spectres suivants :

- Pour la poudre (9)

L'analyse des raies des spectres de poudre (9) dévoile la présence de la phase $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure et bien cristallisée et qui se caractérise par le principal $d=3.22$.

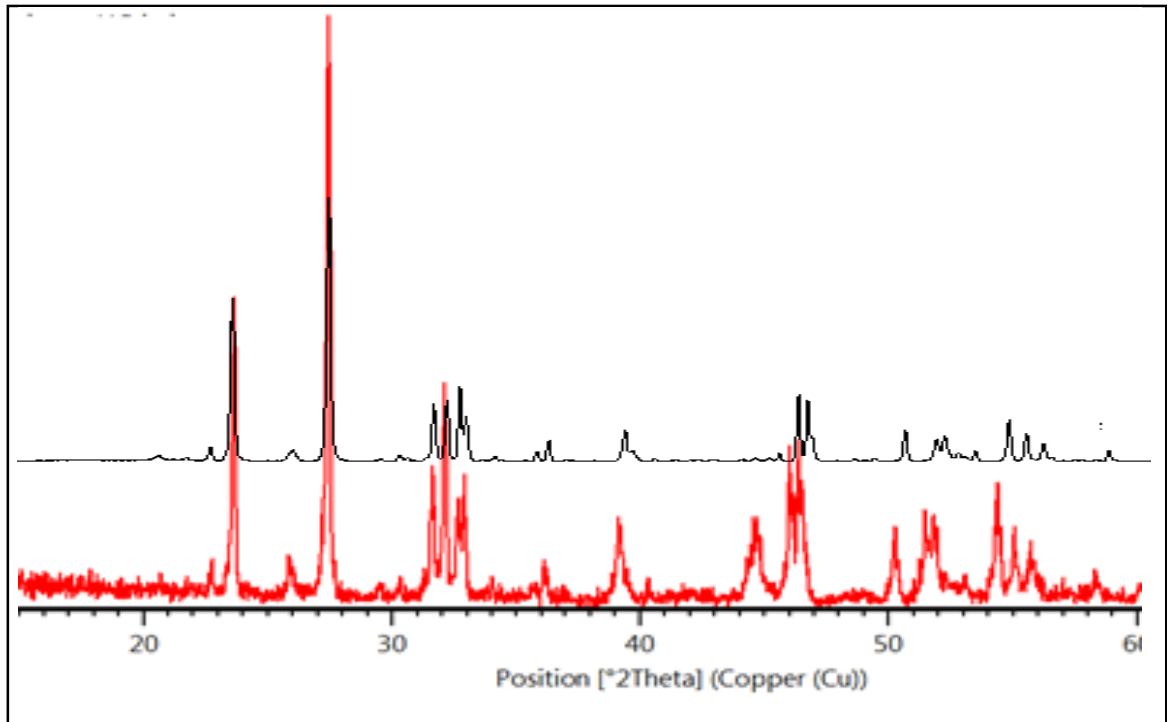


Figure II-18 – Diagramme de poudre pour la poudre (9)

II-4-3- Caractérisation par IR

L'analyse infrarouge des différents composés a été effectuée sur un spectrophotomètre (JACA 400) dans un domaine spectral compris entre 500 et 1000 cm^{-1} , pour identifier les différents liaisons.

le spectre IR figure II-19-1réalisé montre l'existence des différentes liaisons caractéristiques du composé (M-O, I-O et M-I) au ($\tilde{\nu}=541.057\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}=695.440\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}=773.461\text{cm}^{-1}$).

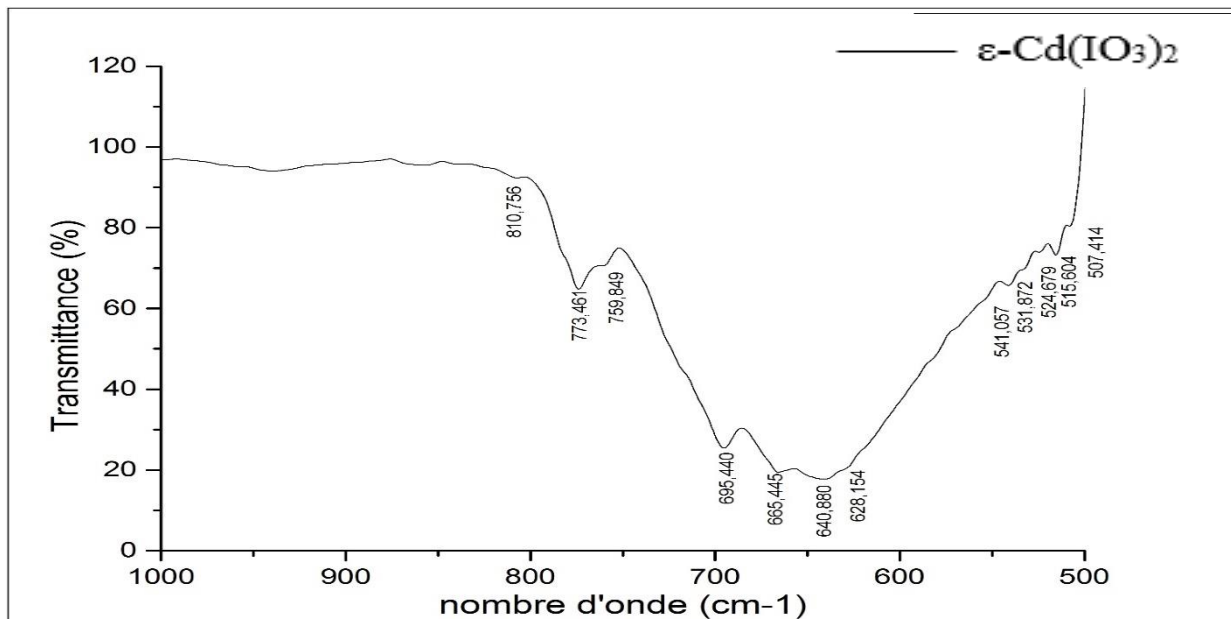
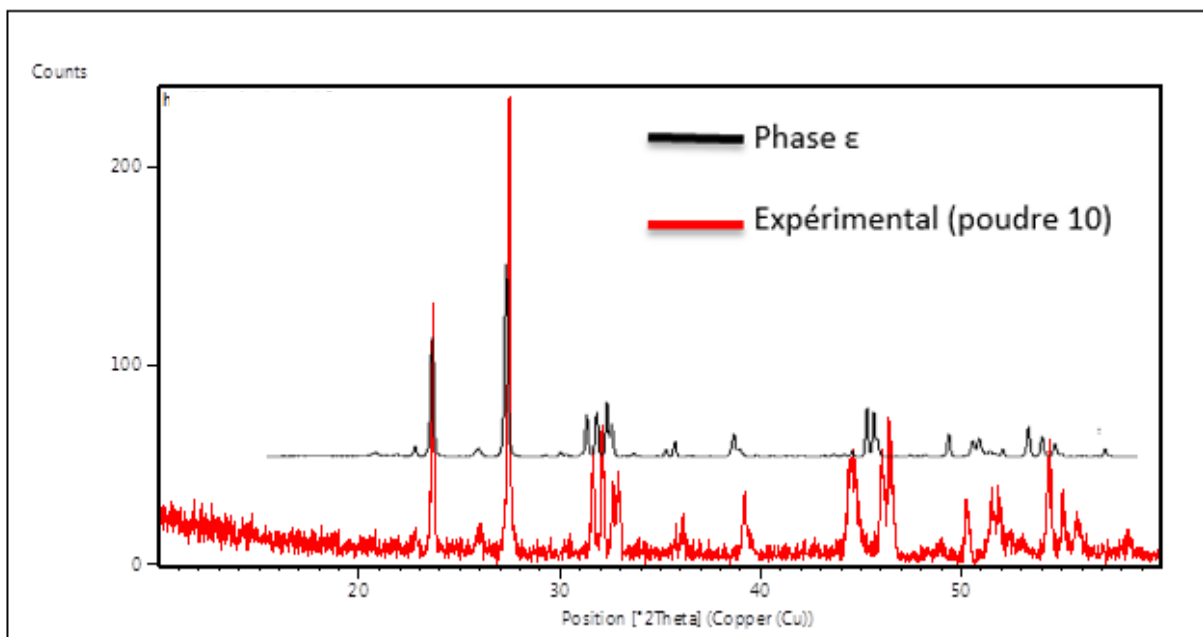


Figure II-19- spectre infra rouge de ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

- Pour la poudre (10)

Après analyse, le diagramme de la figure II-20-montre que nous avons obtenu la phase ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure



- Figure II-20 – Diagramme de poudre pour la poudre (10).

le spectre IR figure II-21-1réalisé montre l'existence des différente liaisons caractéristiques du composé (M-O,I-O et M-I) au ($\tilde{\nu}$ =541.057 cm^{-1} , $\tilde{\nu}$ =695.440 cm^{-1} , $\tilde{\nu}$ =773.461 cm^{-1}).

