

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MED KHIDER DE BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : chimie

Option : chimie du solide

Présenté par : BENDAIKHA Mohamed

SUJET

Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition:

Les analogues de bleu de Prusse

Soutenu devant le jury d'examen composé de :

| | | |
|----------------|--|------------|
| Mr. A.MEGHEZZI | Professeur ; Université Mohamed Khider de Biskra | Président |
| Mr. H. AKKARI | M. C. A ; Université 20 août-1955 de Skikda | Rapporteur |
| Mr. M.OMARI | Professeur ; Université Mohamed Khider de Biskra | Examineur |
| Mr. M. BOUDRAA | M. C. A ; Université Mentouri de Constantine | Examineur |
| Mr. S.BENFARHI | Professeur ; Université el- hadj lakhdar de Batna | Examineur |

Liste des abréviations et symboles

BP : bleu de Prusse

ABP : analogue de bleu de Prusse

$K_3 [Fe (CN)_6]$: hexacyanoferrate (III) de potassium

$Mn (NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: nitrate de manganèse (II) tétra hydraté

$Cd (NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: nitrate de cadmium (II) tétra hydraté

$Ni (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: nitrate de nickel (II) hexahydraté

$Co (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: nitrate de cobalt(II) hexahydraté

$Cu (SO_4)_2 \cdot 5H_2O$: sulfate de cuivre (II) pentahydraté

IR-TF : infrarouge à transformée de Fourier

DRX : diffraction des rayons X

MEB : microscope électronique à balayage

g : gramme

min : minute

KHZ : kilohertz

°C : degrés Celsius

ml : Millilitre

M : mole par litre

KBR : bromure de potassium

Å : angström

CFC : cubique à face centrée

µm : micromètre

Liste des figures et tableaux

Figure I.1 : Structure schématique de bleu de Prusse.

Figure I.2 : analogue de formule $A^{III} [B^{III}(CN)_6]$, A_1B_1 .

Figure I.3 : analogue de formule $A^{II} [B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot x H_2O$, $A_1B_{2/3}$.

Figure I.4 : analogue de formule $C A^{II} [B^{III}(CN)_6]$, $C_1A_1B_1$.

Figure I.5 : schéma explicatif de l'implosion cavitationnelle.

Tableau II.1 : Concentrations et rapports molaires des réactifs utilisés pour la synthèse des échantillons avec $K_3 Fe(CN)_6$.

Tableau II.2 : masses obtenues des précipités, leurs couleurs et le PH des solutions métalliques.

Figure II. 3 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Figure II. 4 : Interférogramme en sortie du détecteur.

Figure II. 5 : Principe de la loi de Bragg.

Figure II. 6 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Figure II. 7 : l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Figure II. 8 : Schéma d'un MEB.

Figure III.1 : Spectre infrarouge du complexe $Co_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

Figure III.2 : Spectre infrarouge du complexe $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

Figure III.3 : Spectre infrarouge du complexe $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

Figure III.4 : Spectre infrarouge du complexe $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

Figure III.5 : Spectre infrarouge du complexe $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

Figure III.6 : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de manganèse.

Figure III.7 : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de cadmium.

Figure III.8 : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de cuivre.

Figure III.9: Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de cobalt.

Figure III.10 : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de nickel.

Tableau III.11 : Paramètres cristallographiques des phases identifiées $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Tableau III.12: Résultats de l'indexation des phases de ferricyanure de manganèse et de cadmium.

Figure III.13: Indexation des diagrammes des ferricyanures de manganèse et de cadmium.

Figure III.14: Image par (MEB) du complexe $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Figure III.15: Image par (MEB) du complexe $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Figure III.16: Image par (MEB) du complexe $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Figure III.17: Image par (MEB) du complexe $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Figure III.18: Image par (MEB) du complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'université de BATNA au laboratoire de recherche de chimie et chimie de l'environnement (LCCE).

Mes remerciements, avant tous, à DIEU tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur H. AKKARI, maître de conférences à l'Université 20 août 1955 de Skikda, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagné tout au long de mon travail de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces deux ans passés sous sa responsabilité. Ses compétences, sa rigueur scientifique et sa disponibilité n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur T. BENDAIKHA Professeur à l'Université Hadj Lakhdar de BATNA, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

Je suis très honoré que Monsieur A.MEGHEZZI, Professeur à l'université de BISKRA ait accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.

J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur M.OMARI Professeur à l'université de BISKRA et Monsieur M. BOUDRAA maître de conférence à l'université de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur S.BENFARHI Professeur à l'université de BATNA pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce travail, et Monsieur L.MAKHLOUFI professeur à l'université de BEJAIA, Melle. KOULMI Chargée de Cours à l'université de BATNA, et Melle. A.AGEGUENA, pour leurs aides et soutiens.

Enfin je remercie toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire et à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire de Magister.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

« Jamais je n'oublierai vos sacrifices pour moi, vous étiez toujours avec moi par vos encouragements et vos conseils. Que vous trouviez dans ce travail une expression de mon grand amour envers vous et de ma grande reconnaissance. Que dieu tout puissant vous protège et vous offre la santé et une longue vie ».

Ma chère femme

« Tu étais à mes cotés. Que dieu te garde, te protège et t'offre une vie pleine de bonheur et de succès ».

A la lumière de ma vie, ma fille DHEHBLIA MAISSA

*Mon cher oncle ABDELHAMID et mes frères :
NOREDDINE, YOUNES, BILEL.*

Mes amis : ILYES, YOUSRI, ABDOU, Tarek

Et à tous ceux qui croient à l'importance de la chimie du solide.

A tous je dédie ce modeste travail.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| <u>Chapitre I Etude Bibliographique.....</u> | <u>3</u> |
| 1. Chimie du bleu de Prusse et ses analogues..... | 3 |
| 1.1. Notions sur le bleu de Prusse | 3 |
| 1.2. Analogues de formule $A_k [B(CN)_6]_l \cdot z H_2O$ | 6 |
| 1.3. Analogues de formule $C A_k [B(CN)_6]_l \cdot x H_2O$ | 6 |
| 1.4. Bref aperçu sur certains types d'analogues de (BP) synthétisés..... | 10 |
| 2. Aperçu sur les différentes voies de synthèses: | 12 |
| 2.1. Synthèse par précipitation (synthèse classique)..... | 12 |
| 2.2. Synthèse électrochimique | 12 |
| 2.3. Synthèse par voie sono chimique..... | 12 |
| <u>Chapitre II Partie expérimentale</u> | <u>14</u> |
| 1. Produits utilisés..... | 14 |
| 2. Préparation de solutions réactives | 14 |
| 2.1. Préparation de solutions de complexes $K_3 Fe(CN)_6$: | 14 |
| 2.2. Préparation de solutions des sels de métaux de transition : | 14 |
| 3. Synthèse de complexes par voie sono chimique..... | 15 |
| 3.1. Dispositif D'ultrasons | 15 |
| 4. Méthodes d'analyses et de caractérisations | 15 |
| 4.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)..... | 15 |
| 4.2. La diffraction X sur poudre : | 19 |
| 4.3. Microscopie électronique a balayage (MEB)..... | 26 |
| Principaux organes | 28 |
| <u>Chapitre III Résultats et discussions</u> | <u>30</u> |
| 1. Caractérisation des complexes ferricyanures par spectroscopie IR..... | 30 |
| 1.1. Caractérisation des complexes $Co_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ et $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$.. | 31 |
| 1.2. Caractérisation des complexes $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ et $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$: | 33 |
| 2. Analyse par la (DRX) | 36 |
| 2.1. Indexation des diagrammes de diffraction | 39 |
| 3. Analyse par le (MEB)..... | 41 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| CONCLUSION GENERALE | 46 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 47 |
| ANNEXES..... | 57 |

INTRODUCTION GENERALE

La sensibilité des complexes *cyanométallates* a été reconnue au milieu du dernier siècle, et leurs histoire a débuté par la découverte accidentelle du complexe connu comme « *Bleu de Prusse* » par l'artiste allemand Diesbach, et ce domaine a fait l'objet d'intenses études [1,2], essentiellement la famille d'hexacyanométallates ou « *Les analogues de bleu de Prusse* » a reçu relativement une grande attention au cours des dernières années [3,4], et plusieurs groupes ont montré son attractivité pour des applications de nouveaux matériaux optiques et magnétique [5-8].

Ces composés de coordination ont été largement étudié pour leurs propriétés en électrochimie, électrochromisme, Électrocatalyse, la conductivité électronique, le stockage d'hydrogène [9,10], et intensivement leurs propriétés magnétiques (haute température de curie), photomagnétiques, et thermomagnétiques [11-13].

Les *analogues de bleu de Prusse* sont connus pour certains éléments de transition comme des précurseurs ou bloc de construction moléculaire ($[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$...etc.) [14], Le précurseur de départ reste inchangée dans le solide a trois dimensions [15], le traitement d'anions hexacyanométallates $[\text{B}(\text{CN})_6]^{-k}$ avec un métal de transition A^{1+} (A et B peuvent être des ions de métaux de transition d'oxydation différente) nous donne une variété de composés et de structures, de formule générale $\text{A}_n[\text{M}(\text{CN})_6]_p \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et Plusieurs Stœchiométries peuvent être obtenus avec le même métal de transition, selon la méthode de préparation [16,17], et aussi la possibilité d'obtention d'autres composés de formule

$\text{C}_x \text{A}_n[\text{M}(\text{CN})_6]_p \cdot x\text{H}_2\text{O}$ par l'insertion des cations alcalin C^+ dans les sites tétraédriques, la quantité de cation alcalin et son type influent sur la stœchiométrie et les propriétés des composés [15].

L'objectif de cette étude est la synthèse par voie sono chimique de nouveaux analogues de bleu de Prusse, en utilisant le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-3}$ comme bloc de construction, avec les cinq métaux de transition (Co, Ni, Cd, Mn, Cu), puis l'étude des phases cristallines principalement par la diffraction des rayons X. ainsi la technique FTIR a été utilisée pour identifier le type de liaison fer cyanure, ou de distinguer les types de cette liaison pour les

complexes bistables qui possèdent un transfert d'électron entre le fer et le métal de transition.

Ce mémoire sera présenté en trois chapitres :

- le premier chapitre est consacré aux notions sur le bleu de Prusse et ses analogues, ainsi un aperçu sur les différentes voies de leurs synthèses.
- Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales qui comportent la synthèse des complexes ferricyanures de métaux de transition (Co, Cd, Cu, Mn, Ni) par voie sono chimique, et les méthodes d'analyses et de caractérisations.
- Le troisième chapitre rapporte sur la présentation et la discussion des résultats obtenus aux cours de l'étude des complexes ferricyanures de métaux de transition (Co, Cd, Cu, Mn, Ni) par la technique spectroscopique (FTIR), la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

En fin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus.

1. Chimie du bleu de Prusse et ses analogues

1.1. Notions sur le bleu de Prusse

1.1.1. Caractéristiques

Le (BP), ou fer (III) hexacyanoferrate (II), est un composé à valence mixte de classe II selon la classification de *Robin et Day* [18-21]. Il s'agit du premier composé de coordination synthétisé depuis sa découverte accidentelle en 1704 par l'artiste allemand *Diesbach* [22,23], et il possède une propriété de couleur bleue intense qui est complètement absente dans ces deux constituants complexes mononucléaires $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, et grâce à cette propriété il a été utilisé dans l'industrie des peintures, encres pour imprimantes, teintures pour le linge, et autres utilisations reliées à cette couleur [23]. Toutefois, l'importance de bleu de Prusse ne réside pas seulement dans sa couleur, mais aussi dans sa propriété magnétique [24].

1.1.2. Préparation :

Le bleu de Prusse, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x=14-16$) [25,26], est aisément préparé en mélangeant dans l'eau du chlorure de Fe(III) avec l'hexacyanoferrate (II) de potassium, on obtient un précipité bleu qui se forme immédiatement.

L'addition de l'ion fer (II) à une solution aqueuse de ferricyanure, nous donne un précipité bleu insoluble nommé «*bleu de Turnbull*», on croyait que celui-ci est un produit différent de «*bleu de Prusse*», mais Différentes mesures physiques ont montré que ce sont identiques [27-29].

1.1.3. Structure :

A cause des difficultés de cristallisation, ce n'est qu'en 1960 que le groupe de *Brown* a révélé la structure cristalline du bleu de Prusse [30], et au cours de cette année des études de spectroscopie Mössbauer ont montré que le bleu de Prusse est formé de ferrocyanure et de Fe(III), c'est-à-dire que le carbone du ligand cyanure est lié au Fe(II) tandis que l'azote est lié au Fe(III) [31], et dans les années 70 *Buser et al.* [32,33] ont déterminé sa composition chimique exacte, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, et sa structure cristallographique, cubique à faces centrées (CFC), de groupe d'espace ($\text{Fm}\bar{3}\text{M}$), et de paramètre de maille 10,2 Å. Les atomes de fer (ferreux et ferriques) alternent dans la structure et sont connectés entre eux au travers des groupes cyanures. (Voir Fig1.), ainsi la position des molécules d'eau a été étudiée par diffraction de neutrons sur le bleu de Prusse en poudre [34]. *Bhattacharya et Al.* ont

étudié par analyse thermique différentielle et résonance magnétique nucléaire les types de molécules d'eau liées au Bleu de Prusse. Ils ont conclu à l'existence de trois types d'eau [35,36], dans le réseau cristallin qui diffèrent par la force des liaisons impliquées :

- type zéolithique : ils occupent les trous interstitiels de la structure et elles n'interagissent que très faiblement avec les atomes du réseau.
- type réseau : les molécules liées au réseau cristallin par liaisons hydrogène ou par liaisons ioniques avec le métal.
- type coordonné : les molécules d'eau liées aux métaux par liaisons partiellement covalentes.

Ces deux derniers types font intervenir des liaisons plus fortes.

Il existe deux types variées de bleu de Prusse comme l'a révélé la technique de diffraction sur poudre [37], La formulation, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-15 \text{H}_2\text{O}$ est également appelée « *forme insoluble* », et la présence des ions de potassium dans les sites interstitiels nous donne la « *forme soluble* », qui correspondrait à $\text{K Fe} [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [38]. On note ici que ces deux formes dépendent de leurs méthodes et conditions de préparation, et la distinction "*soluble*" dans ce cas ne fait pas référence à une véritable notion de solubilité mais c'est la facilité de dispersion sous forme de petites particules colloïdales qui donne une suspension bleue semblable à une vraie solution [23,38].

1.1.4. Application de (BP) et ses analogues :

Bien que synthétisé pour la première fois il y a trois siècles, le bleu de Prusse et ses analogues continus à être le sujet de nombreuses recherches concernant principalement de nouvelles méthodes de synthèse, et la combinaison des différents ions métalliques a conduit à des nouveaux matériaux, spécialement les matériaux qui possèdent une aimantation spontanée haute (T_c). Les groupes de Verdaguer [39] et de Girolami [40] ont obtenu une série d'analogues de Bleu de Prusse chromium-vanadium, $\text{C}_p[\text{Cr}(\text{CN})_6]_p \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec des températures de Curie qui varient entre 295 et 330 K (le magnétisme a une température proche de l'ambiante). Une autre série de type,

$\text{A}^{\text{II}}_{1.5} [\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$), ont attiré l'attention en raison de leurs valeurs à haute T_c . En particulier, Verdaguer et al ont rapporté que $\text{V}^{\text{II}} [\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ représente une T_c de 315 K [41].

D'un autre côté, Hashimoto *et Al* ont synthétisé le premier analogue de BP présentant des propriétés photomagnétiques, le $K_{0,2} Co_{1,4} [Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ [42].

Aussi Hashimoto *et al* ont synthétisé un analogue Co-Fe de formule générale :

$Na_x Co [Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ qui montre une bi stabilité thermique entre la phase à haute température (HT) $Co^{II}(S = 3/2) - Fe^{II}(S = 1/2)$ et la phase à basse température (BT) $Co^{III}(S = 0) - Fe^{III}(S = 0)$. Leur étude montre que la transition thermique est due au transfert d'un électron d'un métal à l'autre. Depuis, le nombre d'analogues de BP synthétisés possédant une propriété thermomagnétique a augmenté considérablement [43].