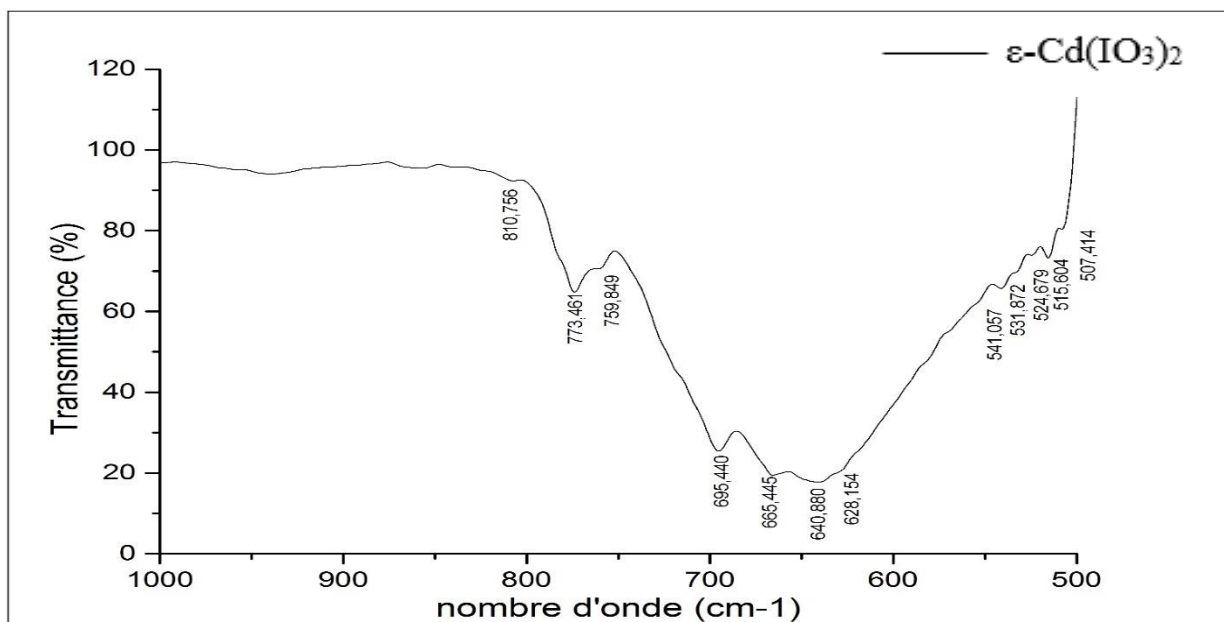


Figure II-21-spectre infra rouge de ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

- Pour la poudre (11)

Cette poudre se limite dans une seule et unique phase qui est la phase ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure et bien cristallisée.

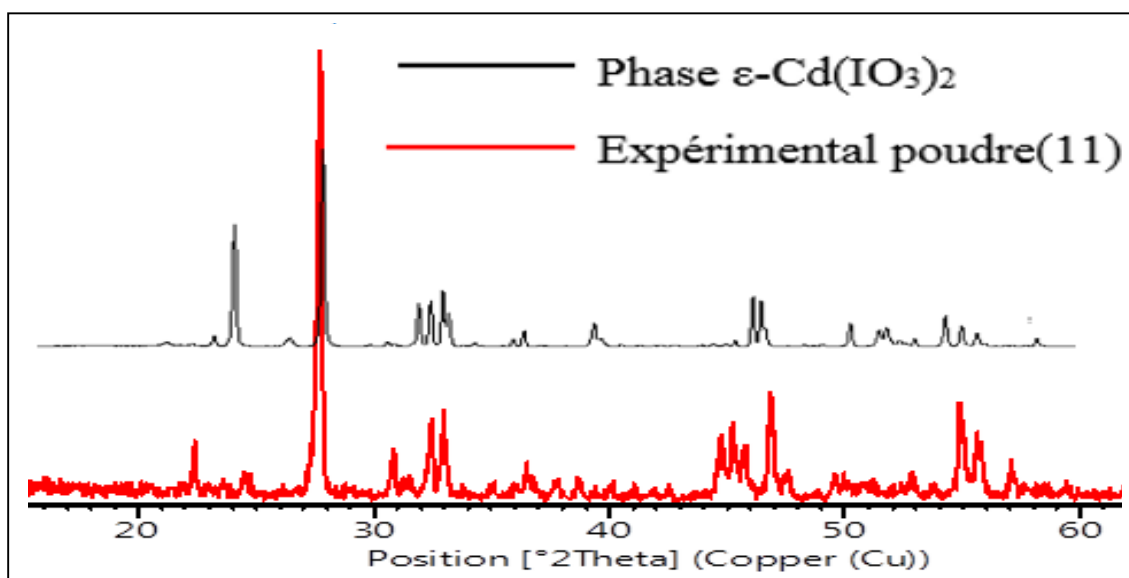


Figure II-22 – Diagramme de poudre pour la poudre (11).

le spectre IR figure II-23-1réalisé montre l'existence des différentes liaisons caractéristiques du composé (M-O, I-O et M-I) au ($\tilde{\nu}=541.057\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}=695.440\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}=773.461\text{cm}^{-1}$).

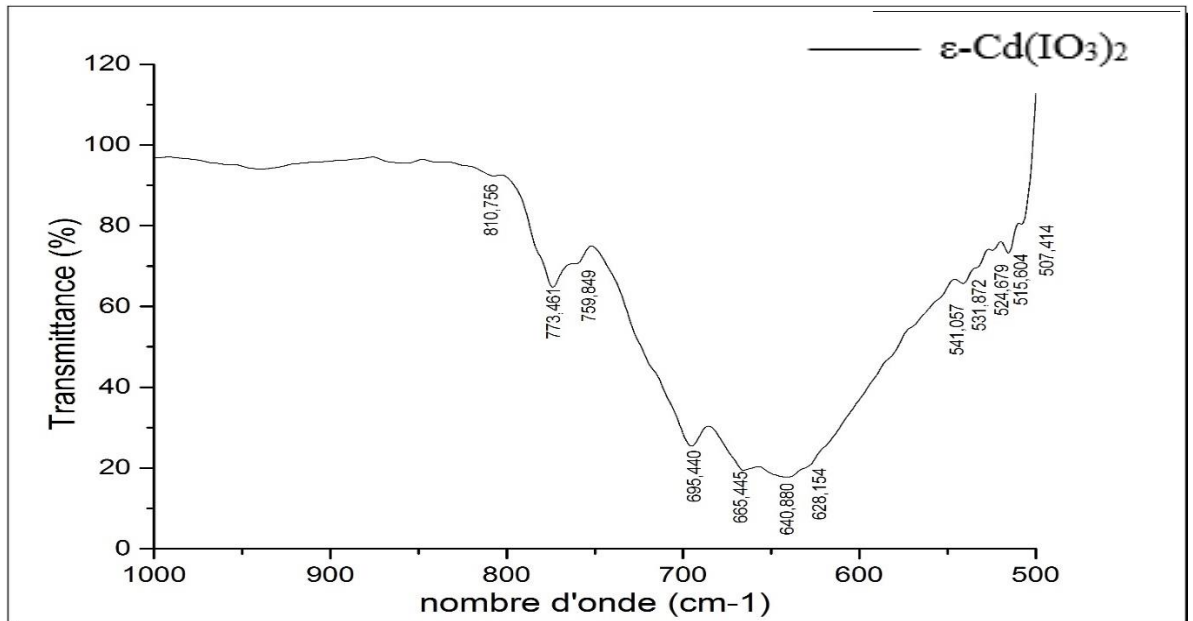


Figure II-23 : spectre infra rouge de ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

- Pour la poudre (12).