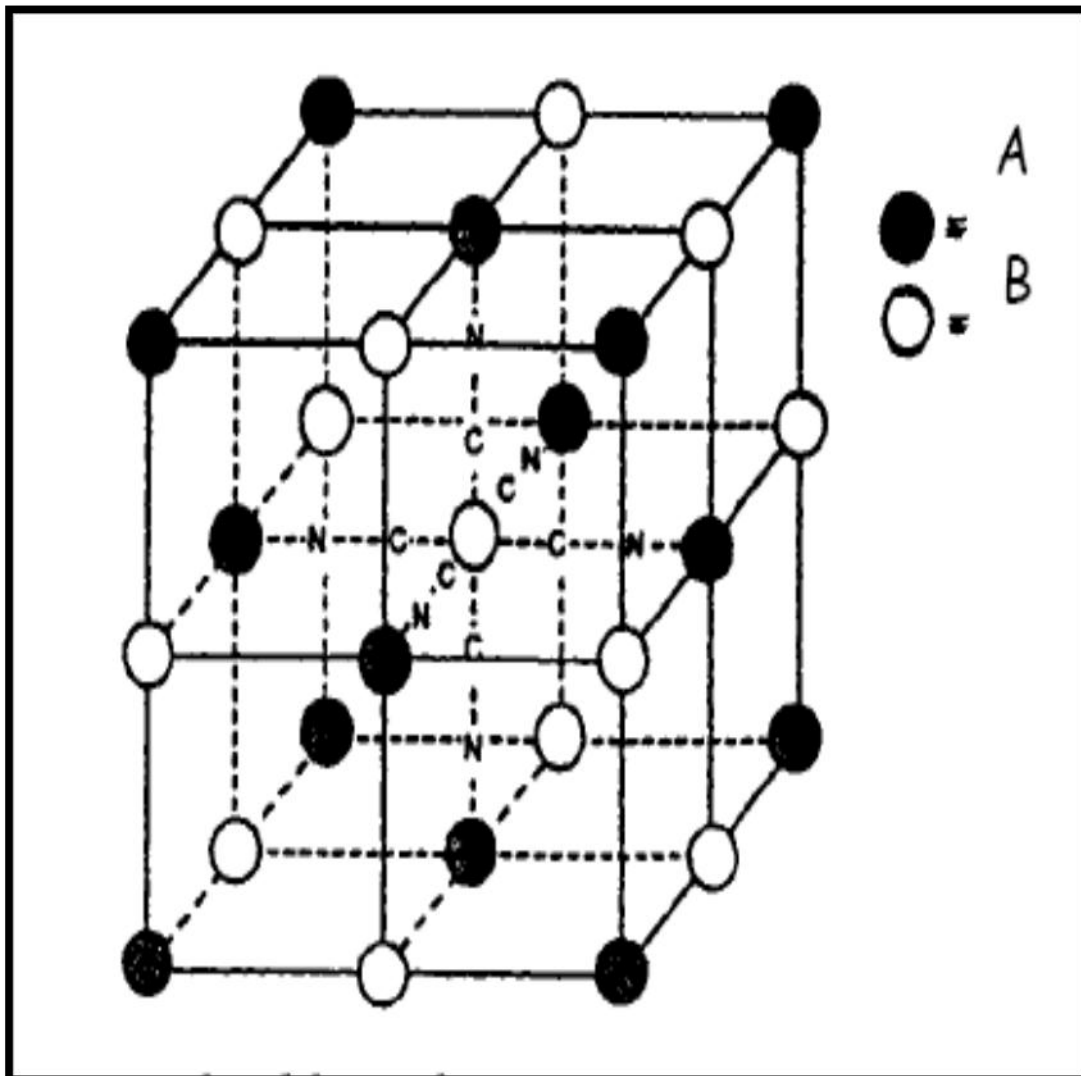


Figure I.1 : Structure schématique de bleu de Prusse (A= Fe^{III} , B= Fe^{II}).

1.2. Analogues de formule $A_k [B(CN)_6]_l \cdot z H_2O$

Pour un composé de formule générale $A_k [B(CN)_6]_l \cdot z H_2O$ ($k > 1$), les atomes A occupent les huit sommets du cube et les centres des six faces tandis que les atomes B sont positionnés au milieu des douze arêtes ainsi qu'au centre du cube, ces derniers présentant habituellement un taux d'occupation inférieur à un. La valeur de ce taux (p) ainsi que le nombre d'unités par maille (Z) dépendent du rapport stœchiométrique k/l .

Dans ce type d'analogues existe différents types de phases : des phases stœchiométriques ou non stœchiométriques.

- $k = 1$ (*phase stœchiométrique*): la structure des bleus de Prusse est un réseau cubique à face centrées de $B(CN)_6$ où B est un centre métallique. Tous les sites octaédriques du réseau sont occupés par un deuxième centre métallique A. L'enchaînement A-NC-B-CN-A se répète dans les trois directions de l'espace (**Figure I.2**).
- $k > 1$ (*phase non stœchiométrique*): le défaut des groupes $[B^{III}(CN)_6]$ provoque une rupture locale du réseau tridimensionnel. Au voisinage des sites vacants en entités $[B^{III}(CN)_6]$, les ions A^{y+} complètent leur sphère de coordination par une molécule d'eau pour conduire au système $A_k [B(CN)_6]_l \cdot z H_2O$. Ainsi, la sphère de coordination des atomes A comporte à la fois des atomes d'azote provenant des ligands cyanure et des atomes d'oxygène apportés par des molécules d'eau, $A(NC)_{6-x}(H_2O)_x$ ($x > 1$).

Remarque :

Dans la première série de métaux de transition, la stœchiométrie k/l la plus fréquemment rencontrée est $3/2$, ($A_3 [B(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$). (**Figure I.3**). Les sites vacants sont repartis statistiquement et par conséquent, la coordination moyenne d'un atome A est $A(NC)_4(OH_2)_2$. En moyenne, deux molécules d'eau sont coordonnées à un atome M, soit six molécules par unité.

1.3. Analogues de formule $C A_k [B(CN)_6]_l \cdot x H_2O$

Les analogues du BP peuvent aussi accueillir des cations (C) dans leur réseau (au maximum 4 par maille) qui compensent la charge des entités $[B(CN)_6]^{3-}$ supplémentaires.

Les bleus de Prusse possèdent une structure zéolithique, présentant des interstices d'un diamètre de l'ordre de 0.32 nm : parmi les ions alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+), seuls les ions hydratés de plus petite taille comme Cs^+ , Rb^+ ou K^+ peuvent migrer dans la structure cubique et peuvent être échangés, même ultérieurement à la formation du composé. Les autres

ions de la série, plus volumineux car beaucoup plus solvatés, peuvent être bloqués et intervenir comme impuretés.

La formule chimique générale devient alors $C_1A^{II}_1 [B^{III}(CN)_6]_1 \cdot xH_2O$, (**Figure I.4**) ou pour une maille élémentaire, $C_4A^{II}_4 [B^{III}(CN)_6]_4 \cdot xH_2O$. Cette structure ne comporte pas de molécules d'eau coordonnées à l'ion A^{+2} mais des molécules d'eau zéolithiques. L'atome A y est entouré de 6 atomes d'azote des ligands cyanure.

Les (ABP) possèdent généralement deux types de groupe d'espace, l'un est ***Fm3m*** dans les analogues de formule $A^{II} [B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot zH_2O$, et l'autre est ***F43m*** dans la formule $C^I A^{II} [B^{III}(CN)_6]$ [44] .

En limitant à la première série des métaux de transition (3d), il existe déjà un grand nombre de combinaisons pour le couple A^{2+}/B^{3+} , ainsi de multiples composés $A^{II} [B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot xH_2O$ sont envisageables. En tenant compte de la possibilité d'insertion de cations alcalins dans la structure et de la possibilité d'obtenir des structures non-stœchiométriques, la chimie des analogues du BP offre une grande variété de compositions chimiques. Cette flexibilité chimique a permis la synthèse d'un grand nombre d'analogues du BP aux propriétés variées. Nous nous contenterons ici de donner un aperçu rapide des recherches et résultats dans ce domaine, qui ont fait l'objet de très nombreuses publications au cours des années 1990, de plusieurs thèses [45] et de revues [46].

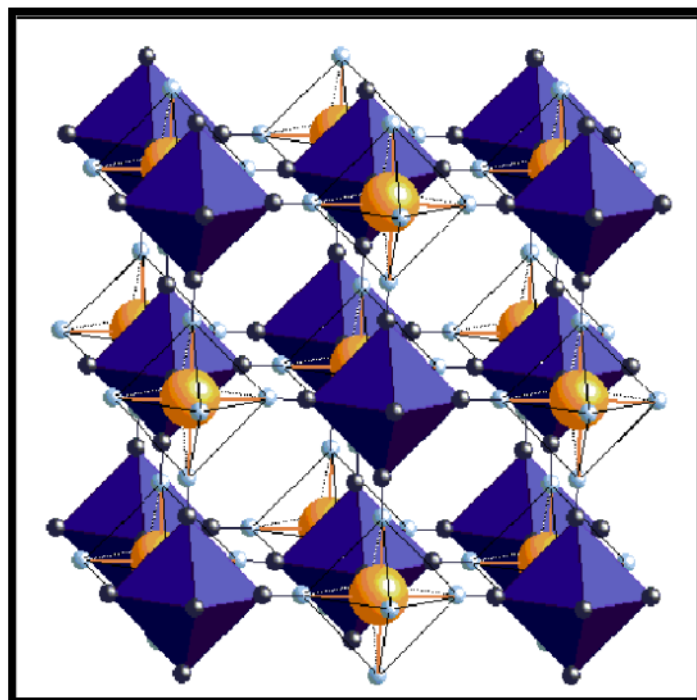


Figure I.2: $A^{III} [B^{III}(CN)_6]$, A_1B_1 .

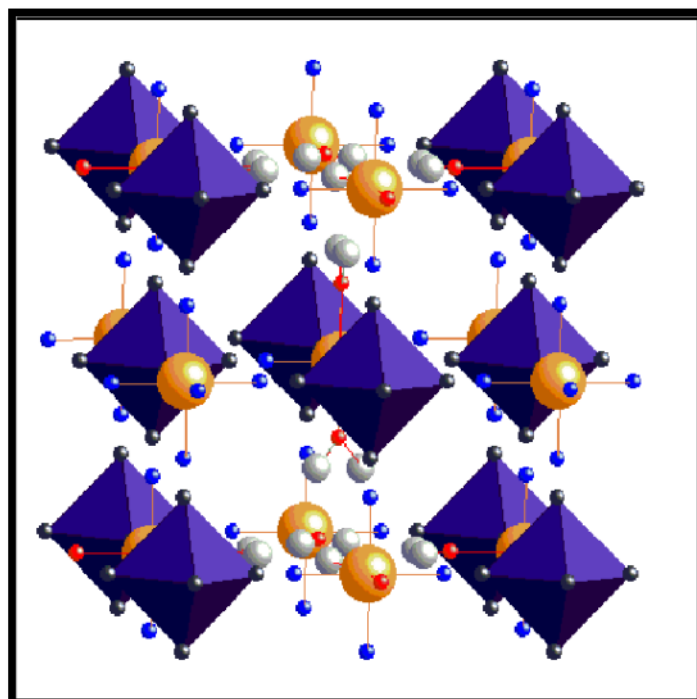


Figure I.3: $A^{II} [B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot xH_2O$, $A_1B_{2/3}$.

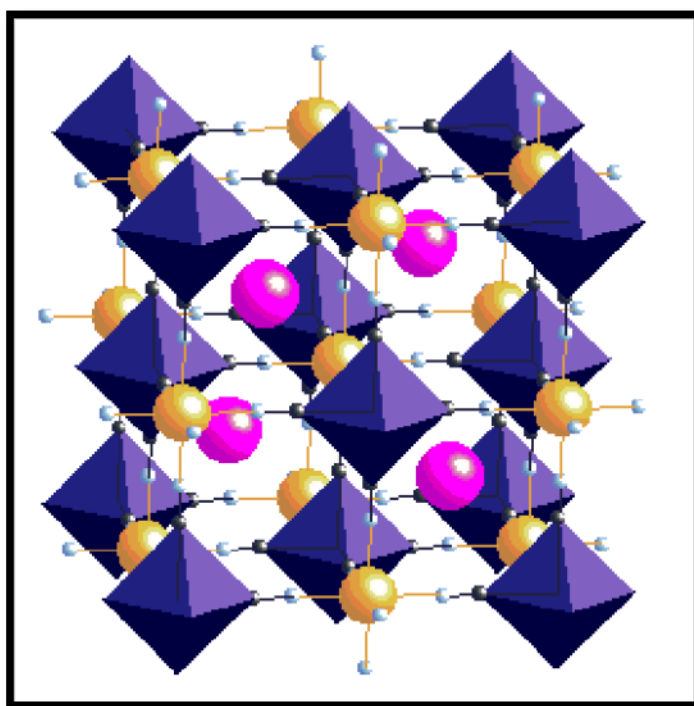


Figure I.4: $C A^{II} [B^{III}(CN)_6]$, $C_1A_1B_1$.

1.4. Bref aperçu sur certains types d'analogues de (BP) synthétisés

| Analogues de formule $A_k [Fe(CN)_6]_l \cdot z H_2O$ | références |
|--|-------------------|
| $Cu_2 [Fe(CN)_6]$ | [47] |
| $Co_2 [Fe(CN)_6]$ | [49] |
| $[Cu_3 (Fe(CN)_6)]_{1.3333}$ | [50] |
| $[Cu_2 (Fe(CN)_6)]_{2.6667}$ | [50] |
| $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot H_2O$ | [51] |
| $Co_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot H_2O$ | [51] |
| $Cd_2 [Fe(CN)_6] \cdot 8 H_2O$ | [52] |
| $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 2 H_2O$ | [54] |
| $Mn_2 [Fe(CN)_6] \cdot 8 H_2O$ | [55] |
| $Cu_{1.7} [Fe(CN)_6] \cdot 0,55 H_2O$ | [56] |
| $Ni_{1.81} [Fe(CN)_6] \cdot 0,54 H_2O$ | [56] |
| $Ni [Fe(CN)_6]_{0.667} \cdot 3,333 H_2O$ | [56] |
| $Co [Fe(CN)_6]_{0.667} \cdot 3,333 H_2O$ | [56] |
| $Cu [Fe(CN)_6]_{0.667}$ | [57] |
| $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 2 H_2O$ | [58] |

| Analogues de formule $C A_k [Fe(CN)_6]_l \cdot z H_2O$ | références |
|--|-------------------|
| $K_2 Cu [Fe(CN)_6]$ | [47] |
| $K_2 Cu_3 [Fe(CN)_6]_2$ | [47] |
| $K Cu [Fe(CN)_6] \cdot 7 H_2O$ | [54] |
| $Na_2 Cu [Fe(CN)_6]$ | [48] |
| $Rb_2 Cu [Fe(CN)_6]$ | [48] |
| $K_2 Ni [Fe(CN)_6]$ | [49] |
| $K_2 Co [Fe(CN)_6]$ | [49] |
| $Cs_2 K [Fe(CN)_6]$ | [53] |
| $Li_2 Cu [Fe(CN)_6]$ | [48] |
| $Na_2 Cu [Fe(CN)_6] \cdot 10 H_2O$ | [57] |

2. Aperçu sur les différentes voies de synthèses:

La préparation de poudre c'est une étape importante pour la mise en œuvre d'un complexe massive, puisque la poudre « idéale » pour une expérience de diffraction est constituée d'un grand nombre de petites cristallites qui sont orientés les un par rapport aux autres. Dans ce cas, il y a toujours quelques cristallites qui ont l'orientation requise pour diffracter. Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre, en vas citer les trois techniques principale :

2.1. Synthèse par précipitation (synthèse classique)

Cette voie de synthèse est la plus ancienne utilisée pour l'obtention des complexes purs d'analogues de bleu de Prusse et d'après la littérature c'est la méthode la plus utilisée [59-67].

Elle est basée sur l'addition goutte à goutte d'une solution aqueuse contenant un cation de métaux de transition (sous forme de chlorure ou nitrate), à une solution aqueuse contenant un anion, $[M'(CN)_6]^{Y-}$ / M' un métal de transition, peut être divalent ou trivalent.