Après analyse, le diagramme de la figure II-24 montre que nous avons obtenu la phase ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

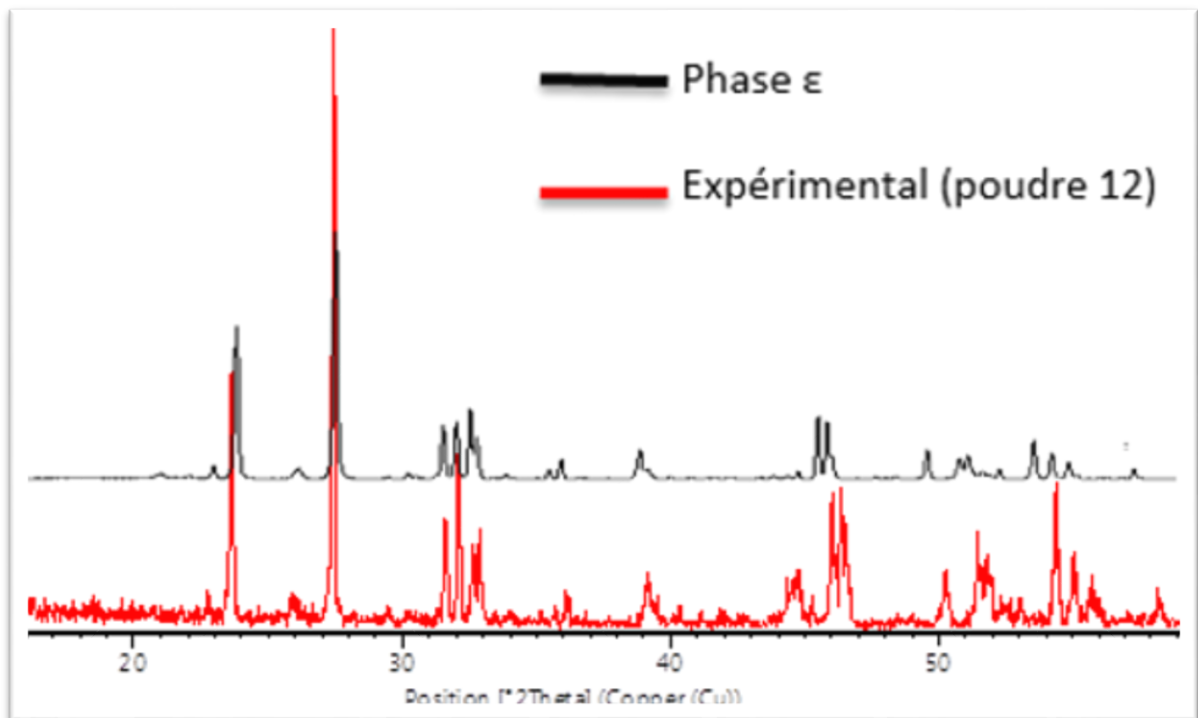


Figure II-24– Diagramme de poudre pour la poudre (12).

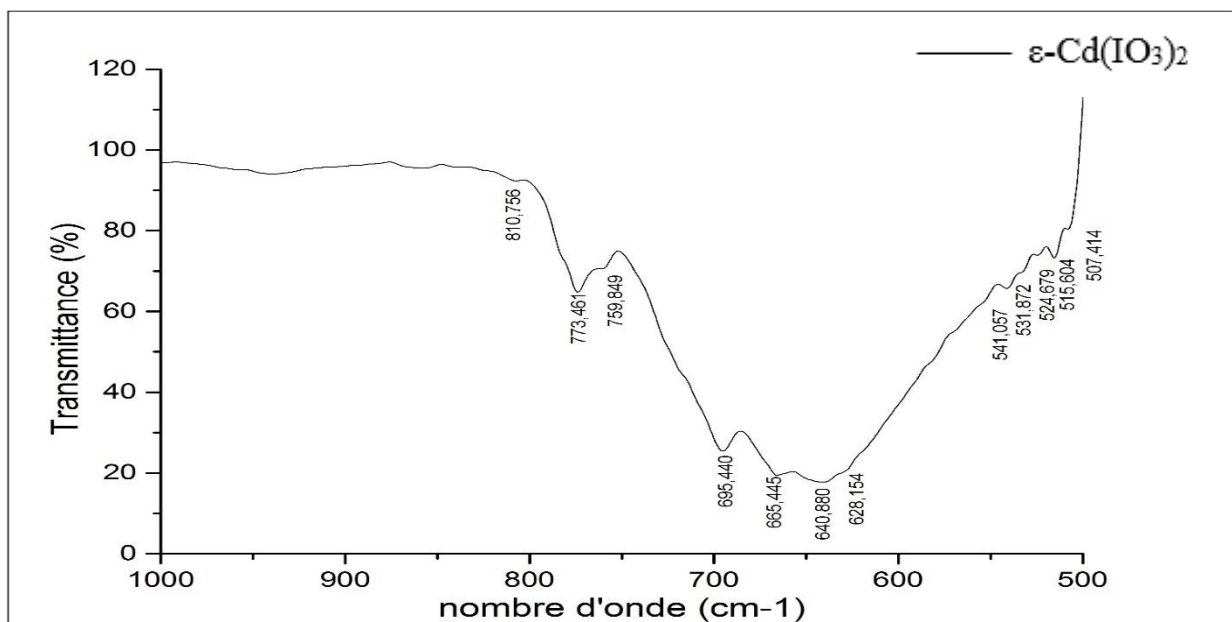


Figure II-25- spectre infra rouge de ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

II-5-Iodate de cadmium à base de nitrate :

Même que la première synthèse . les donnée se fait dans la tableau suivant :

Tableau II-1 Les paramètres des réactions et les rendements.

Parameter	HIO_3	KIO_3	NaIO_3	LiIO_3
Temperature (°c)	160	160	160	160
Volume (ml)	5	5	5	5
Temps (j)	3	3	3	3
Masse (g)	2*0.M	2*0.M	2*0.M	2*0.M
Rendement	47.8%	44.4%	57.7%	49.67%
Observation	Poudre blanche(13)	Poudre blanche(14)	Poudre blanche(15)	Poudre blanche(16)
Morphologies				

II-5-1- Caractérisation par diffraction des rayons X :

Des diffractogrammes des Rx pour les poudre obtenus ont été enregistré de $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ pendant 30min.

- **Pour la poudre (14)**

Après analyse, le diagramme de la figure II-26- montre que nous avons obtenu mélange.

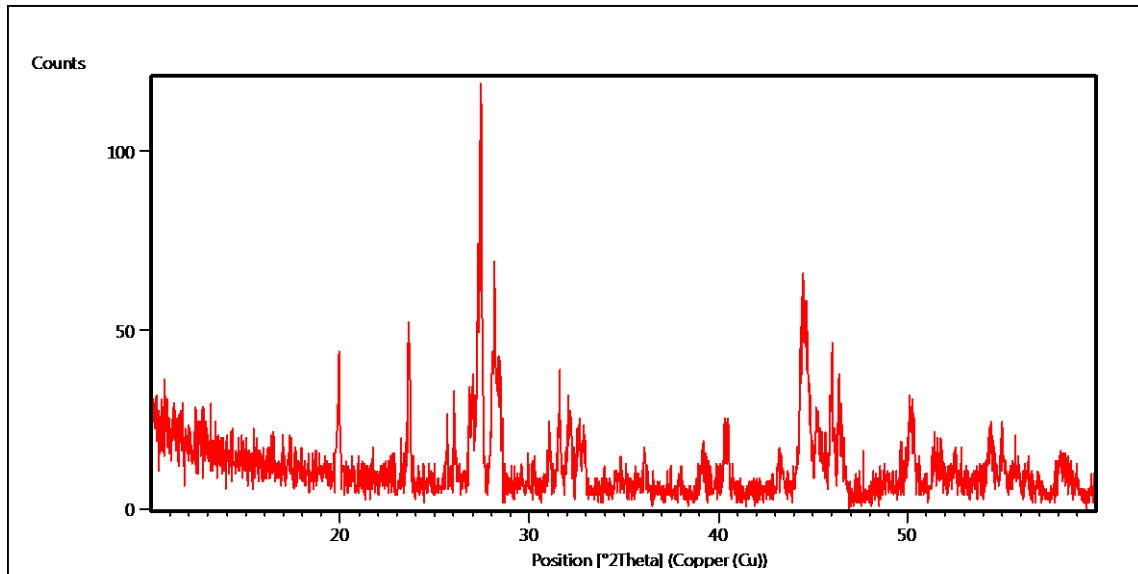


Figure II-26 – Digramme de poudre pour la poudre (14).

Dans ce cas on peut pas faire le spectre IR pour un mélange.

- **Pour la poudre (15)**

Après analyse, le diagramme de la figure II-27 montre que nous avons obtenu la phase ϵ - $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

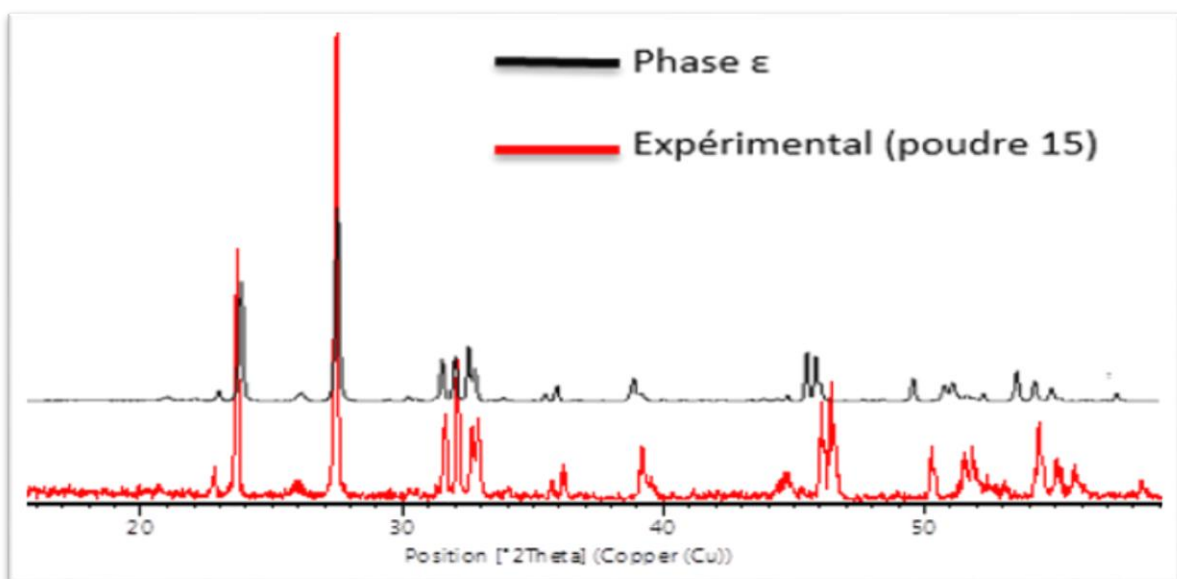


Figure II-27– Digramme de poudre pour la poudre (15).

II-5-2- Caractérisation par IR :

L'analyse infrarouge des différents composés a été effectuée sur un spectrophotomètre (JACA 400) dans un domaine spectral compris entre 500 et 1000 cm^{-1} , pour identifier les différents

le spectre IR figure II-28-1réalisé montre l'existence des différentes liaisons caractéristiques du composé (M-O, I-O et M-I) au ($\tilde{\nu}=541.057\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}=695.440\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}=773.461\text{cm}^{-1}$).

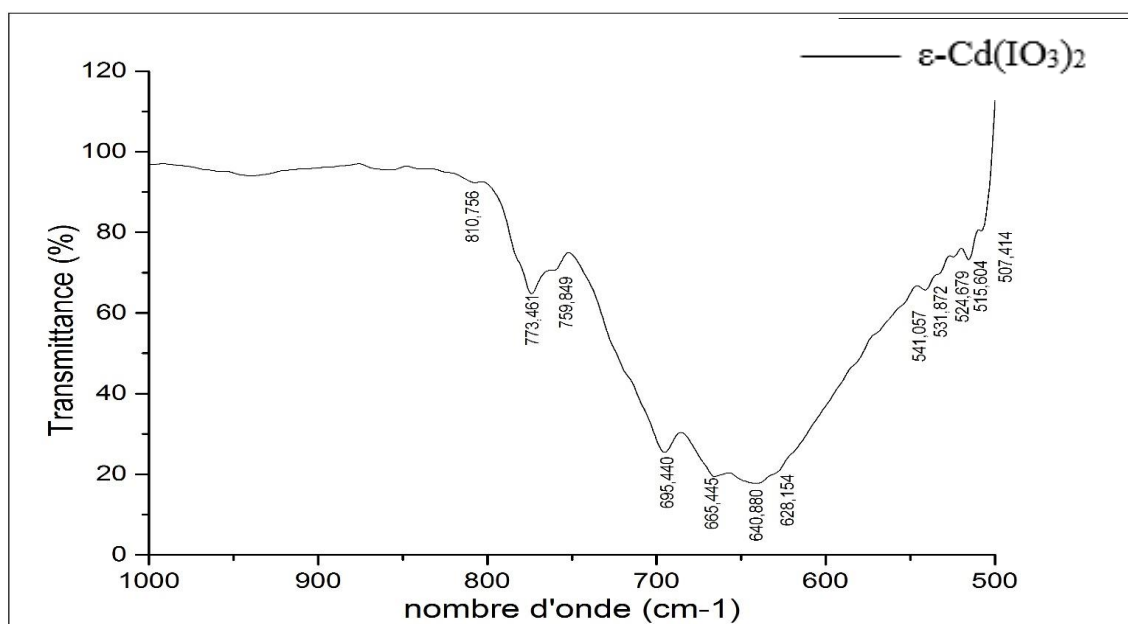


Figure II-28 spectre infra rouge de $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pure.

- Pour la poudre (16)

Après analyse, le diagramme de la figure II-29 montre que nous avons obtenu un mélange de deux phases $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ et $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$.

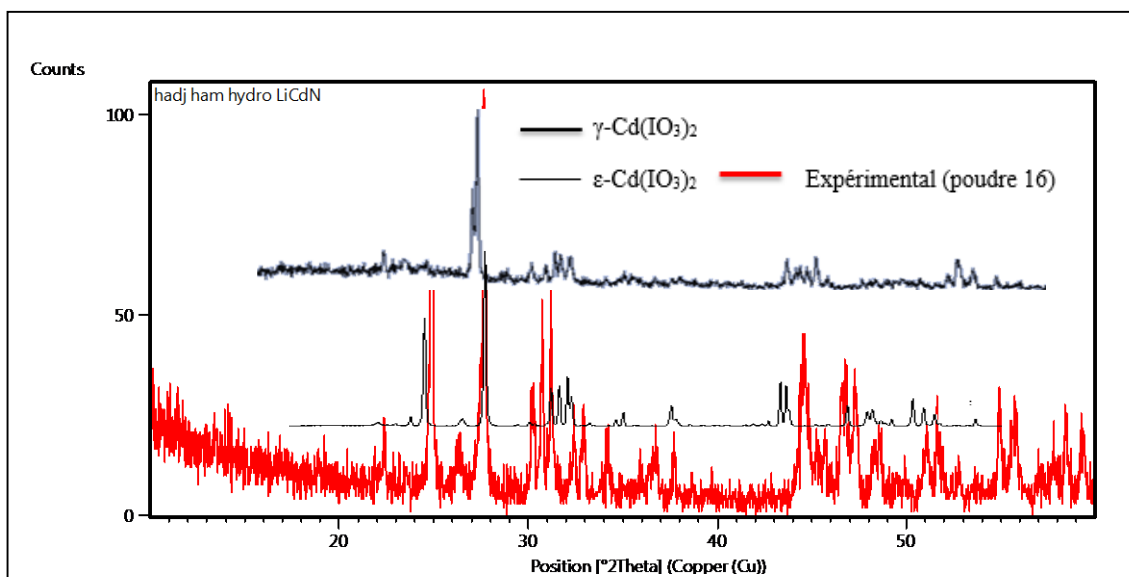


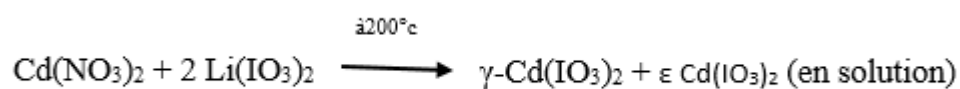
Figure II-29– Digramme de poudre pour la poudre (16).

Dans ce cas on peut pas faire le spectre IR pour un mélange.

II-6-Conclusion

la synthèse à basse pression (chimie douce) elle nous donne des polymorphismes ϵ -Cd(IO₃)₂ et γ -Cd(IO₃)₂ et son spectre IR est différent à cause de l'environnement de l'iode (même qu'il ont la même distance et même angle).

La synthèse haute pression (hydrothermal) donne toujours la phase ϵ -Cd(IO₃)₂ pure et son spectre IR est identiques sauf dans le cas de :



Référence bibliographie

[1] MAHFOUDI.R ; chimie moléculaire ; université amar telidji Laghouat ; mémoire de magistère 2011.

[2] T. Dupuis, Mikrochim ; Ata [Wien] ; 289 ;(1962).

[3] S L Garud, N K Mahajan and K B Sara Bull; Master. Sci ; Vol.32 ; No.2 ; 1 ; pp 187-192(2009).

[4] T. Dupuis, Mikrochim ; Ata [Wien] ; 905 ;(1965).

[5] P.G Iosr journal de physique appliqué ; N15PP(6-10).

III-1- Etude structural de ϵ -Cd(IO₃)₂ :

Les conditions de collecte sur poudre et d'affinement de la structure sont présentées dans le tableau(III-1). Les positions atomiques et les facteurs de déplacements anisotropies sont reportés respectivement dans le tableau(III-2), les longueurs des liaisons de liaisons sont regroupés dans le tableau (III-3) puis les Angles des liaison dans le tableau (III-4) [1] .

Tableau (III-1) :donnés cristallographique et affinement structural pour ϵ -Cd(IO₃)₂

Formule	ϵ -Cd (IO₃)₂ []	
Masse par formule (g.mol-1)	462,2	
Système cristallin	orthorhombique	
groupe d'espace	Pca2 ₁ (N° 29)	
a (Å)	17,581(2)	
b (Å)	5,495(2)	
c (Å)	6,646(2)	
α (°)	90	
β (°)	90	
γ (°)	90	
v (Å)	1078,52	

Tableau (III-2) : position des atomes de l'unité asymétrique de ϵ -Cd(IO₃)₂

ϵ -Cd (IO ₃) ₂			
Atome	x	y	Z
Cd1	0,55943	1,2240	0,3466
Cd2	0,61193	1,7293	0,6287
I1	0,39174	1,6832	0,3588
I2	0,47001	1,2168	0,6050
I3	0,69720	1,7304	0,3725
I4	0,77664	2,1999	0,6190
O1	0,3253	1,470	0,294
O2	0,388	1,557	0,510
O3	0,480	1,535	0,304
O4	0,4544	1,065	0,464
O5	0,5161	0,973	0,696
O6	0,5536	1,377	0,552
O7	0,6515	1,485	0,299
O8	0,6117	1,890	0,438
O9	0,7079	1,580	0,521
O10	0,6945	2,030	0,688
O11	0,8519	2,008	0,694
O12	0,7777	2,082	0,467

Tableau (III-3) : représentés de quelque liaisons.