Le précipité obtenu doit être lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et l'éthanol, filtré puis séché à l'air à température ambiante.

2.2. Synthèse électrochimique

Les analogues de bleu de Prusse peuvent être préparés par voie électrochimique. Son principe est de déposer le bleu de Prusse sur de différents substrats y compris SnO_2 et TiO_2 . Itaya et Al ont synthétisé l'analogue $Cr_{2.12}[Cr(CN)_6] \cdot zH_2O$ par la réduction d'une solution aqueuse contenant $Cr^{III}Cl_3$ et $K_3[Cr^{III}(CN)_6]$ à $-0.8V$ sur l'électrodes de SnO_2

[68]. D'autres groupes ont déposé le bleu de Prusse sur une électrode de silicium [69].

2.3. Synthèse par voie sono chimique

La méthode sono chimique est considérée comme une voie de synthèse très efficace pour la fabrication de nanomatériaux inorganiques avec une nouvelle morphologie [70]. Cette technique est basée sur l'effet chimique des ultrasons (ondes acoustiques) de fréquence comprise entre 20 et 100 kHz, ils ne sont pas absorbés par la matière. Ils mettent en jeu le phénomène dit de cavitation.

Le développement de bulles, dites de cavitation, qui se développent jusqu'à leur implosion selon le phénomène « d'implosion cavitationnelle » (Figure I.5). Celui-ci donne

lieu à des effets mécaniques et chimiques aux nombreuses applications. De l'effet des ultrasons résultent des températures très localisées (à l'échelle microscopique) de l'ordre de 5 000 K, des pressions très élevées (de l'ordre de 1 000 atmosphères) ou encore des champs électriques très intenses (environ 10^{11} V/m). Ces effets de cavitation donnent lieu à de multiples développements en sonochimie [71].

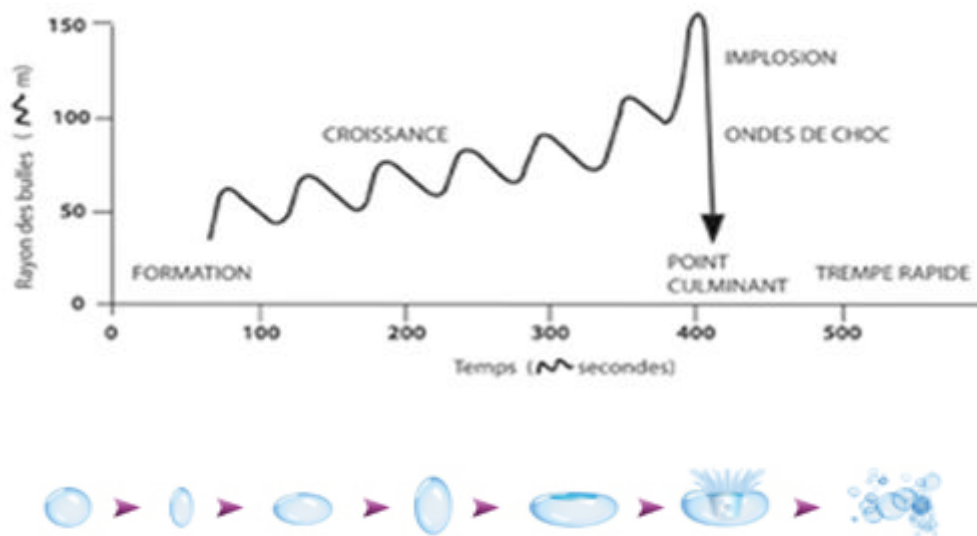


Figure I.5 : schéma explicatif de l'implosion cavitationnelle.

1. Produits utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse des analogues de bleu de Prusse sont :

- **Le complexe $K_3 [Fe (CN)_6]$** : il est commercialisé par la société « **MERCK** » à 99% de pureté, et se présente sous la forme d'une poudre rouge.
- **Les nitrates de métaux de transitions $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$** : Ils ont commercialisés par la société « **MERCK** » à 99% de pureté.

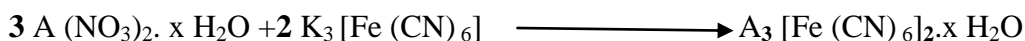
2. Préparation de solutions réactives

2.1. Préparation de solutions de complexe $K_3 [Fe (CN)_6]$:

On prépare une solution de (50 ml, $10^{-1}M$) de complexe $K_3 [Fe(CN)_6]$, on prend (10 ml) de cette solution préparée (10ml, $10^{-1} M$), chacune est diluée avec (30ml) d'eau distillée. On obtient à la fin 5 solutions diluées (10ml $10^{-1}M$ +30 ml d'eau distillée).

2.2. Préparation de solutions des sels de métaux de transition :

On prépare 5 solutions (10ml, $10^{-1}M$), de métaux de transition (Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cd^{++} , Cu^{++}), avec le rapport molaire (3/2), par rapport au complexe $K_3 [Fe(CN)_6]$.



A : métal de transition divalent (Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cd^{++} , Cu^{++}).

x : nombre de molécules d'eau (4, 5,6).

Le tableau (*Tableau II. 1*), montrent les calculs de synthèse des 5 échantillons.

Tableau II. 1 : Concentrations et rapports molaires des réactifs utilisés pour la synthèse des échantillons avec $K_3 Fe(CN)_6$.

| Sels de métaux de transition | Masse(g) (10ml, $10^{-1}M$) | Rapport molaire | $K_3 [Fe (CN)_6]_2$ |
|------------------------------|------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 0.38 | 3/2 | 10ml ($10^{-1}M$) + 30ml H_2O |
| $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 0.5 | 3/2 | 10ml ($10^{-1}M$) + 30ml H_2O |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.52 | 3/2 | 10ml ($10^{-1}M$) + 30ml H_2O |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.4 | 3/2 | 10ml ($10^{-1}M$) + 30ml H_2O |
| $Cu(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ | 0.37 | 3/2 | 10ml ($10^{-1}M$) + 30ml H_2O |

3. Synthèse de complexes par voie sono chimique

Une solution de $A(NO_3)_2 \cdot X H_2O$ ou $ASO_4 \cdot X H_2O$ (10ml , 10^{-1}M) / A : (Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cd^{++} , Cu^{++}), X : (4, 5, 6), est ajoutée goutte à goutte avec une pipette pasteur à la solution $K_3[Fe(CN)_6]_2$ sous agitation avec des ondes ultrasonores (40KHZ) et chauffage à (30°C) pendant (30min).

Le précipité obtenu de 5 échantillons est lavé 3 fois avec de l'eau distillée et l'éthanol, filtré puis séché à température ambiante.

Le **tableau II.2** montre les résultats de synthèse des 5 échantillons.

Tableau II.2 : masses obtenues des précipités, leurs couleurs et le PH des solutions métalliques.

| Echantillons | Couleur | Masse précipité(g) | pH |
|--|-----------------|--------------------|-------|
| $3Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2K_3[Fe(CN)_6]$ | Marron [2] | 0.106 | 6 |
| $3Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2K_3[Fe(CN)_6]$ | Marron | 0.283 | 4 |
| $3Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2K_3[Fe(CN)_6]$ | Beige | 0.249 | 6 |
| $3Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2K_3[Fe(CN)_6]$ | Mauve foncé [1] | 0.272 | 6 |
| $3Cu(SO_4)_2 \cdot 5H_2O + 2K_3[Fe(CN)_6]$ | Vert olive | 0.189 | (4-5) |

3.1. Dispositif D'ultrasons

Le Transducteur ou le convertisseur ultrasons utilisé dans notre synthèse par voie sono chimique a les caractéristiques suivantes :

- Marque : BRONSONIC / ultrasonic cleaner.
- Model : 2510 E-DTH.
- Puissance : 100 W / 42 KH, (+ -) 6 %.

4. Méthodes d'analyses et de caractérisations

4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

4.1.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes, ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires [3].

L'étude infrarouge de poudre solides pure et des espèces adsorbées sur les solides, remonte aux années 1960 [4], mais vers 1980 la spectroscopie a été profondément renouvelée par l'introduction de *la transformée de Fourier* [5], qui a augmenté considérablement la sensibilité de la technique et la qualité des spectres, et a donné naissance à la *spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier* (FTIR).

4.1.2. Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité de lumière réfléchié ou transmise diminuera. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [6].

Les spectromètres anciens analysaient la lumière à l'aide d'un monochromateur. On procédait par analyse séquentielle des longueurs d'onde, en dispersant la lumière par un prisme ou un réseau.

Les appareils modernes comme *le spectromètre a transformée de Fourier* (**figure II.3**), sont basés sur un interféromètre de Michelson [4], et Dans un celui ci, la lumière est divisée sur une séparatrice avant d'aller frapper l'échantillon.les deux faisceaux sont recombines par deux miroir qui les renvoient vers l'échantillon, mais un des deux miroirs est mobile et permet de créer une différence de marche entre les deux faisceaux. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique qui apparaît comme un interférogramme [7] (**figure II.4**).

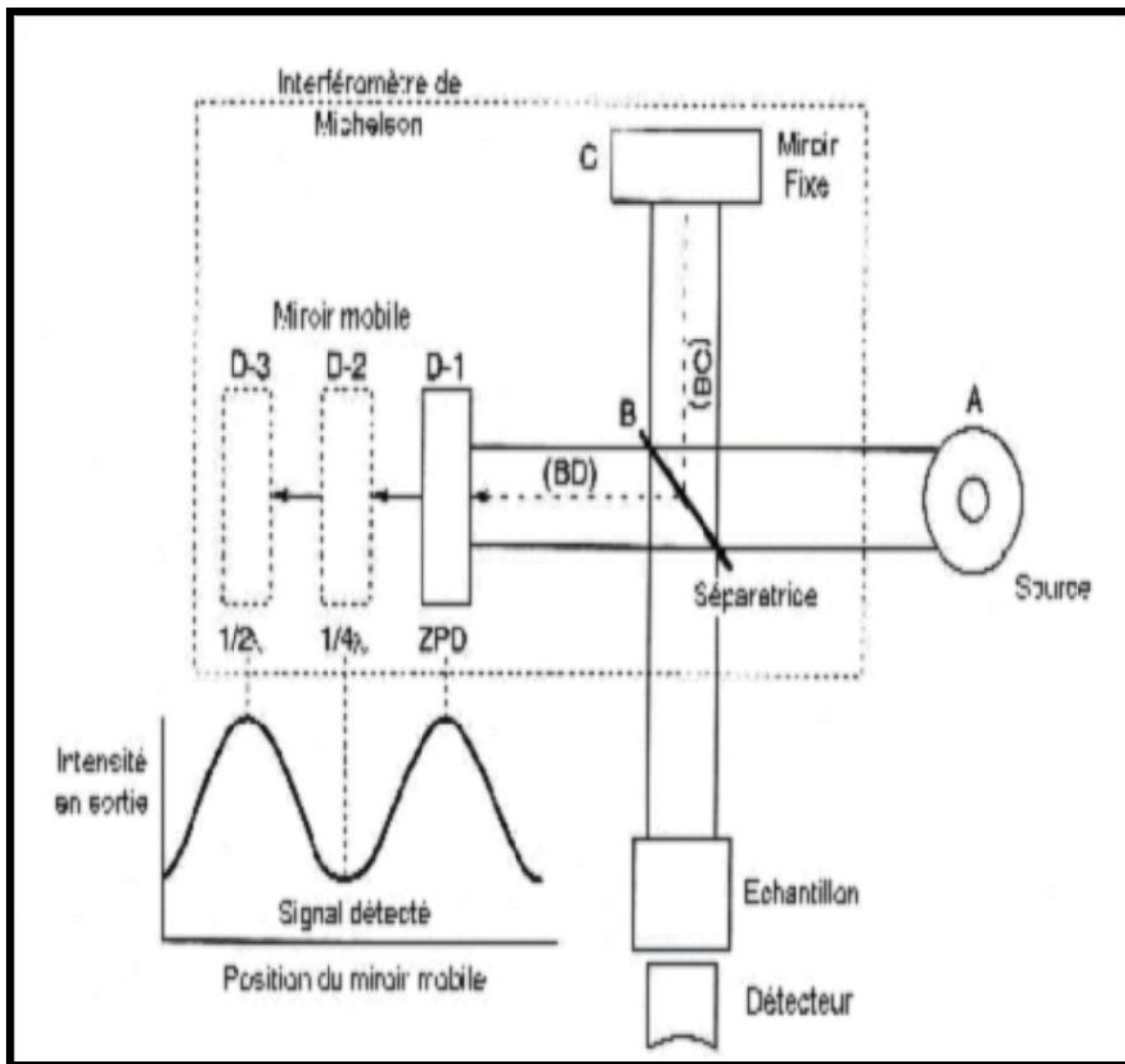


Figure II.3 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

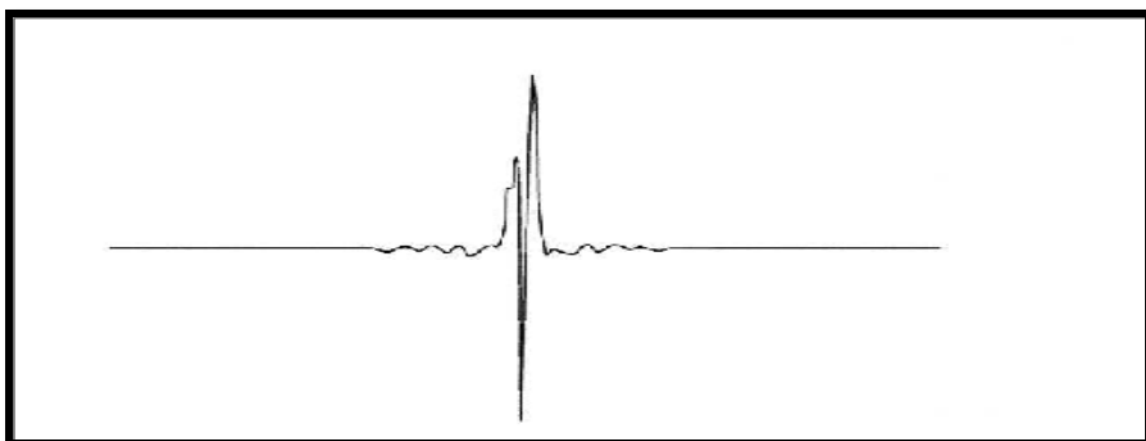


Figure II.4: Interférogramme en sortie du détecteur.

Cet interférogramme est converti en un spectre infrarouge par la technique mathématique de la transformée de Fourier, et tout ce la donne une grande sensibilité aux spectres infrarouge a transformée de Fourier, et ils sont actuellement largement utilisé [8].

4.1.3. Informations tirées des spectres (IR)

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes : [9,10].

➤ **Informations qualitatives :**

Les longueurs d'onde aux quelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

➤ **Informations quantitatives :**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (*La loi de Beer-Lambert*). En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Remarque

La précision et l'exactitude des mesures effectuées à l'aide des appareils à transformée de Fourier sont nettement supérieures à celles des appareils dispersifs. Une attention méticuleuse portée à tous les détails est cependant indispensable à l'obtention de résultats de bonne qualité [3].

4.1.4. Application

- C'est la technique la plus utilisée pour caractérisée les vibrations moléculaires de valence ou d'élongation (*stretching*), et les vibrations de déformation (*bending*).
- Ses applications aux lubrifiants sont nombreuses, notamment pour l'analyse des huiles de base ou pour l'identification et le dosage des additifs.
- Permet de déterminer la constitution de produits légers comme les essences, et de distinguer les hydrocarbures aromatiques.

4.1.5. Instrumentation

Les spectres IR des complexes ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR **FTIR-4100** à transformée de fourrier model **JASCO**.

Les complexes sont échantillonnés sous forme de pastille de KBR (=5 %). Le bromure de potassium ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibration enregistrées sont donc propre aux complexes.

4.2. La diffraction X sur poudre :

4.2.1. Introduction

La méthode de diffraction X sur poudre est aujourd'hui la plus utilisée dans le domaine de la science de matériaux. Cette méthode permet notamment de caractériser le matériau étudié, d'un point de vue qualitatif et quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux. [11].

Du point de vue qualitatif, elle permet de : déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données, déceler la présence d'impuretés et tester la cristallinité du matériau...

Du point de vue quantitatif, elle permet d'étudier : les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ , des mélanges de poudres, la présence d'un éventuel désordre structural. Depuis peu, il est même devenu possible de résoudre des structures cristallines à partir de diagrammes de poudre [12]. Les domaines d'application de la diffraction X sur poudre sont très variés: cela va de l'industrie pharmaceutique, aux géochimies en passant par la métallurgie, le contrôle de qualité dans les cimenteries, et aussi dans la recherche scientifique.

La diffraction sur poudre représente une projection à une dimension $I=f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel.

4.2.2. Généralité

4.2.2.1. Principe de la méthode

Le principe de la diffraction X est l'envoi d'un rayonnement électromagnétique sur un échantillon. Si la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms) de l'échantillon, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives, alors La diffraction aura lieu quand

la diffusion est accompagnée d'interférences constructives ou la condition de Bragg $2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$ est vérifiée [13]. (Figure II.5). L'information fournie par la diffraction X est quasi nulle pour les gaz, limitée à la répartition des distances entre les objets diffractant pour les liquides et les amorphes, par contre, pour les cristaux, on peut retrouver la position précise des atomes dans le cristal.

4.2.2.2. L'Echantillon de poudre

L'obtention d'un monocristal de qualité est souvent compliquée, parfois impossible [14]. Bien souvent le domaine du cristal où tous les atomes appartiennent à un même réseau est limité en taille et on ne peut travailler en diffraction sur monocristal, dans ce cas la, il faut travailler en diffraction sur poudre, c'est-à-dire sur un échantillon constitué d'une multitude de petits cristaux, eux même pouvant avoir en leur sein plusieurs domaines de cohérences différents nommé cristallites, quelque unes sont orientées de manière à remplir les conditions de réflexion de Bragg, et ceci pour toute équidistance d possible [15].

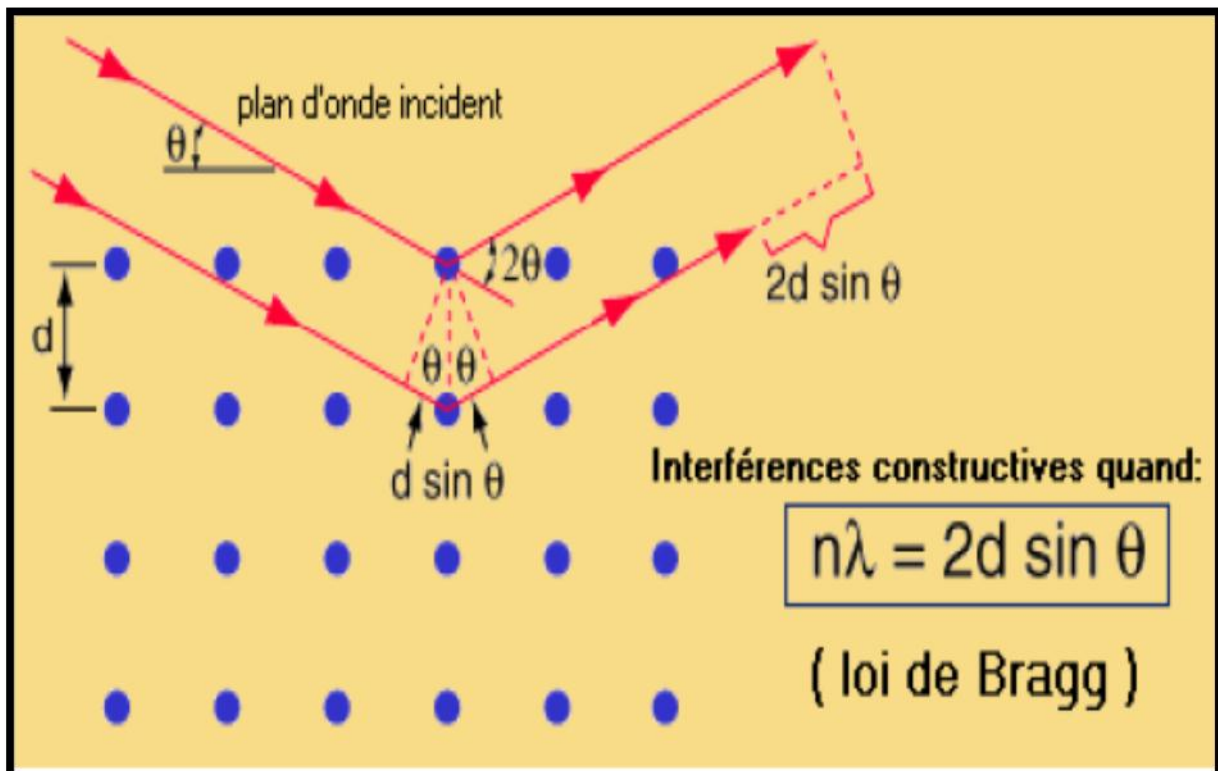


Figure II.5 : Principe de la loi de Bragg.

Il est nécessaire d'avoir de nombreuses cristallites orientées aléatoirement afin d'avoir une répartition homogène dans toutes les directions de diffraction et ainsi minimiser l'effet des orientations préférentielles [16].

L'échantillon poly cristallin idéal pour une diffraction cohérente se caractérise par des cristallites moyennes, conseillée de l'ordre de 10 à 50 micromètres, car des cristallites trop petites influent sur les raies de diffraction (la formule de Scherrer [17] nous enseigne que l'élargissement des pics est proportionnel à l'inverse de la taille des cristallites), et aussi il ne faut pas que les cristallites soient trop grandes, car cela limiterait leur nombre dans l'échantillon ce qui pourrait entraîner une mauvaise statistique au niveau de l'orientation des cristallites.

Pour obtenir ces conditions optimales, et l'obtention des meilleurs résultats possibles il est nécessaire de [18] :

- réduire la taille des grains après une préparation par broyage, mais celui-ci ne doit en aucun cas modifier les propriétés physiques du matériau (décomposition du produit, changement de phase cristalline...)

- il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte échantillon pour augmenter le nombre de cristallites en position de diffraction.

- une distribution aléatoire des orientations des grains ne donne pas lieu à des orientations préférentielles.

4.2.2.3. Exploitation d'un diagramme de poudre

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, et cela après l'enregistrement des données, et pour minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de $0,03^\circ$ (2θ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique.

Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions $I=f(2\theta)$, celui-ci est la somme de quatre contributions différentes :

- **La position des raies de diffraction :**

La position des raies est la première information disponible sur un diagramme de poudre, et la connaissance de cette position est indispensable pour la recherche de structure. La position des raies de diffraction est dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes, et tout ce la d'après la relation de Bragg (1) qui nous permet de relier l'angle de diffraction (2θ) d'une famille de plan

(h k l) a sa distance d_{hkl} .

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \lambda \dots\dots\dots (1).$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

d_{hkl} la distance réticulaire des plans hkl .

$2\theta_{hkl}$ l'angle de diffraction de la raie hkl.

On effet, Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction et un bon traitement mathématique, permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille a, b, c, α , β , γ .

Remarque : Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille inférieure au millième d'Angström, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille.

- **L'Intensités des raies de diffraction :**

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur la position des atomes dans la maille, c'est-à-dire sur l'arrangement structural et l'ajustement des intensités calculées sur les intensités observées, peut affiner la structure cristallographique des composés.

Les intensités des raies dépendent du groupe d'espace et il convient donc d'avoir le bon groupe d'espace pour réaliser les affinements des diagrammes de diffraction X sur poudre.

- **Le Profil des raies de diffraction :**

Le profil des raies est la distribution d'intensité autour de la position de diffraction et sa dépendance angulaire ($\Omega(2\theta)$) résulte de la convolution d'effets dus à l'instrumentation ($g(2\theta)$) et au matériau étudié ($f(2\theta)$) [14] :

$$(\Omega(2\theta)) = (g(2\theta)) \otimes (f(2\theta))$$

On peut citer quelques facteurs qui contribuent à limiter la résolution instrumentale : un mauvais alignement du diffractomètre, la mauvaise

Planéité de l'échantillon, la largeur des fentes de réception, Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur,...

Et Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, la contribution de l'échantillon à l'élargissement des raies de diffraction est due à la taille des cristallites, et les microdéformations causés par La variation locale des paramètres de maille, qui engendrent une dispersion des distances inter-réticulaires, et qui élargissent les taches du réseau réciproque [19].

- **Le fond continu :**

Il a des composantes provenant de l'échantillon mais également de l'instrumentation. La contribution de l'échantillon au fond continu est due à l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon telle la diffusion Compton, la fluorescence X.

L'analyse du fond continu dans un diagramme de diffraction X ne peut donner comme information que la qualité de la cristallisation de l'échantillon, et souvent pour déceler la présence éventuelle d'un matériau amorphe).

4.2.2.4. Indexation d'un diagramme de poudre

L'indexation d'un diagramme de poudre inconnu représente toujours une tâche délicate et le premier obstacle dans la détermination de la structure. Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale Q_{hkl} suivante, s'exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller:

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^* \cdot c^* + 2lhc^* \cdot a^* + 2hka^* \cdot b^*$$

a. Les méthodes de l'indexation :

Les méthodes modernes de l'indexation ont été décrites par D.Louër [20]. Il existe actuellement trois grandes procédures d'indexation :

1- la méthode de Runge-Ito-de Wolff : [21-22].

Elle est basée sur la recherche de relation particulière dans le réseau réciproque. Le premier programme (Ito) [21] utilisant ces principes a été décrit par Visser [23]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.

2- la méthode de Werner [24] :

Elle utilise la permutation des indices de Miller pour quelques raies de référence. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais erreurs, pour la quelle il existe plusieurs programme comme **TREORE90** [25].

3- La méthode dichotomique :

Cette méthode fondée sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par D.Louër [26]. Le programme DICVOL91 écrit par A. Boultif D. Louër [27]. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL91 les 20 premières raies du diagramme, pour lequel une erreur de 0.03 (2 θ) est imposée, sont considérées. La version la plus récente est DICVOL04 [28]. Cette dernière propose de nouvelles facilités, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des mailles équivalentes et une analyse automatique des données disponibles.

b. Les facteurs de qualité

Des critères de qualité ont été introduits pour permettre de quantifier la véracité d'une solution. Ces paramètres, appelés facteurs de qualité, sont définis comme suit :

$$M_N = \frac{Q_N}{2 \langle \Delta Q \rangle N_{poss}},$$

$$F_N = \frac{N}{\langle \Delta(2\theta) \rangle N_{poss}},$$

Proposé par de Wolff en 1968 [29] et défini par Smith et Snyder [30] où Q_N est la valeur de Q ($=1/d^2$) pour la $N^{ième}$ raie observée, N_{poss} est le nombre de réflexions théoriquement possibles jusqu'à la $N^{ième}$ observée et $\langle \overline{\Delta(Q)} \rangle$ et $\langle \overline{\Delta(2\theta)} \rangle$ sont les écarts moyens entre Q_{obs} et Q_{calc} et entre $2\theta_{obs}$ et $2\theta_{calc}$, respectivement. La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des valeurs croissantes des facteurs de qualité. L'écart angulaire moyen $\langle \overline{\Delta(2\theta)} \rangle$ illustre également la précision des données expérimentales. Dans la suite de ce travail le facteur F_N sera noté $F_N = \text{valeur}(\langle \overline{\Delta(2\theta)} \rangle; N_{poss})$.

Il convient de noter que l'indexation des diagrammes de poudre obtenus au cours de nos travaux a été réalisée avec une erreur absolue inférieure ou égale à $0,03^\circ(2\theta)$ sur la position des vingt premières raies de diffraction. De plus, les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les facteurs de qualité étaient supérieurs à 20.

4.2.3. Instrumentation

Diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD :

L'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD opérant en géométrie focalisant de type Bragg- Brentano (**Figure II.8**). Les caractéristiques techniques de ce système sont les suivantes :

- La source de rayons X produit par une anticathode de cuivre et alimenté par un générateur fonctionnant sous 1800 W (45 k V, 40 mA).
- équipé d'un goniomètre vertical thêta-thêta.
- Le rayonnement utilisé est $\lambda_{Cu K\alpha 1}$ et $\lambda_{Cu K\alpha 2}$.
- Le domaine d'enregistrement est de 15° à $84^\circ (2\theta)$ avec un pas de $0,04^\circ (2\theta)$ et un temps d'exposition de 4 secondes.

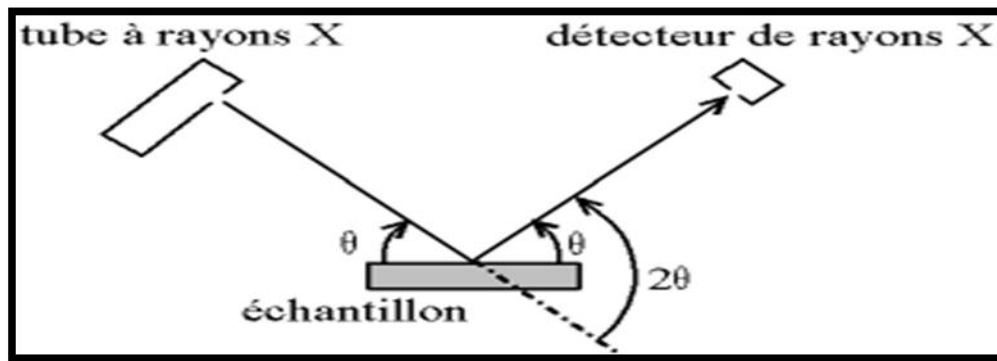


Figure II.6 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

4.3.1. Introduction

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM) pour « Scanning Electron Microscopy en anglais » est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [29].

4.3.2. Principe

Le principe du (MEB) consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres [30] (soit 500 fois plus que le meilleur microscope optique réalisable). De nombreux processus ont lieu lors de l'interaction de faisceau d'électrons et l'échantillon. **La figure II.7** illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises pendant cette interaction.

Ont cite les plus importants [31,32] :

- ✓ Emission d'électrons rétrodiffusés

Ce sont des électrons primaires du faisceau incident d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons- volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres.

Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

- ✓ Emission d'électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique des électrons secondaires ne peut excéder (par convention 50 eV), et avec cette faible énergie, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 20 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie.

✓ Emission de rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. ce dernier processus est caractéristique de la nature chimique de l'atome qui se désexcite, l'émission se faisant sous forme de raies traduisant des sauts discrets d'énergie au sein de l'atome. L'analyse de ces émissions permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans le matériau.

L'image obtenue à partir d'un (MEB) n'est pas formé par une lentille objective comme le cas en microscopie électronique en transmission (MET) et en microscopie optique (MO), mais elle est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises.