Liaison	(Å)	Liaison	(Å)
Cd1-Cd2	3.429	I4-O7	2.341
Cd1-Cd2	3.475	I4-O10	1.780
Cd1-Cd2	3.352	I4-O11	1.764
Cd1-I2	2.328	I4-O12	1.200
Cd1-I2	2.952	O1-Cd2	1.904
Cd1-I4	3.258	O1-I1	1.709
Cd1-O3	2.225	O2-I1	1.223
Cd1-O4	2.186	O3-Cd1	2.225
Cd1-O5	1.984	O3-Cd2	2.466
Cd1-O6	1.431	O3-I1	1.790
Cd1-O7	2.186	O3-I2	2.093
Cd1-O8	2.123	O4-Cd1	2.186
Cd1-O11	2.207	O4-I2	1.284
Cd2-Cd1	3.475	O5-Cd1	1.984
Cd2-Cd1	3.429	O5-Cd2	2.198
Cd2-Cd1	3.352	O5-I2	1.678
Cd2-I1	2.735	O6-Cd1	1.431
Cd2-I3	2.269	O6-I1	2.256
Cd2-O1	1.904	O6-I2	1.579
Cd2-O3	2.466	O7-Cd1	2.186
Cd2-O5	2.198	O7-I3	1.644
Cd2-O8	1.600	O7-I4	2.341
Cd2-O9	2.008	O8-Cd1	2.123
I1-Cd2	2.735	O8-Cd2	1.600
I1-I2	3.009	O8-I3	1.779
I1-I4	2.738	O9-Cd2	2.008
I1-O1	1.709	O9-I3	1.301
I1-O2	1.223	O10-Cd2	2.234
I1-O3	1.790	O10-I4	1.780
I1-O6	2.256	O11-Cd1	2.207
I2 -Cd1	2.328	O11-I3	2.116
I2-Cd1	2.952	O11-I4	1.764
I2-I1	3.009	O12-I4	1.200
I2-O3	2.093	I3-O8	1.779
I2-O4	1.284	I3-O9	1.301
I2-O5	1.678	I3-O11	2.116
I2-O6	1.579	I4-Cd1	3.258
I3-Cd2	2.296	I4-I1	2.738
I3-I4	3.115	I4-I3	3.115
I3-O7	1.644		

III-2-Environnement du cadmium

Pour préciser la meilleure coordinance pour ce cation, le concept de "band valence sum" [2] a été utilisé. Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte de la différence de liaison ou alors connaissant sa valence. Il est possible de déterminer sa coordinance.

La valence V_M d'un cation M^{++} est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum V_{M-O}$$

$$V_M = \exp[(R_{M-O} - d_{M-O})/b]$$

Avec

R_{M-O} : valeur de la distance M-O (en Å) standard à partir des environnements cationiques présents dans la littérature.

d_{M-O} : longueur de la liaison M-O (en Å).

B : constants des calculs de valence sont prise en général égale à 0.37.

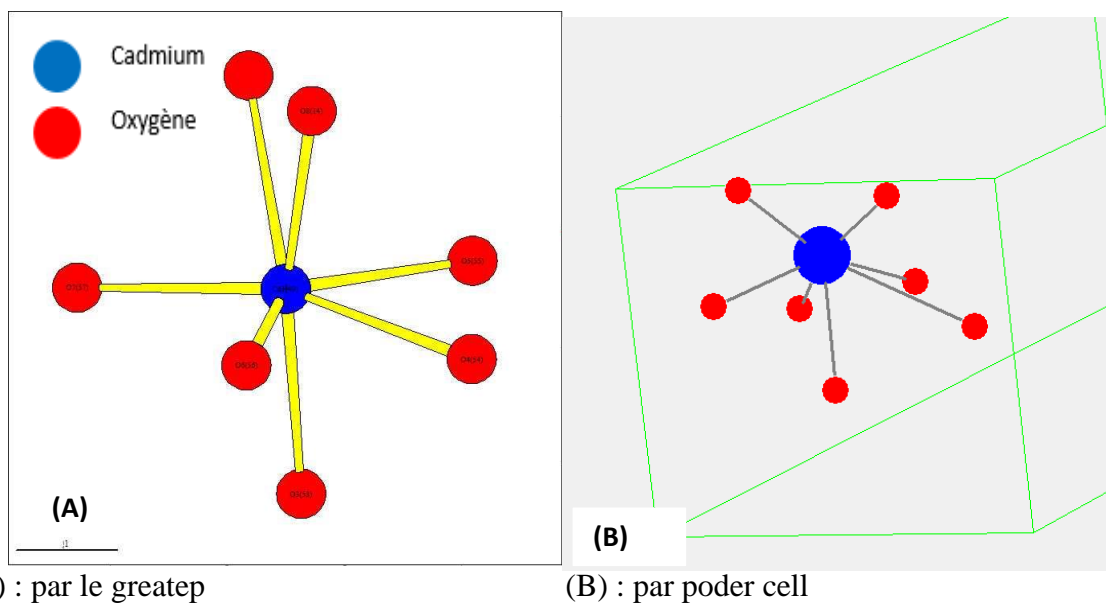
Les résultats de calculs des valences sont résumés dans le tableau VI-5

Tableau III-4 : calcul de la valence de cadmium dans la structure ϵ -Cd(IO₃)₂.

Cd1-O	$R_{Cd-O} = 1.904 \text{ \AA}$ Si CN=6 $V_{Cd} = 1.88$ Si CN=7 $V_{Cd} = 2.01$
-------	--

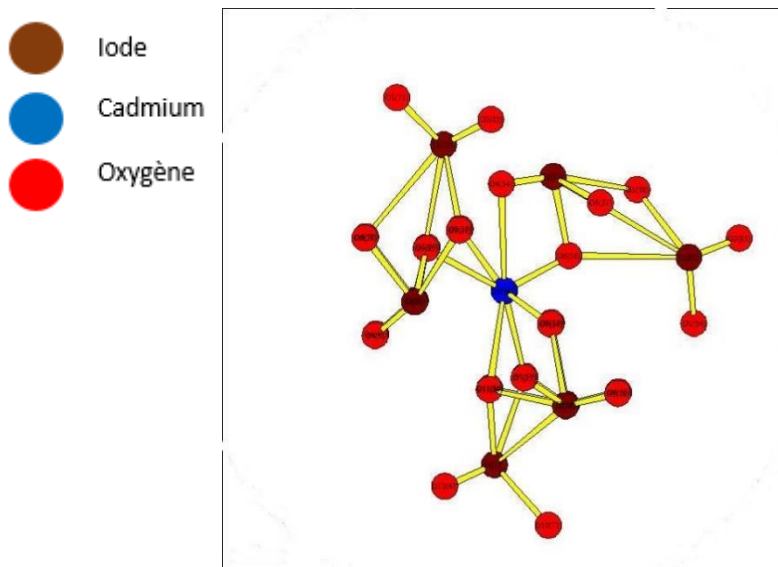
Selon les résultats obtenus, la valeur de valence de cation cadmium la plus proche de 2 est obtenue pour la coordination 7(2.01) car la valence pour CN = 6 (1.88) est considérablement lointaine de la valeur du cation cd^{2+} qui est égale à 2, ce qui est amplement pour CN=7.

L'atome de cadmium est entouré de sept atomes d'oxygène, deux dont la distance Cd1-O de 1.431(Å), 1.984(Å) et cinq comprise entre 2.123(Å) et 2.225(Å) dans ce composé les sept atomes d'oxygène forment un octaèdre capé, la liaison de capé étant la liaison de capé est moins longue Cd1-O(6) figure (III-1).



Figure(III-1) : Sphère de coordination de l'atome de cadmium dans $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$.

L'environnement de l'atome centrale cadmium a été entouré de six groupement iodates et le première fait des liaisons avec le Cd1 et ces six groupement iodates est bimonodenté.

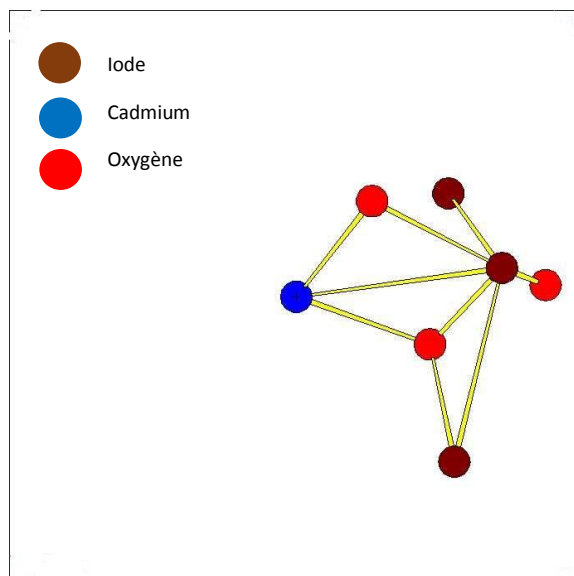


FigureIII-2 : environnement de l'atome central de cadmium avec les six anions iodates.