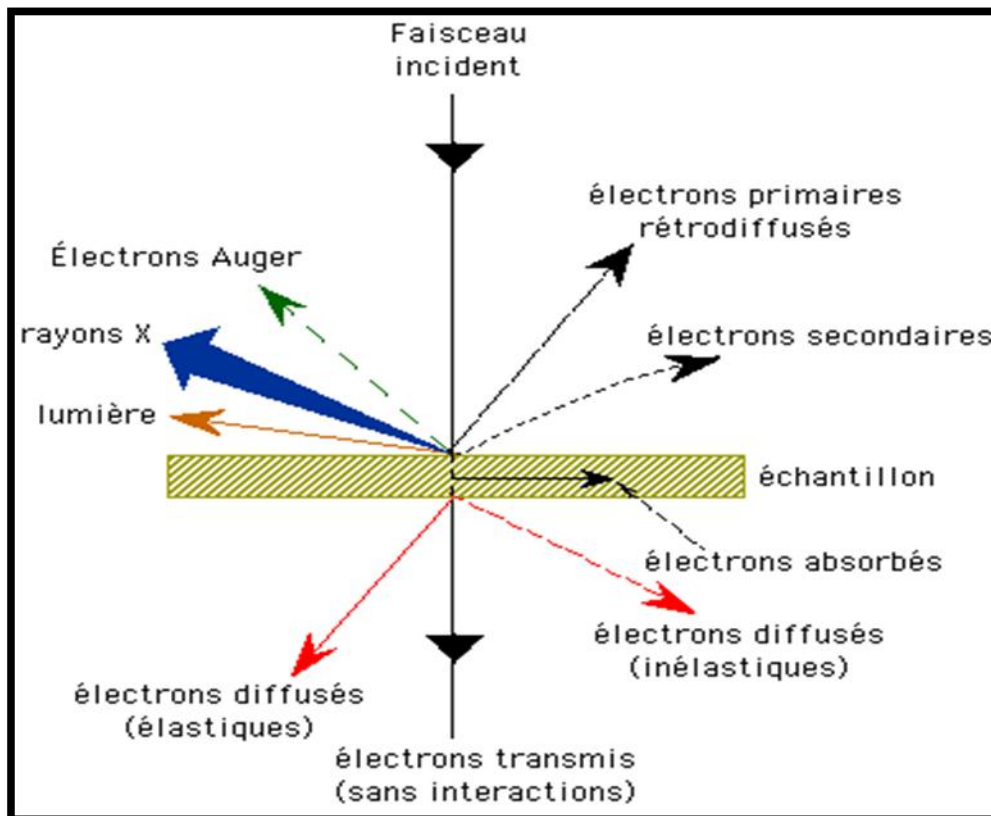


Figure II.7 : l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. [33]

Principaux organes

Un (MEB) est constitué des éléments suivants [34] : **figure II.8**

- Un **canon à électron** qui envoie un faisceau d'électrons (source d'électrons primaire).
- Une **lentille magnétique** qui focalise les électrons comme peut le faire une lentille optique avec la lumière de manière à obtenir un faisceau très fin et focalisé.
- Des **bobines de balayage** permettant balayer la surface de l'échantillon à observer avec le faisceau d'électrons.
- Une **pompe à vide** permettant de faire le vide dans l'enceinte où se trouve l'échantillon.
- Un **détecteur** permettant de détecter les électrons secondaires.

4.3.3. Applications

La **Microélectronique** et les **nanotechnologies** utilisent massivement le MEB comme outil d'observation. En revanche, pour l'observation et la manipulation d'atome individuellement, c'est un *microscope à effet tunnel* qui est utilisé dans les nanotechnologies.

Les **Sciences des matériaux** ont recours au MEB pour étudier les microstructures de matériaux ainsi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques.

La **Biologie** utilise également des MEB en plus des microscopes optiques traditionnels qui sont utilisés pour observer les cellules. Le MEB permet d'obtenir des images de micro-organismes comme des bactéries ou des virus. Il est également utilisé pour observer des détails de plantes ou d'insectes.

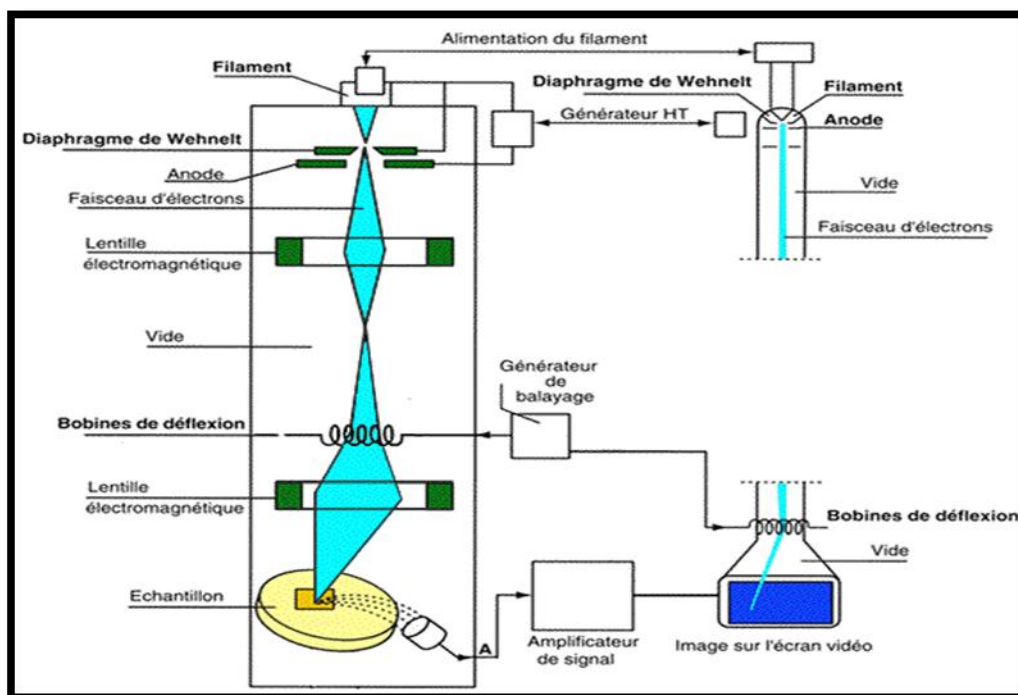


Figure II.8 : Schéma d'un MEB [35].

4.3.4. Instrumentation

Les images de complexes ont été prise par un microscope électronique a balayage (MEB) de marque Philips FEI quanta 200.

1. Caractérisation des complexes ferricyanures par spectroscopie IR

La spectroscopie IR-TF a été utilisée pour identifier et caractériser les nouvelles bandes d'absorption qui apparaissent sur les spectres Infra rouge des complexes de ferricyanures en présence de certains métaux de transition (Co, Cu, Ni, Cd, Mn).

➤ Les spectres IR de l'hexacyanoferrate sont composés de vibrations de valence $\gamma(\text{FeC})$, $\gamma(\text{CN})$, $\gamma(\text{OH})$ et des vibrations de déformation $\delta(\text{FeCN})$ et $\delta(\text{HOH})$ [1]. Les vibrations $\gamma(\text{OH})$, $\delta(\text{HOH})$ apparaissent lorsque le composé est hydraté.

➤ Les vibrations de valence $\gamma(\text{FeC})$ et les vibrations de déformation

$\delta(\text{FeCN})$, apparaissent dans les basses fréquences et la région (IR) lointain, dans l'ordre $\gamma(\text{FeC}) > \delta(\text{FeCN})$, d'où $600 \text{ cm}^{-1} > \gamma(\text{FeC}) > 500 \text{ cm}^{-1}$ et $500 \text{ cm}^{-1} \geq \delta(\text{FeCN}) > 400 \text{ cm}^{-1}$ [2].

➤ Le pic situé dans la région $1601\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ confirme la présence de molécules H_2O liées par des liaisons hydrogènes (vibration de déformation) $\delta(\text{HOH})$.

➤ La bande de vibration de valence des nitriles $\gamma(\text{CN})$ sont observée dans la région $2000\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$, Avec des pics intenses. La présence de deux pics distincts du groupe cyano dans cette région confirme le changement de l'état d'oxydation du fer.

➤ Il a été montré que le groupe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN}$ absorbe à une fréquence plus faible que $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$ [2,3].

Pour cela, la spectroscopie IR nous a permis d'obtenir plus d'informations sur le processus d'oxydoréduction.

➤ les bandes d'absorption entre $3389\text{-}3684 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la présence de molécules H_2O libre (vibration de valence) $\gamma(\text{OH})$.

On note sur Les spectres IR enregistrés la présence d'une faible bande de vibration dans la région $1385\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$, celle-ci a été attribuée à la présence des groupes nitrates utilisés dans la synthèse qui n'ont pas réagi [4].

Tableau III

| | $\gamma(\text{CN})$ (cm^{-1}) | $\gamma(\text{FeC})$ (cm^{-1}) | $\delta(\text{FeCN})$ (cm^{-1}) | $\delta(\text{HOH})$ (cm^{-1}) | $\gamma(\text{OH})$ (cm^{-1}) |
|---|---|--|---|--|---|
| $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 2081 | 597[2] | 463 | 1601 | 3410 |
| $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 2104 | 596 | 479 | 1604 | 3554 |
| $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 2144 2067 | 588 518 | 413 | 1607 | 3462 |
| $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 2096 2168 [2] | 545 [2] | 435 [2] | 1610 | 3648 3411 |
| $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | 2149 [5] 2068 [5] | 532 | 423 | 1606 | 3400 |

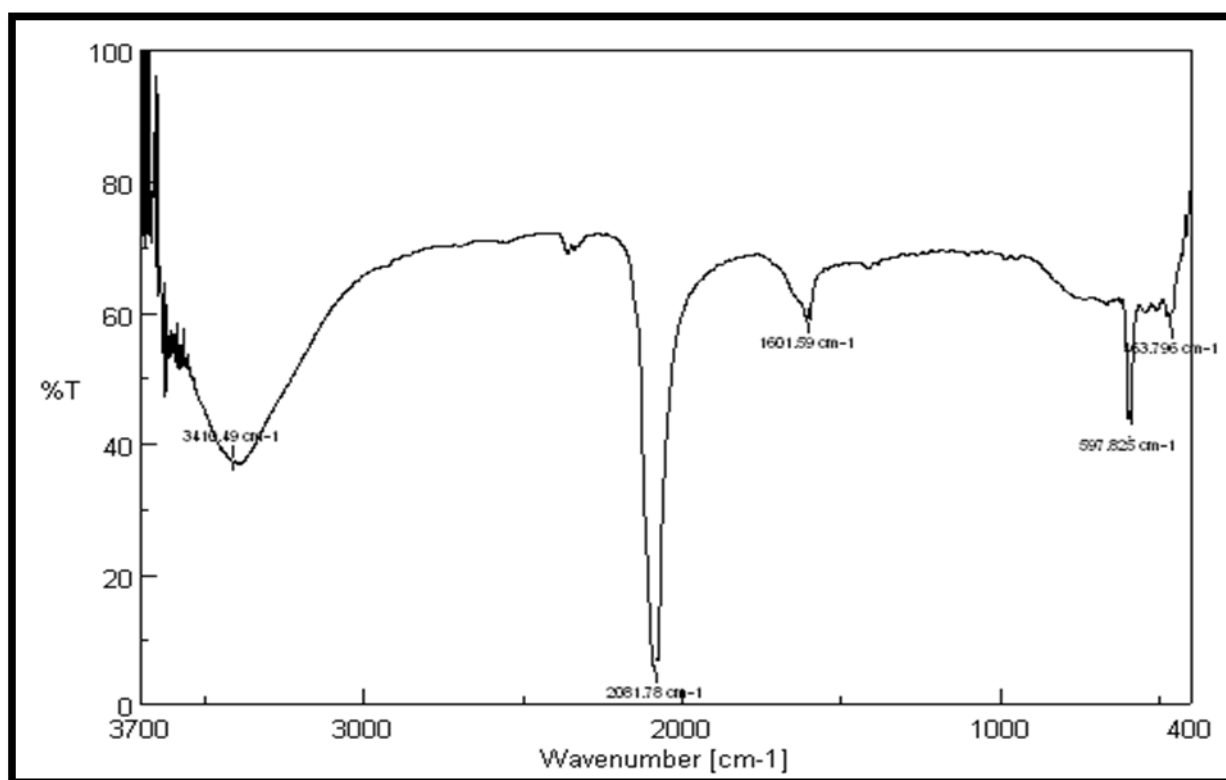
1.1. Caractérisation des complexes $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$:

D'après la littérature, on trouve que les spectres (IR) des analogues de bleu de Prusse possèdent la même allure [2], parce que ces analogues ont une structure similaire de type cubique à face centré (CFC).

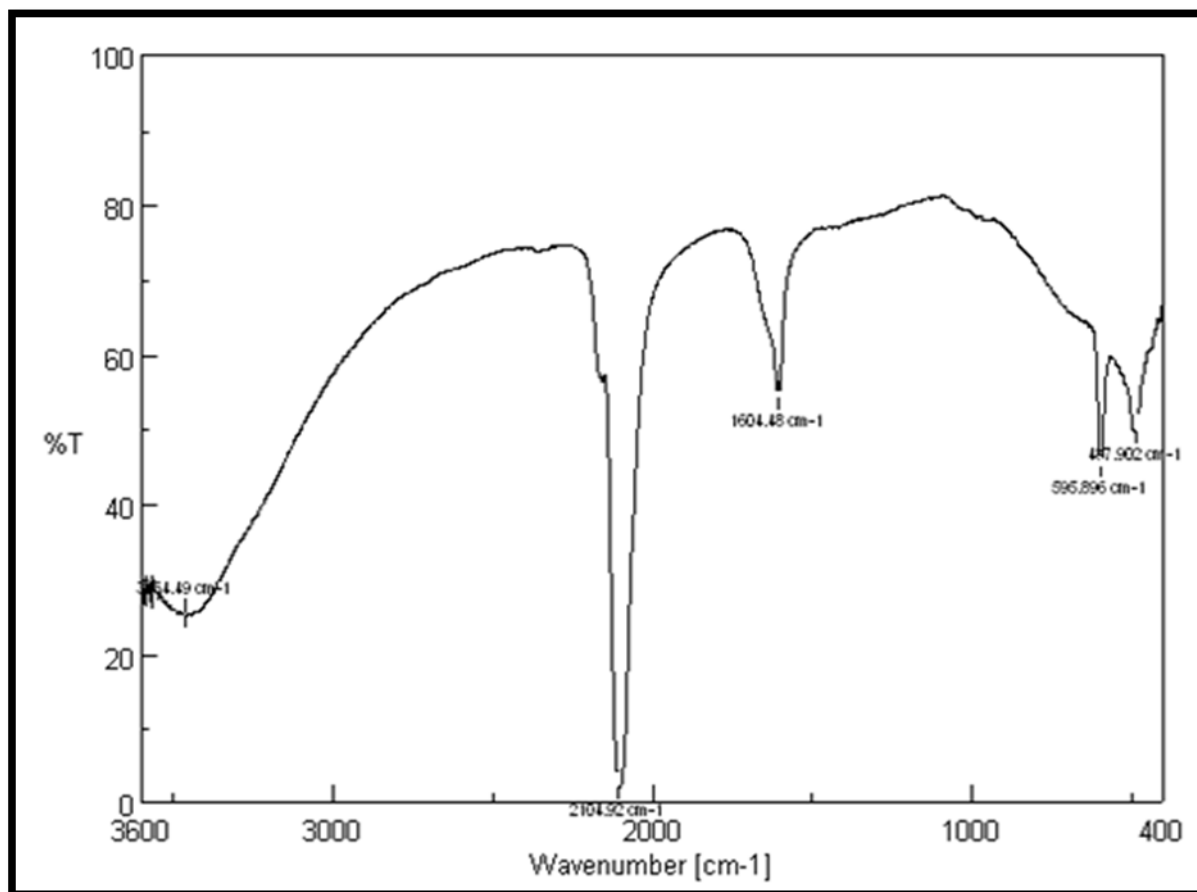
Ainsi on distingue sur les spectres infrarouges la présence des bandes d'absorption des groupes fonctionnels suivants : (*Figure III.1, Figure III.2*).

- l'apparition d'une bande d'absorption intense caractéristique de la vibration de valence du groupe nitrile (CN), située à 2081 cm^{-1} pour le complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, et à 2104 cm^{-1} pour le $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

- Une bande d'absorption de la vibration de valence de (Fe C) est située à 597 cm^{-1} pour le complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, et à 596 cm^{-1} pour le complexe $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
- Une bande d'absorption de la vibration de déformation de (Fe CN) est située à 463 cm^{-1} pour le complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, et à 479 cm^{-1} pour le composé $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
- Une large bande centrée à 3410 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de valence des molécules H_2O liées par des liaisons d'hydrogène pour le complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, et à 3554 cm^{-1} pour le complexe hydraté $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
- Une bande d'absorption de vibration de déformation des molécules H_2O liées par des liaisons hydrogènes est située à 1601 cm^{-1} pour le complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ et à 1604 cm^{-1} pour le composé $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.



(Figure III.1) : Spectre infrarouge du complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.