III-3-Environnement de l'iode

Les deux atomes d'iode I1 et I2 adoptent l'environnement habituel AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes de longueur de 2.735 et 2.738 Å pour I1 et de 2.479 et 2.802 Å et pour I2 et trois interactions faible de longueur allant de 3.047 et 3.738 Å (tableauIII-4)

Le groupement I(1)O₃ est lié à 1 atome de cadmium ; il est bidenté des deux et l'oxygène O4 n'est pas coordonné au cadmium figure III-3 .



figureIII-3 : environnement de l'iode I1 dans ϵ -Cd(IO₃)₂

III-4-Structure cristalline de ϵ -Cd(IO₃)₂

la structure cristalline de ϵ -Cd(IO₃)₂ résulte de l'assemblage de ces feuillets à travers les trois liaisons fortes du groupement I(4) O₃.

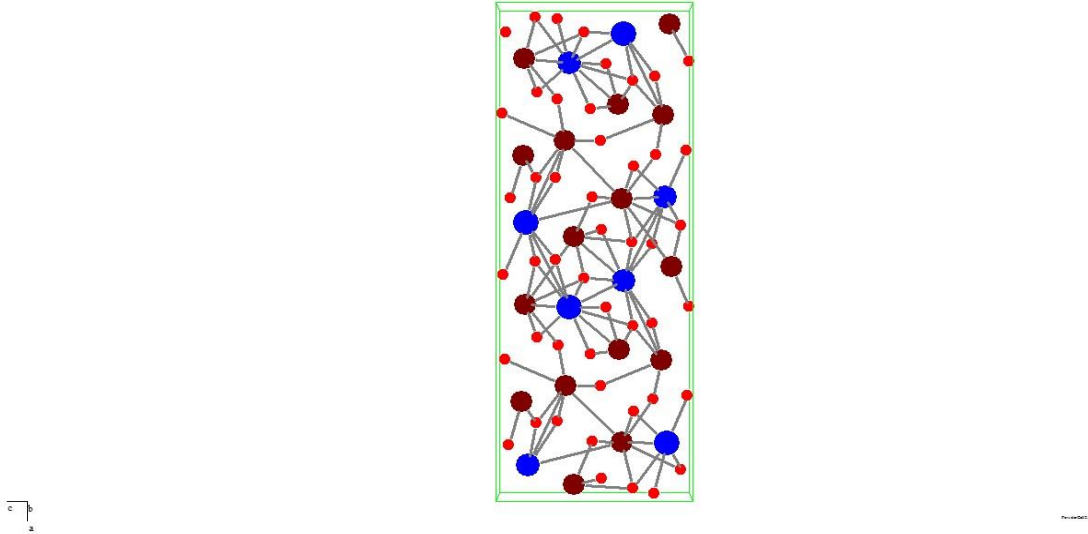


Figure III-4 : structure du ϵ -Cd(IO₃)₂ en projection sur le plant (010).

III-5- Référence bibliographie

[1] MAHFOUDI.R ; chimie moléculaire ; université amar telidji Laghouat ; mémoire de magistère 2011.

[2]N.E. Bresse, M. O'keeffe ;Acta Cryst.B47 :192(1991).

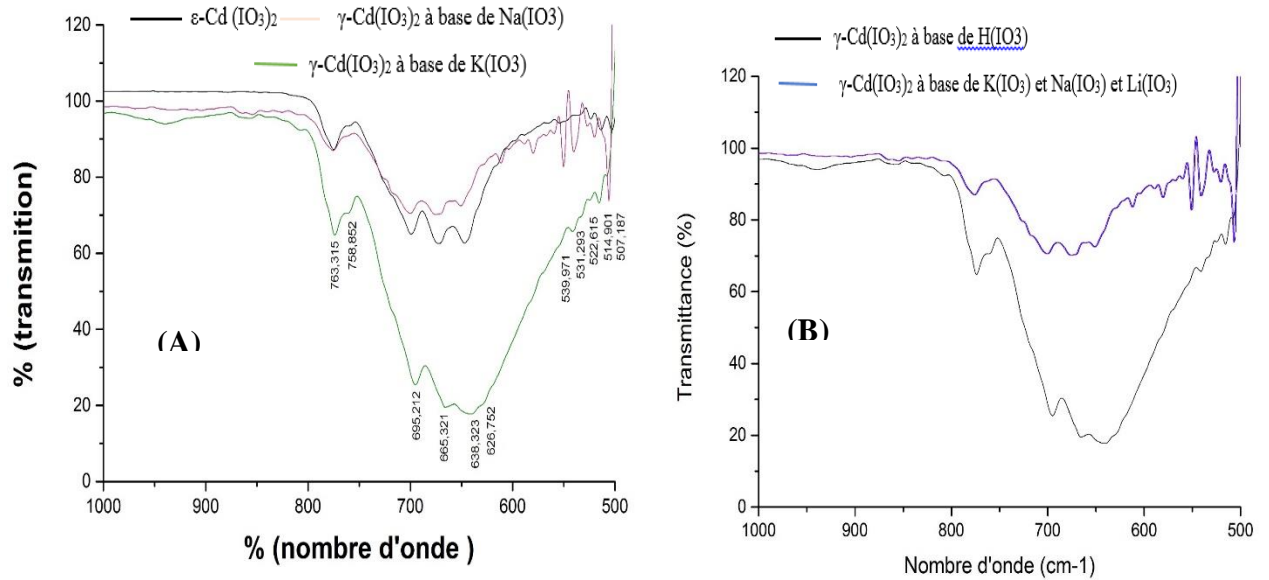
Le phénomène de polymorphisme a déjà été signalé dans la chimie des iodates mais la plupart du temps d'un polymorphisme en fonction de la température. Le polymorphisme est défini comme la possibilité qu'ont certaines molécules d'exister sous ou moins de deux structures cristallines distinctes. Les facteurs influençant la nature de polymorphe sont ; le facteur de temps et la concentration et la source de métal (CdCl_2 et CdNO_3) et seul de iodates (KIO_3 et NaIO_3 ET LiIO_3 et HIO_3) et la température qui jouent un également un rôle très important sur la maîtrise du polymorphisme.

Le travail de ce mémoire, porte essentiellement sur la recherche et la maîtrise de phases polymorphes observé dans la famille des iodates métallique. D'autre part faire une différence entre les différents polymorphes

Cette étude, portée sur le phénomène de polymorphisme par deux type de synthèse et faire une analyse par la méthode de FTIR pour différencier entre les polymorphes nous permis de tirer les conclusions suivants :

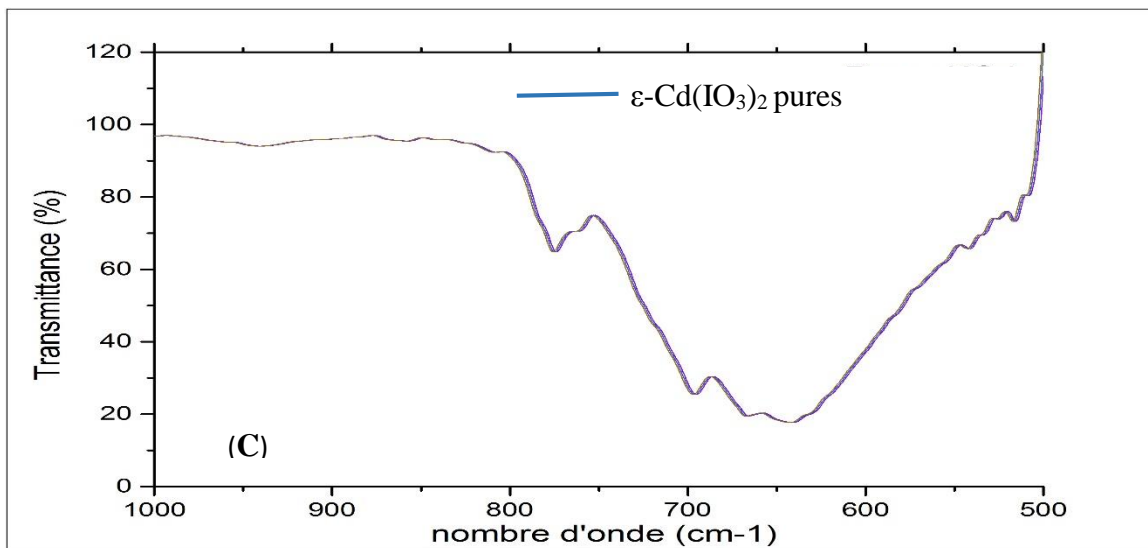
1. l'étude de système Cd-IO_3 en solution aqueuse d'eau distillée, a montré que l'iodate de cadmium anhydre présente un polymorphisme très étendu, deux phases ont été identifiées la phase $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ et la phase $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ l'analyse par FTIR sur la poudre $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ obtenue par différents modes de synthèse montre que les spectres sont différents, malgré qu'il s'agit de même produit et même structure.

Ce résultat nous laisse conclure que l'analyse FTIR ne peut pas être un outil pour différencier entre les différents polymorphes d'iodate de cadmium la figure IV-1. nous avons conclu aussi que, l'utilisation de la synthèse hydrothermale (l'autoclave) donne toujours la phase $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ à l'état pur sauf les sources de $\text{K}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Li}(\text{IO}_3)_2$.



(A) : chimie douce à basse de chlorure

(B) : chimie douce à basse de nitrate



(C) : hydrothermale à basse de chlorure et de nitrate.

Figure IV-1 : spectres IR de $\gamma\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ et $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ pures.

IV. Diffraction des rayons X

IV.1 Diffraction des rayons X sur poudre :

Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés de manière systématique, avec un diffractomètre Siemens D5000 en configuration $\theta/2\theta$ avec un détecteur à localisation. Le diffractomètre est équipé d'une anticathode soit en cuivre en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (mode transmission,) soit en cobalt en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ (mode réflexion,). Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle 2θ variant de 15 à 70° par pas de $0,016^\circ$ avec une accumulation de $0,5$ secondes par pas.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence ICDD.

Pour des meilleures résolutions, certains enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre haute résolution Bruker D8 en configuration $\theta/2\theta$, avec un détecteur ponctuel. La longueur d'onde utilisée est la $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les enregistrements ont été effectués toujours sur un domaine allant de 15 à 70 mais avec un pas de $0,01^\circ$ et une vitesse de 60 secondes par pas. Ces enregistrements vont servir pour la détermination des paramètres de mailles qui sont affinés à l'aide des logiciels CELREF [1] ou FULLPROF [2].

Avant tout enregistrement, les échantillons ont été soigneusement broyés dans un mortier dans le but d'avoir une homogénéisation dans les tailles des cristallites.



FigIV- 1: Diffractomètre Philips- X'Pert

IV-3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

IV-4.. Principe de la spectroscopie IR

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Dans le cas de molécules biologiques, elle permet de détecter des variations spectrales liées à différents constituants macromoléculaires comme les acides nucléiques, les lipides, les glucides ou encore les protéines présents dans le spécimen étudié, de façon qualitative et quantitative. Notons que seule une molécule ayant une variation de son moment dipolaire, peut être active en IR.

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure). Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il comprend 3 zones : le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}). Le spectre

infrarouge représente l'absorbance « A » en fonction de la longueur d'onde « λ » qui est traditionnellement exprimée sous la forme du nombre d'onde « ν ». $\nu = 10^4/\lambda$ en cm^{-1} Avec λ en μm .

Les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt et ont été utilisé dans plusieurs études. Cependant, le moyen IR reste le plus adapté et le plus utilisé pour l'étude de la composition moléculaire d'un échantillon.

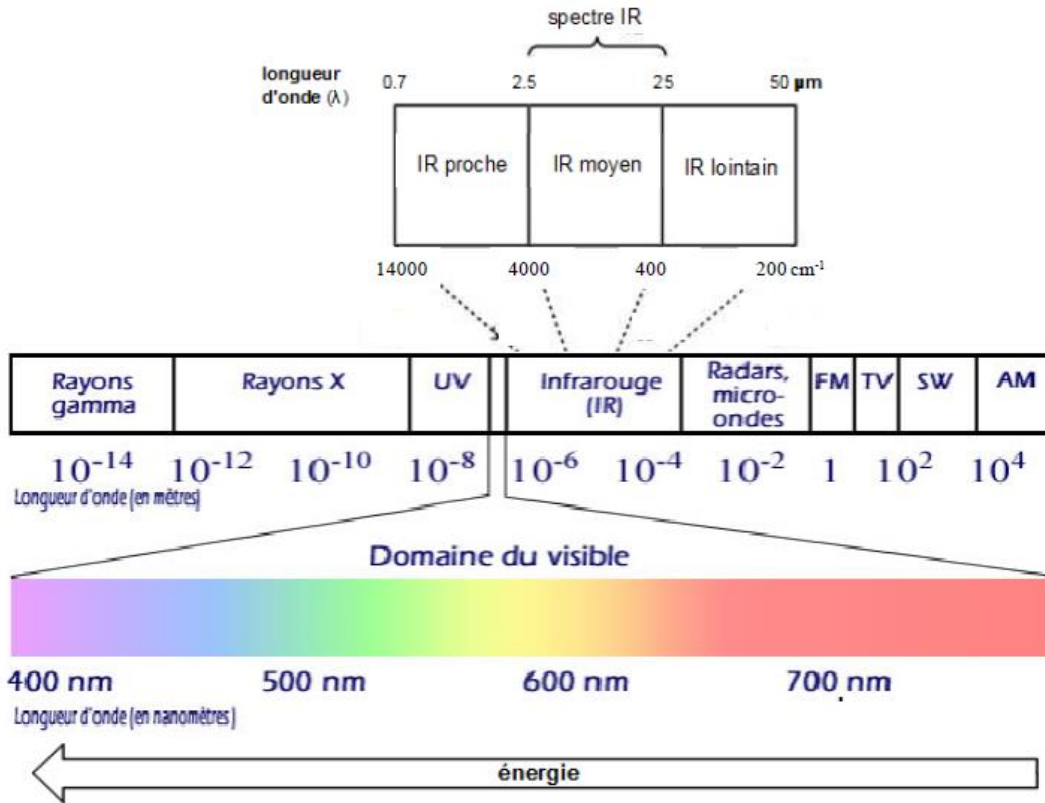


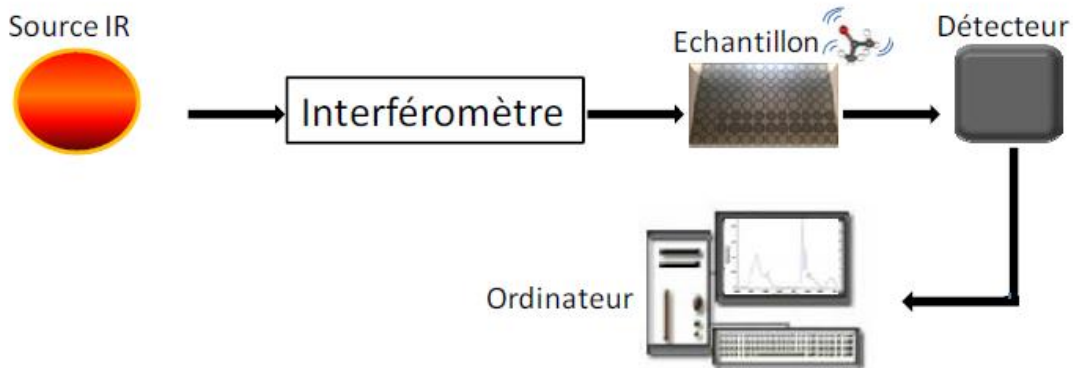
Figure IV-2: Le spectre électromagnétique.

IV-5. Spectromètre IRTF

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement 5 parties comme montré dans la Figure :

- Une source lumineuse polychromatique, type Globar®
- Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et générer les interférences
- Un compartiment échantillon
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles

réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



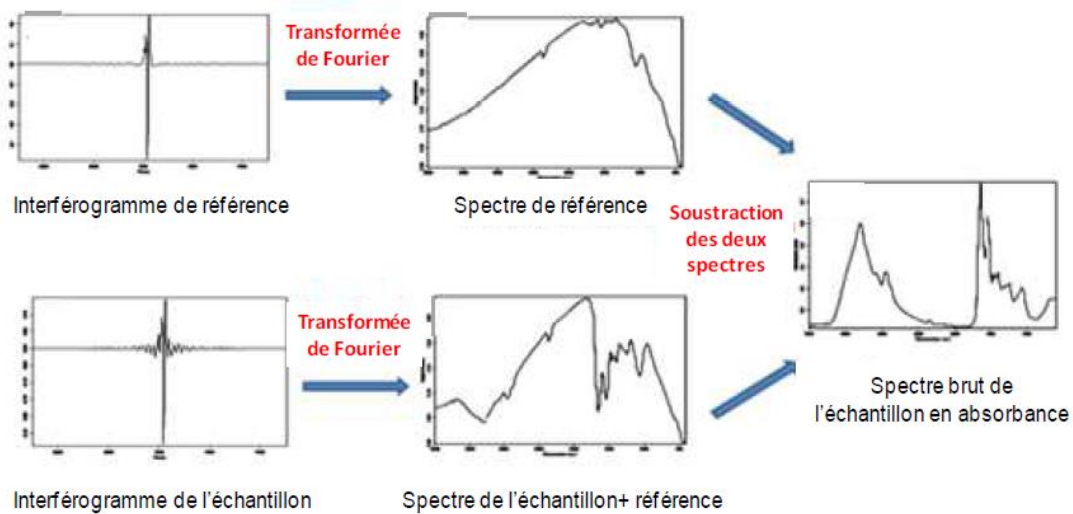
FigureIV-3 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

L'interféromètre est l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Il permet de mesurer toutes les fréquences simultanément. L'interféromètre le plus connu est l'interféromètre de Michelson qui se compose de deux plans perpendiculaires à l'axe optique (Figure 7). Ce dispositif est composé d'un miroir fixe et d'un miroir mobile qui peut se déplacer le long de l'axe optique.