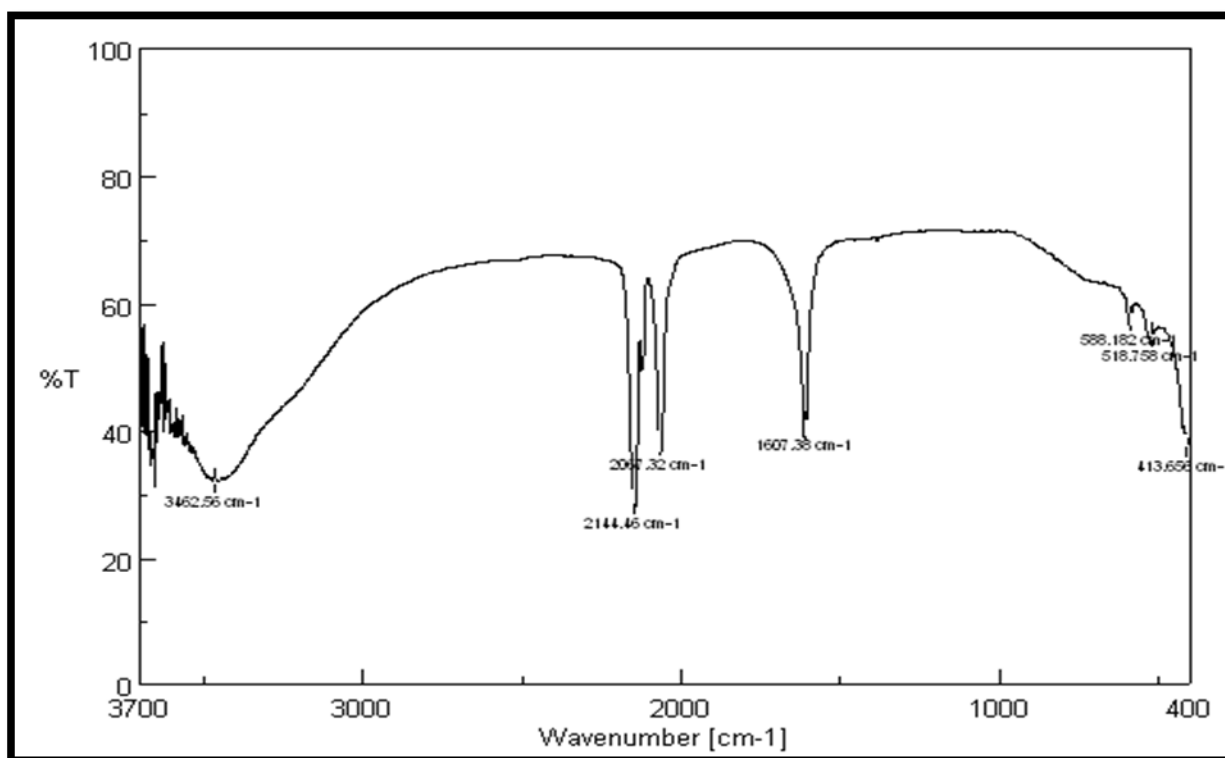
(Figure III.2) : Spectre infrarouge du complexe $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

1.2. Caractérisation des complexes $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ et $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$:

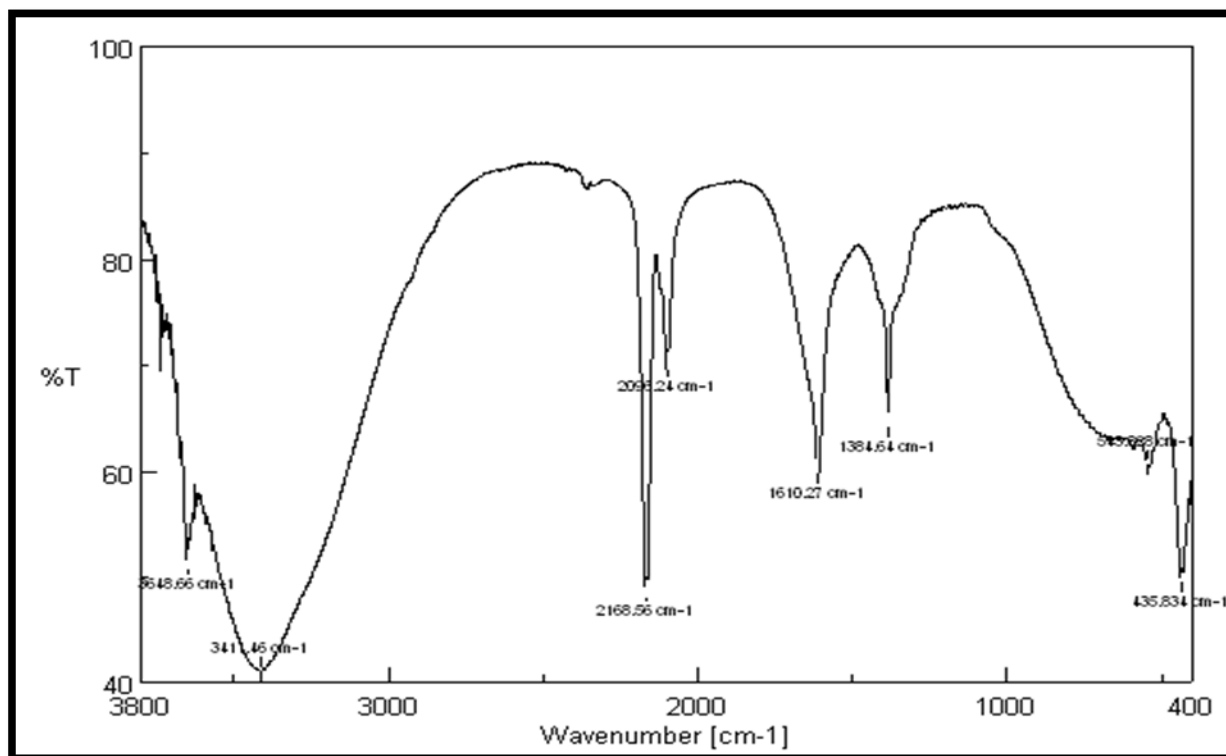
Les spectres IR de ces trois complexes confirment la présence de deux types de liaison de fer-cyanure, $Fe^{III}-CN-M^{II}$ et $Fe^{II}-CN-M^{III}$ ($M = Cd, Ni, Mn$.) dans le domaine $2000-2400\text{ cm}^{-1}$ (Figure III.3, Figure III.4, Figure III.5), provenant du processus d'oxydoréduction dans chaque complexe, par le transfert d'électron entre le métal et le fer.

- L'apparition d'une bande d'absorption à 2144 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de $Fe^{III}-CN-Cd^{II}$ et à 2067 cm^{-1} de $Fe^{II}-CN-Cd^{III}$ [2,3].
- L'apparition d'une bande d'absorption à 2168 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de $Fe^{III}-CN-Ni^{II}$ et à 2096 cm^{-1} de $Fe^{II}-CN-Ni^{III}$
- L'apparition d'une bande d'absorption à 2149 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de $Fe^{III}-CN-Mn^{II}$ et à 2068 cm^{-1} de $Fe^{II}-CN-Mn^{III}$

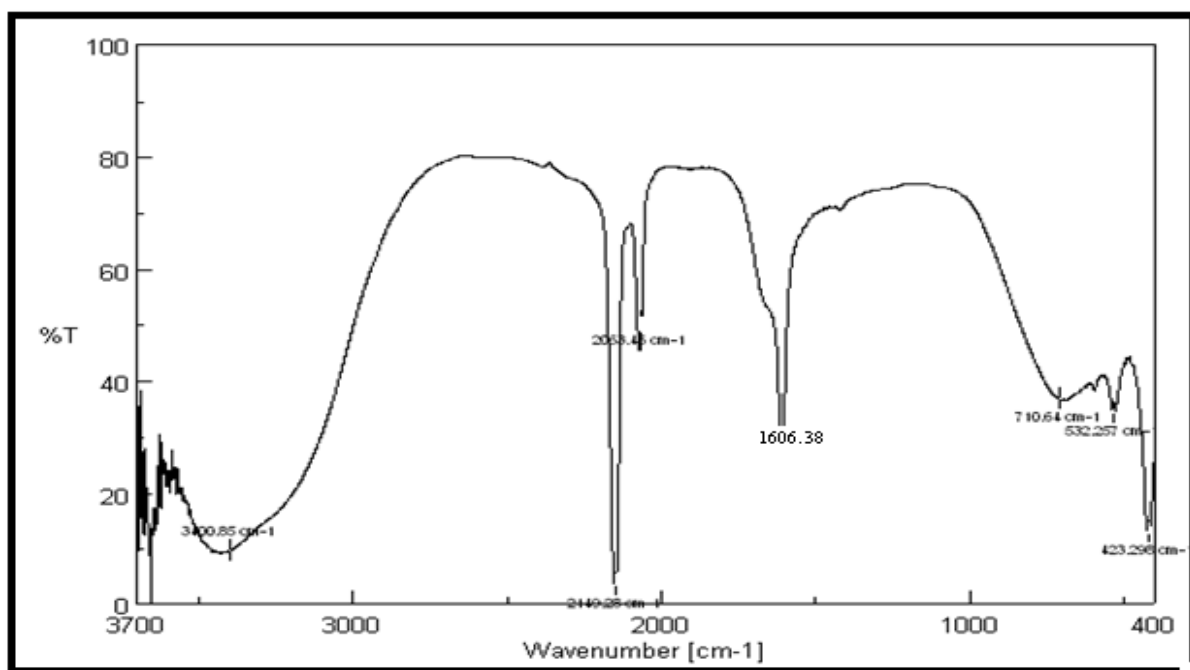
- Une bande d'absorption de vibration de valence de la liaison (Fe C) est située à 588 cm^{-1} pour le complexe $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, à 545 cm^{-1} pour $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, et à 532 cm^{-1} pour $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
 - Une bande d'absorption de vibration de déformation de (Fe CN) est située à 413 cm^{-1} pour le complexe $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, à 435 cm^{-1} pour $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, et à 423 cm^{-1} pour $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
 - Une large bande caractéristique centrée à 3462 cm^{-1} pour la vibration de valence de molécules d'eau associées par un pont d'hydrogène dans le complexe $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, à 3411 cm^{-1} pour $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ et à 3400 cm^{-1} pour $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
 - Une bande d'absorption de vibration de déformation de molécules H_2O liées par des liaisons hydrogènes est située à 1607 cm^{-1} pour $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, à 1610 cm^{-1} pour $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, et à 1606 cm^{-1} pour $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
- Un pic à 1384 cm^{-1} dans le composé $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, est attribué à la présence de nitrates utilisés dans la synthèse [4].



(Figure III.3) : Spectre infrarouge du complexe $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.



(Figure III.4): Spectre infrarouge du complexe $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$.



(Figure III.5): Spectre infrarouge du complexe $Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$.

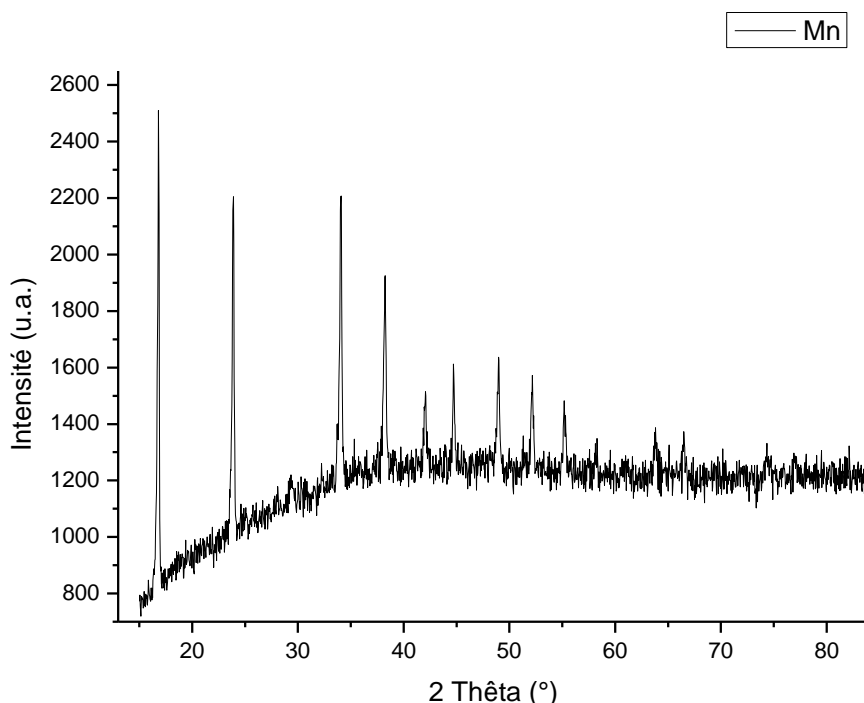
Ces différentes valeurs collaborent avec les données bibliographiques.

On constate pour les complexes du Cd, Ni et du Mn, la bande d'absorption du groupe cyanure est déplacé vers les grandes nombres d'onde d'une valeur comprise entre 40 et 60 cm^{-1} par rapport aux complexes du cobalt (Co) et du cuivre (Cu).

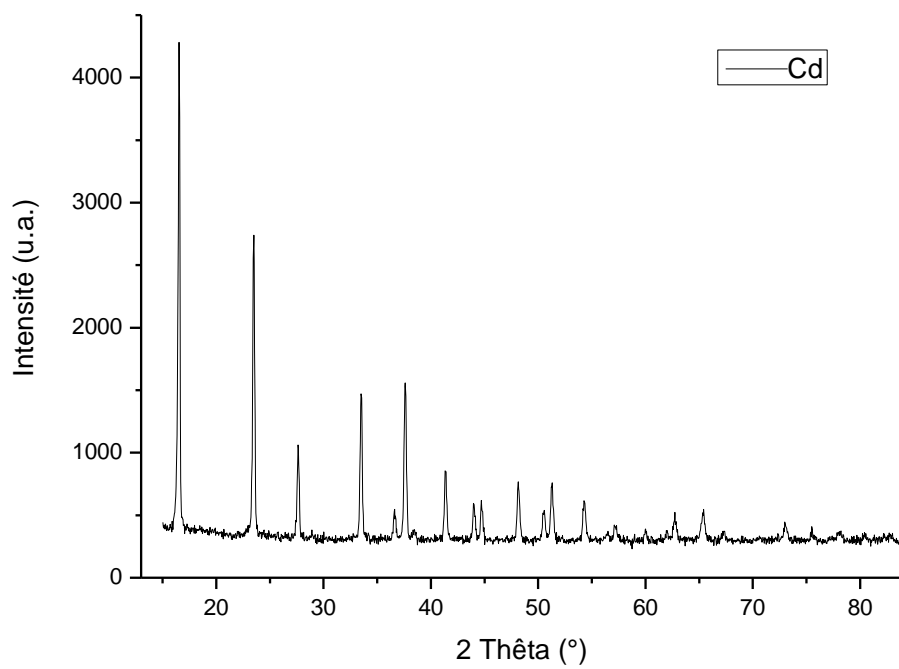
Par ailleurs, on remarque pour ces métaux de transition que le fer existe à la fois sous la forme Fe^{+II} et la forme Fe^{+III} , ce qui n'est pas le cas pour les complexes de cobalt et de cuivre ou on remarque une seule espèce, en l'occurrence la forme Fe^{+III} .

2. Analyse par la (DRX)

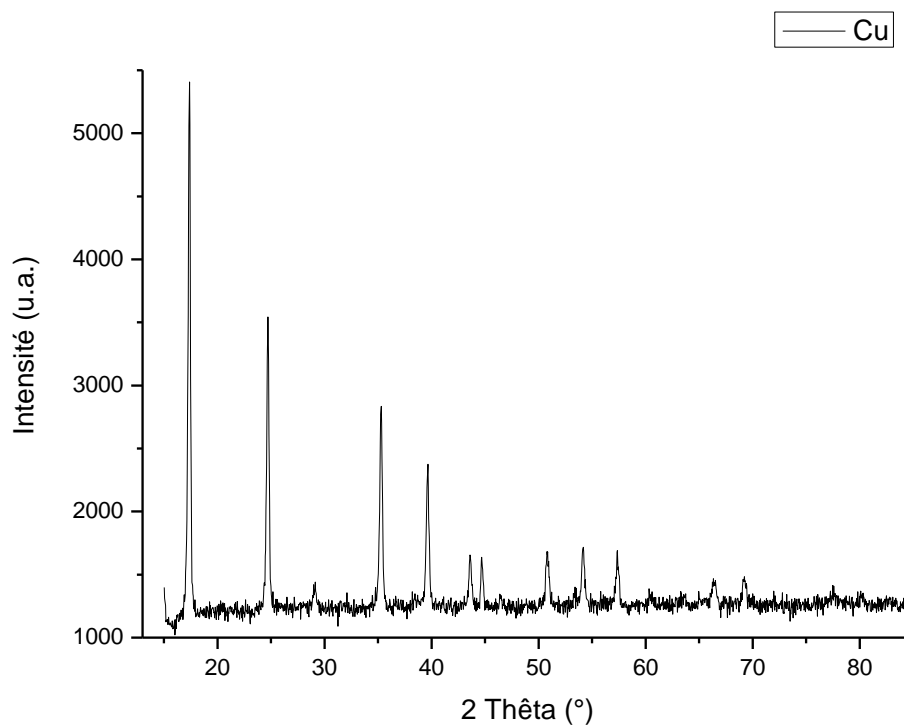
Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons issus de la synthèse des ferricyanures des cinq métaux de transition ($\text{Me}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Co}$ et Ni .) ont été enregistrés entre 15 et 84 2θ avec un pas de 0,04 2θ et un temps de comptage de 4 secondes. Les **figures III.6-III.10** représentent, respectivement des diagrammes DRX des ferricyanures de manganèse, cadmium, cuivre, cobalt et de nickel.



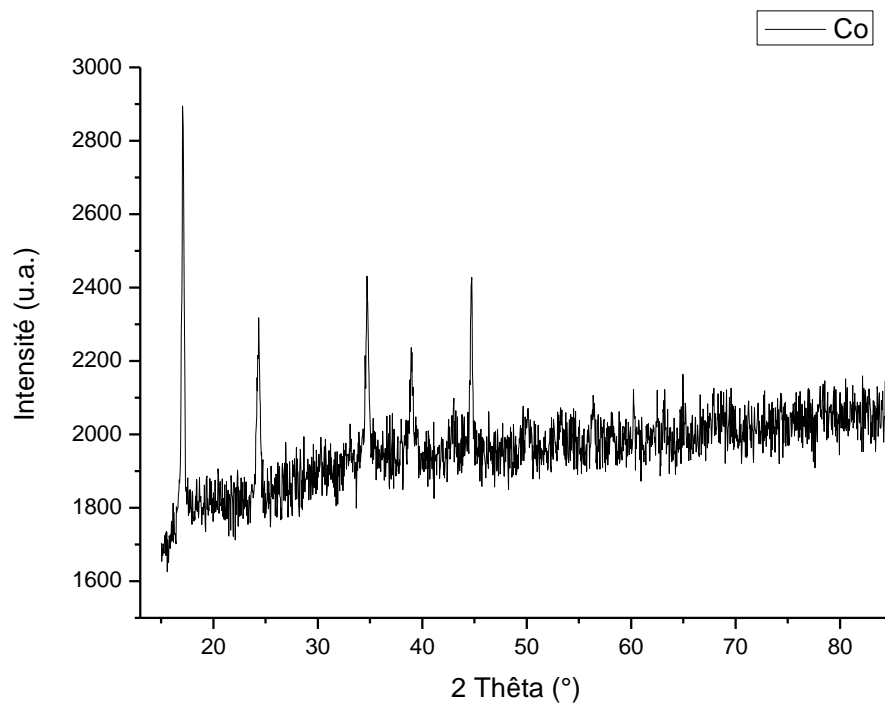
(Figure III.6) : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de manganèse.



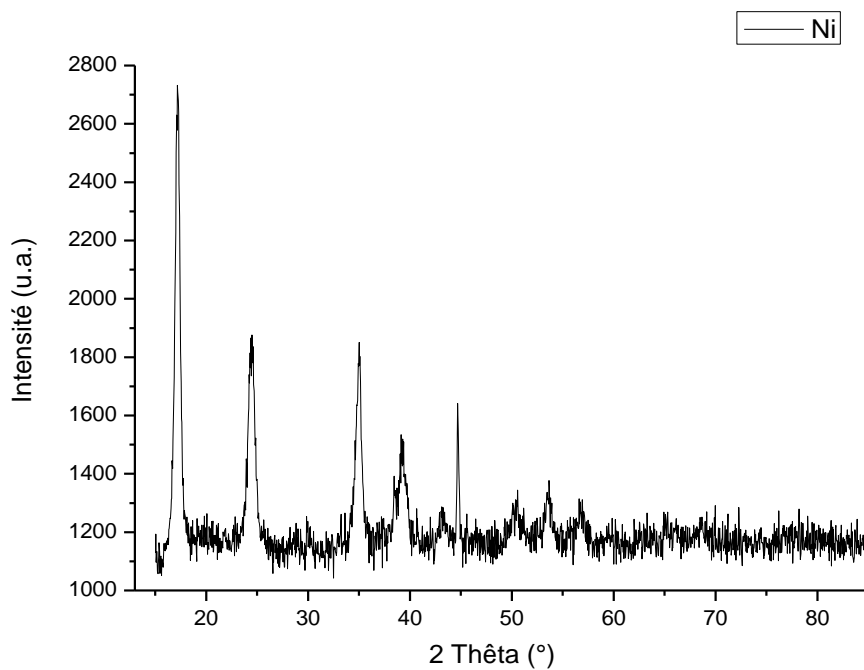
(Figure III.7) : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de cadmium.



(Figure III.8) : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de cuivre.



(Figure III.9) : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de cobalt.



(Figure III.10) : Diagramme de diffraction de deux échantillons de ferricyanure de nickel.

L'analyse des diagrammes DRX des ferricyanures montre qu'ils sont polycristallins avec une allure plus ou moins identique (**figure III.6- III.10**). Cependant, les ferricyanures de manganèse, de cadmium et de cuivre sont beaucoup mieux cristallisés par rapport au DRX de cobalt et de nickel.

Une recherche bibliographique dans la base de données de diffraction des poudres PDF (pour Powder diffraction File) de l'ICCD (pour International Center for Crystallographic Data), montre la présence de trois phases des ferricyanures de cuivre, cobalt et de nickel. Le **tableau III.10** récapitule les paramètres cristallographiques des phases identifiées dans la base de données.

Tableau III.11 : Paramètres cristallographiques des phases identifiées.

| Phase identifiée | Fiche PDF/2 | Système cristallin | Groupe d'espace | Paramètre de maille |
|---|-------------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ | 23-0214 | Cubique | $F-43m$ (216) | $a = 10,14(\text{Å})$ |
| $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 46-0907 | Cubique | $F-43m$ (216) | $a = 10,29(\text{Å})$ |
| $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 45-0906 | Cubique | $F-43m$ (216) | $a = 10,22(\text{Å})$ |

2.1. Indexation des diagrammes de diffraction

Les diagrammes de diffraction des ferricyanures des métaux de transition $\text{Me}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, (Me = Mn, Cd, Cu, Co et Ni), ont été traités par le programme d'indexation DICVOL06 [6], intégré dans le logiciel Winplotr [7].

Les résultats de l'indexation montrent que les deux phases de ferricyanure de manganèse et de cadmium sont *iso-structuraux* et cristallisent dans le système cubique (**tableau III.12**). Cependant, le traitement des données de diffraction des trois autres phases de cuivre, cobalt et nickel n'a conduit à aucun résultat.

La présence et l'absence de certains pics de diffraction dans le diagramme de diffraction d'une phase ou l'autre est due probablement à l'orientation préférentielle des cristallites (figure III.13).

Tableau III.12 : Résultats de l'indexation des phases de ferricyanure de manganèse et de cadmium.

| Phase indexée | Paramètre de maille | Figure de mérite (M) | Figure de mérite (F) |
|--|--------------------------------|----------------------|-------------------------|
| $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $a = 10.5072(7) \text{ (\AA)}$ | $M(10) = 55$ | $F(10) = 22(0.007, 69)$ |
| $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $a = 10.6628(3) \text{ (\AA)}$ | $M(8) = 145$ | $F(8) = 67(0.003, 41)$ |

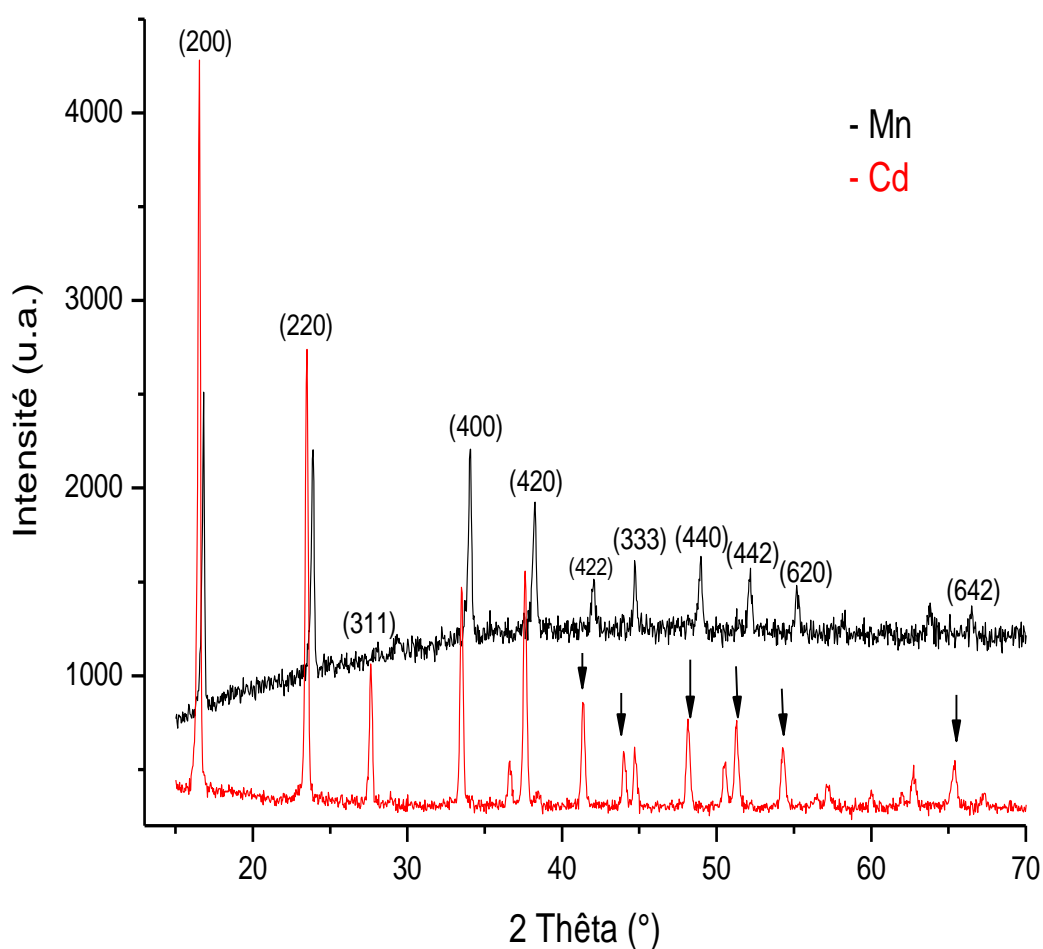


Figure III.13 : Indexation des diagrammes des ferricyanures de manganèse et de cadmium.

Les résultats globaux de l'indexation des deux diagrammes de diffraction des ferricyanures de manganèse et cadmium sont consignés, respectivement dans les annexes A1 et A2.

3. Analyse par le (MEB)

Afin de déterminer la taille des grains des échantillons des ferricyanures des métaux de transition (Cd, Mn, Co, Cu, Ni) et de vérifier leurs homogénéité, nous avons analysé ces 5 échantillons par MEB.

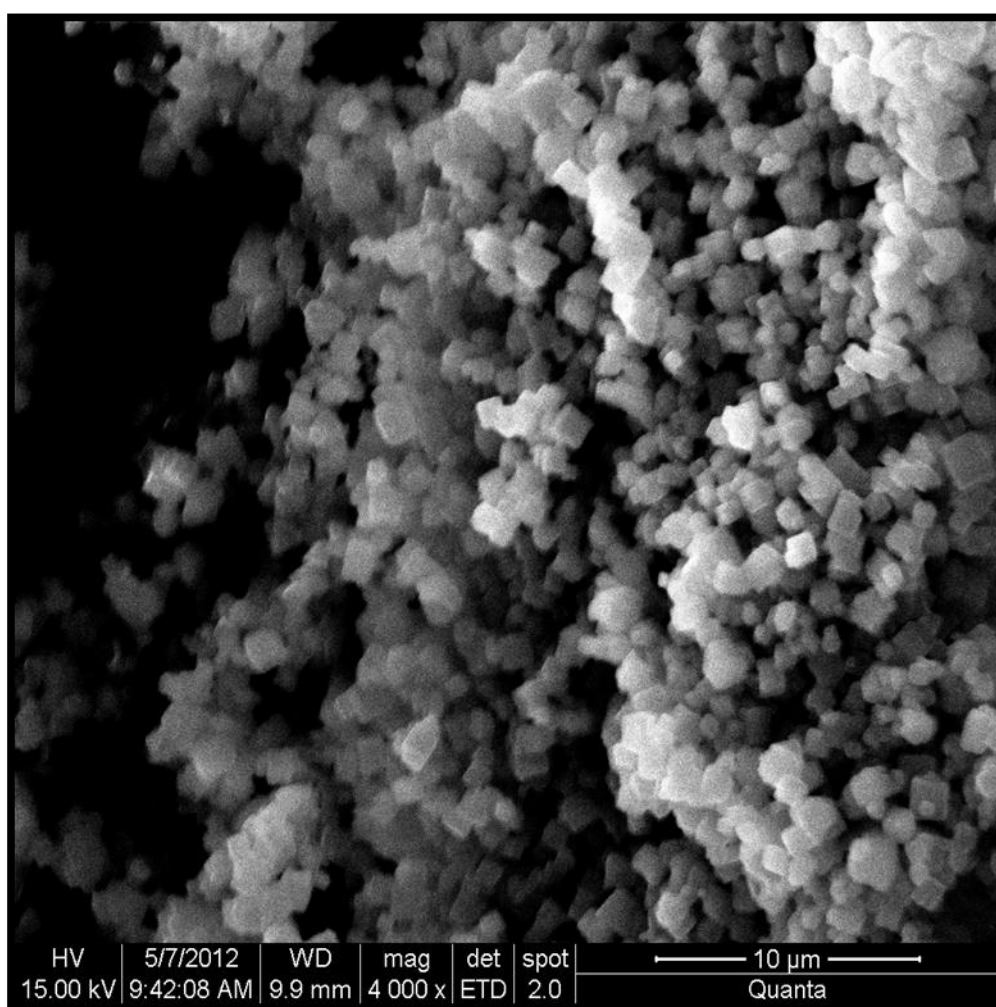


Figure III.14: Image par (MEB) du complexe $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

- L'image par MEB du complexe $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ montre des monocristaux homogènes sous forme cubique de taille micrométrique estimées entre 0.73 μm et 1.32 μm.