Une source émet un faisceau de lumière infrarouge qui est divisée en deux parties grâce à une lame séparatrice comportant une face semi-réfléchissante. La moitié du faisceau est réfléchi et l'autre moitié est transmise. Chacun de ces deux faisceaux est ensuite réfléchi par les miroirs puis retombe sur la séparatrice où les deux faisceaux se recombinaient, mais les différences de chemin optique créent des interférences constructives et destructives formant l'interférogramme. Le faisceau recombinaient traverse l'échantillon qui absorbe à différentes longueurs d'onde, caractéristiques de son spectre et qui sont soustraites de l'interférogramme. Le faisceau est recueilli par un détecteur qui voit une variation de l'énergie en fonction du temps pour toutes les longueurs d'onde simultanément. Un faisceau laser (He:Ne) y est superposé et sert de référence pour le fonctionnement de l'appareil, c'est-à-dire pour la conversion analogique-numérique. L'interférogramme, qui représente l'intensité en fonction du temps (ou distance), est ensuite converti en un spectre infrarouge, représenté par l'intensité en fonction de la fréquence, par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF), d'où la dénomination « Infrarouge à transformée de Fourier ».

IV-6. Génération d'un spectre IRTF

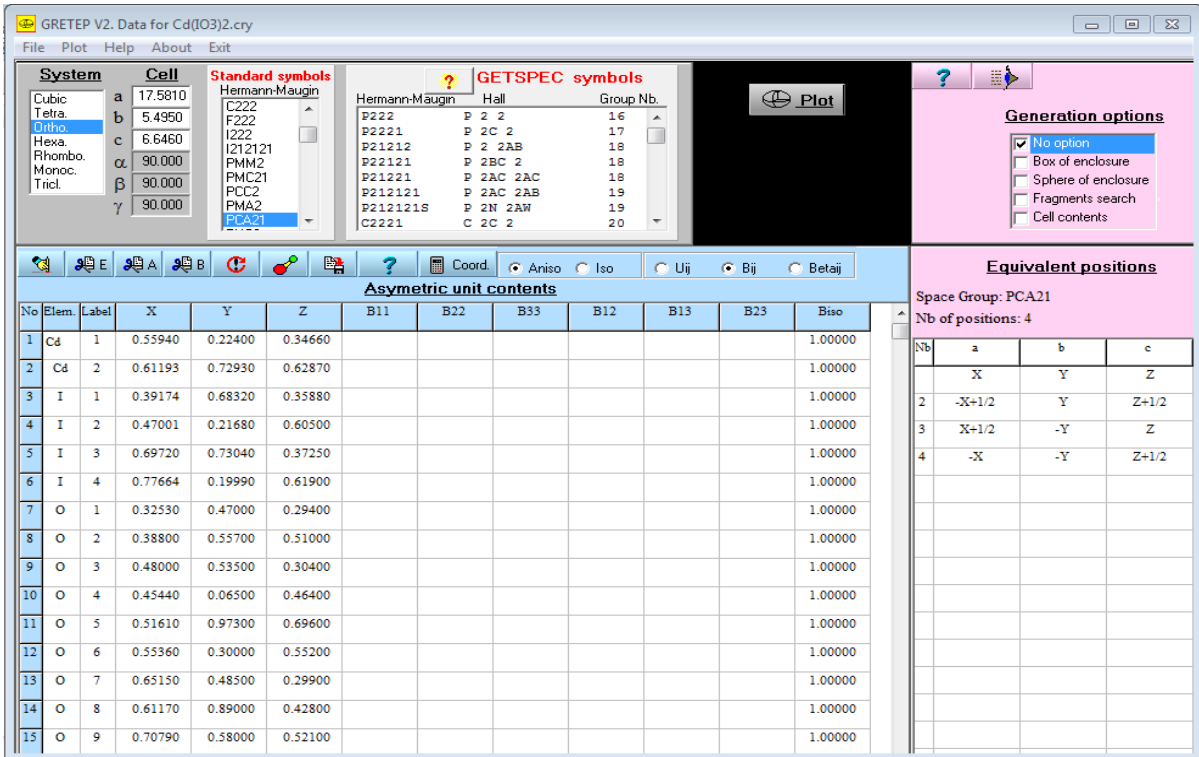
Un spectre infrarouge est obtenu selon les étapes illustrées dans la Figure 9 :



IV-7. Le programme Gretep

IV-8. Présentation générale GRETEP est un programme interactif de Windows qui permet la présentation de la structure cristallographique avec une représentation des atomes ellipsoïdes (facteurs de température anisotropique) ou des sphères isotropiques. Ce programme est écrit en langage Pascal et développé sous le système Deplhi3, cette version s'appelle beta. Le programme GRETEP plain d'avantage sur tous le mode d'utilisation consiste à étudier tout les caractéristiques cristallines :

- La possibilité de Modifier les longueurs des liens entre les éléments présentés.
- Générer les contenus dans un espace fermé ou dans une sphère.
- Chercher les fragments.
 - Générer les contenus complets des unités des cellules.



FigureIV-4: la page de travail de logiciel (gretep) .

IV-9. Protocole de synthèse :

Les synthèses des différents iodates obtenus ont été réalisées soit en solution aqueuse à basse température et basse pression ou soit en synthèse hydrothermale à Haute température et haute pression (fig.10). Les phases ainsi obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée puis séchées.



FigureIV-5 : bombe hydrothermal.



Figure IV-6 : étuve

IV-10. Référence bibliographie

[1] J. Laugier, B.Bochu ; *CELREF V3*, Cell Parameters Refinement Program from powder diffraction diagram ; LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble- France (2003).

[2] J. Rodriguez-Carvajal ; *FullProf Programm*; Laboratoire Leon Brillouin ; 3.5d Version ;October 1998.

[1] M.Yousfi aissa mémoire de magistère ÉTUDE PAR TRAITEMENT THERMIQUE DU POLYMORPHISME DE CERTAINS IODATES MÉTALLIQUES ; Physico-Chimie des Matériaux, université amar tidji Laghouat.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire porte essentiellement sur l'étude du phénomène de polymorphisme observé dans les iodates de cadmium. L'étude de système Cd-IO₃ avec différents source de métal et d'iodates, en solution aqueuse et avec deux mode synthèses (la chimie douce et l'hydrothermale), à montre que l'iodates de cadmium anhydre Cd(IO₃)₂ présente du polymorphisme, ou deux phase ont été identifiées (ϵ -Cd(IO₃)₂ et γ -Cd(IO₃)₂) l'apparition de ces variété est dépend étroitement des condition de synthèse, et après l'analyse par FTIR sur la poudre γ -Cd(IO₃)₂ obtenue par différente mode de synthèse montre que les spectres est différents, malgré qu'il s'agit de même produit et même structure.

Mots clés : iodates métallique/ polymorphisme/ Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)/ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)/ structure.

ملخص /

العمل المقدم في هذه المدكرة لقد قمنا بدراسة ظاهرة التماكب عند عائلة الأيودات الكاديوم، دراسة النظام (الايودات-كاديوم) وذلك باستعمال مصادر مختلفة للمعدن و كذا لليودات، في وسط مائي باستعمال طريقتين للتحضير (الكيمياء العذبة، الكيمياء عالية الضغط) و استنتجنا ان الأيودات الكاديوم الامانية لها متماكين ϵ و γ ظهور هذه النوعيتين مرتبط بالشروط التجريبية التحليل بواسطة الاشعة تحت الحمراء المتحصل باستعمال طريقتين للتحضير اكدت بان البيانات مختلفة مع انها نفس النواتج و البنية. الكلمات المفتاحية/ الاشعة تحت الحمراء، التماكبات، الأيودات معدنية.

Abstract;

The work presented in this thesis focuses on the study of polymorphism phenomenon observed in cadmium iodate. The study of Cd-IO₃ system with different metal source and iodates in aqueous solution and with two syntheses mode (soft chemistry and hydrothermal), to show that the anhydrous cadmium Cd iodate (IO₃)₂ this polymorphism, or two phase have been identified (ϵ -Cd (IO₃)₂ and γ -CD (IO₃)₂) the occurrence of such variety is highly dependent on the synthesis conditions, and according to analysis by FTIR on γ -CD powder (IO₃)₂ obtained by different method of synthesis shows that the spectra are different, although it is the same product and the same structure.

Keywords: metal iodate / polymorphism / X-ray diffraction powder (XRD) / Infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR) / structure.