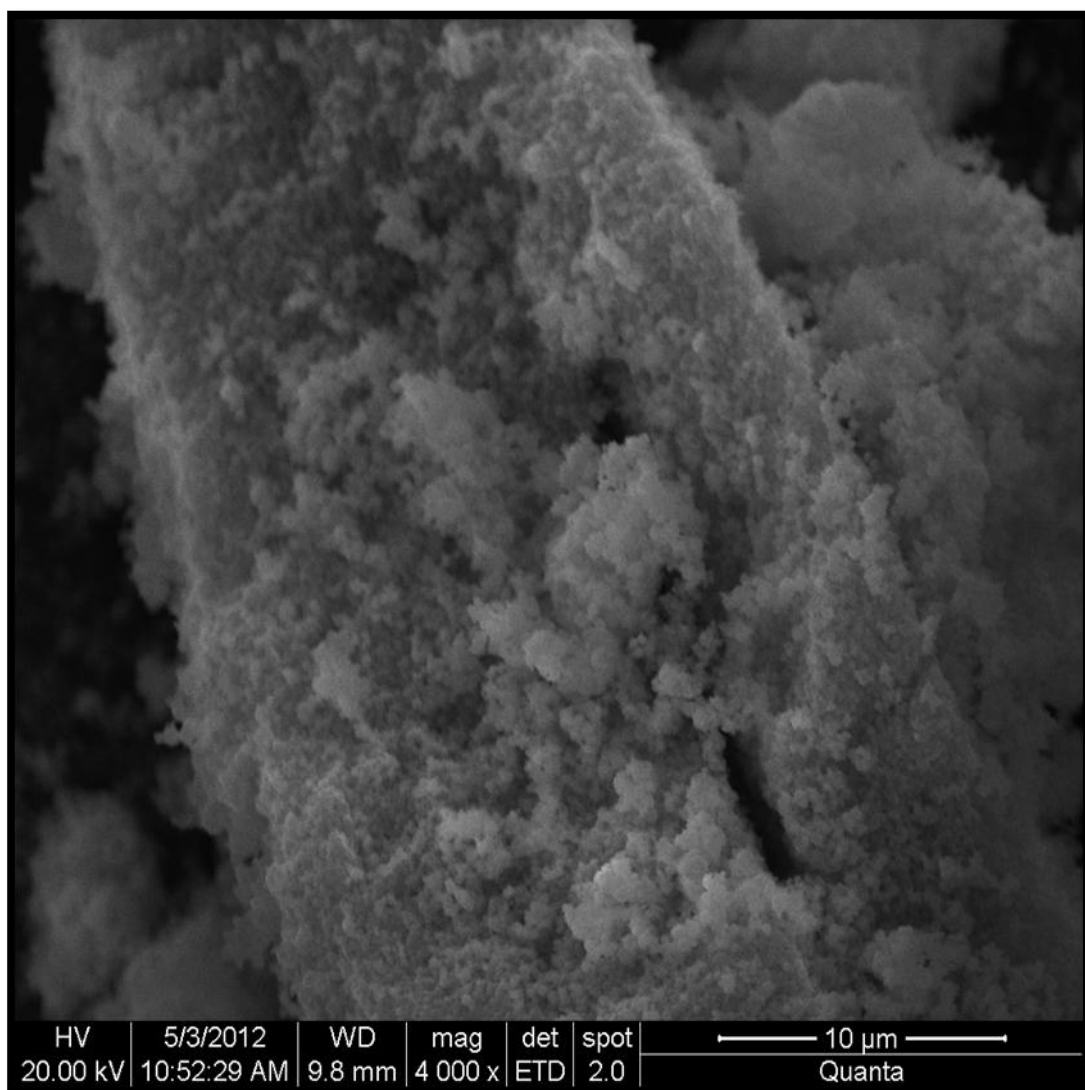


Figure III.15: Image par (MEB) du complexe $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

- L'image par MEB du complexe $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ montre une poudre polycristalline et homogène de taille micrométrique avec des cristallites variant de $0.7 \mu m$ à $3 \mu m$.

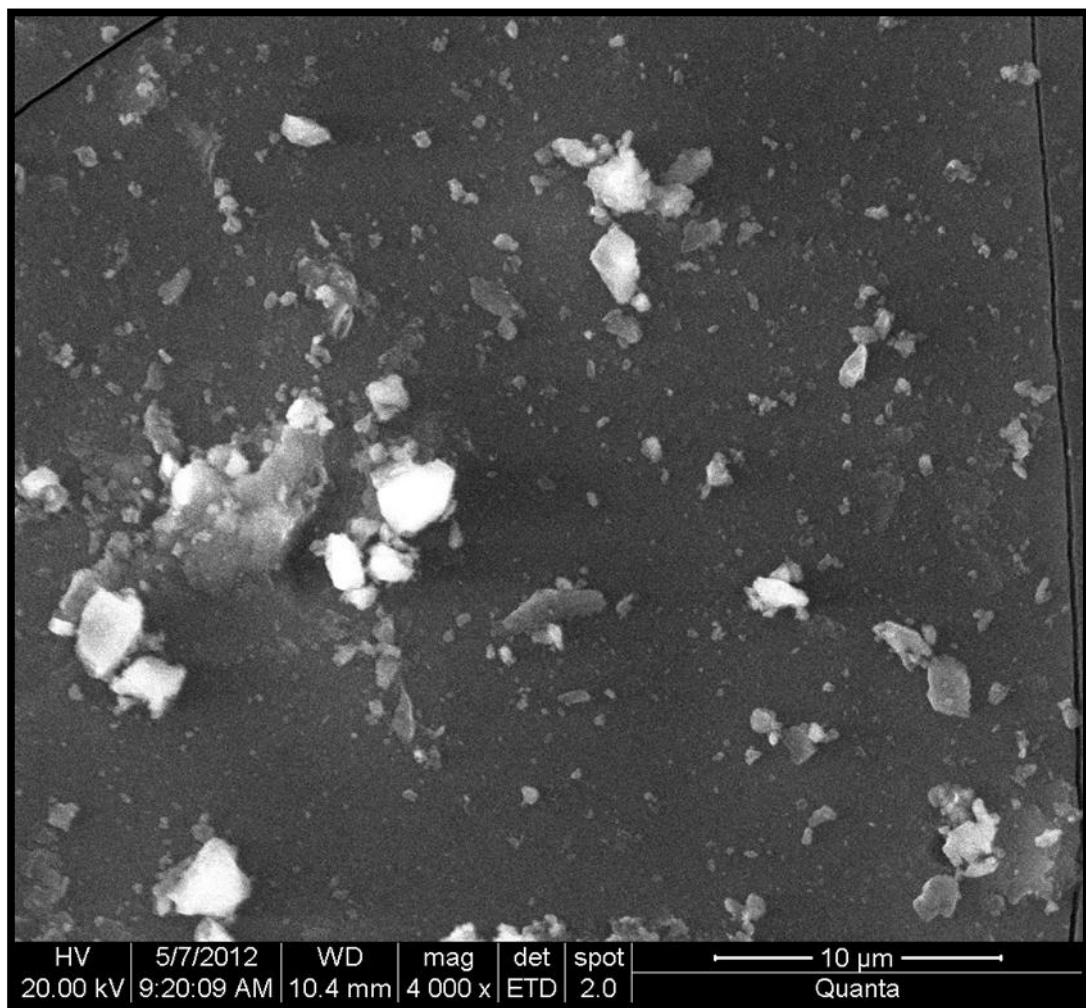


Figure III.16 : Image par (MEB) du complexe $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

- Il s'agit d'une poudre homogène et polycristalline. Les cristallites n'ont pas de forme bien définie. La différence en couleur (blanche et grise) attribuée au degré d'hydratation x .

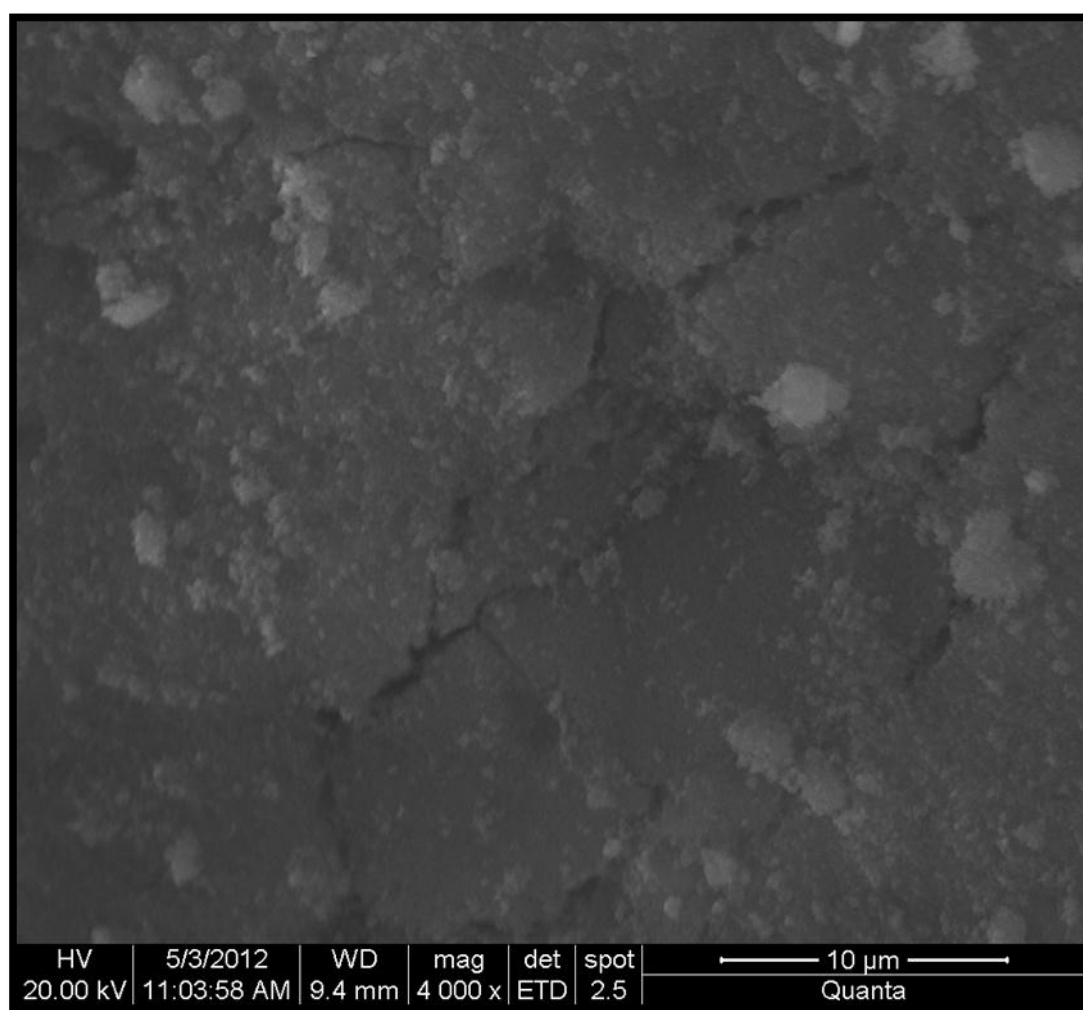


Figure III.17 : Image par (MEB) du complexe $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

- Le cliché par MEB du complexe $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ montre une poudre très fine, polycristalline et homogène.

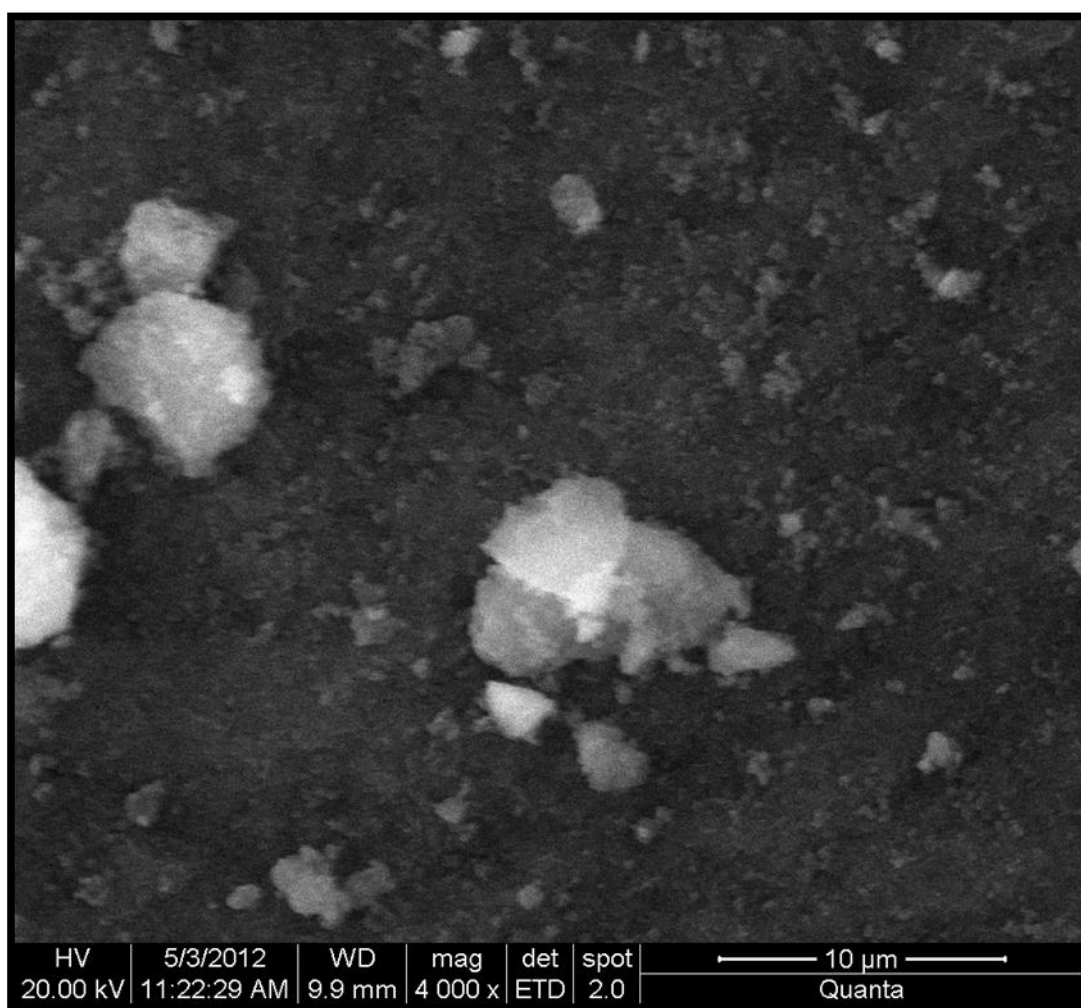


Figure III.18 : Image par (MEB) du complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

- Un Assemblage de cristaux sous forme d'oursins.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons effectué la synthèse par voie sono chimique des complexes ferricyanures des cinq métaux de transition ($A_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $A = Mn, Cd, Cu, Co$ et Ni), dans l'intérêt de trouver de nouveaux analogues de bleu de Prusse.

Les complexes synthétisés ont été analysés par : la spectroscopie (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), L'ensemble des résultats d'analyse nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La bistabilité des complexes $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ et $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, puisque ils possèdent deux types de liaison fer cyanure, $Fe^{III}-CN-M^{II}$ et $Fe^{II}-CN-M^{III}$ / $M = Cd, Ni, Mn$. C'est ce processus d'oxydo-réduction entre le fer et le métal de transition, qui donne la propriété magnétique à ces complexes.
- Les deux complexes $Co_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ et $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ contiennent un seul type de liaison fer cyanure $Fe^{III}-CN-M^{II}$ / $M = Co, Cu$.
- Les complexes $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ sont beaucoup mieux cristallisés par rapport au $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ et $Co_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.
- Le système cristallin des complexes $Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $Co_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, et $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ est cubique, d'un groupe d'espace $F-43m$, et les paramètres de maille sont $a = 10,14(\text{Å})$, $a = 10,29(\text{Å})$, $a = 10,22(\text{Å})$ respectivement.
- L'indexation des deux complexes $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ et $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, par le programme DICVOL 06 montrent qu'ils sont iso-structuraux et cristallisent dans le système cubique de paramètre de maille $a = 10,6628(\text{Å})$, $a = 10,5072(\text{Å})$ respectivement.
- Les clichés (MEB) des ferricyanures des métaux de transition $A_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, ($A = Mn, Cd, Cu, Co$ et Ni), ont montrés une poudre homogène, polycristalline et des cristallites de taille micrométrique, qui varient de $0,7 \mu m$ à $3 \mu m$.
- L'image (MEB) du complexes $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, a confirmée que les cristallites d'une morphologie cubique (taille estimée entre $0,73 \mu m$ et $1,32 \mu m$), ce qui est déjà indexé par la (DRX).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I

- [1] Arthur W. Adamson , Williaml. Waltz, Edoardo, Donald. Watts' Pauld.Fleischauer, Robert D. Lindholm .*photochemistry of transition metal coordination compounds*.**1968**.
- [2] Saioa Cobo Santamaria, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse III, paul sabatier, **2007**.
- [3] M. Avila, L.Reguera , J.Rodriguez-Hernandez , J.Balmaseda , E.Reguera , *Journal of Solid State Chemistry* 181. **2008** 2899–2907.
- [4] E. Reguera , E Marin , A. Calderon , J. Rodriguez-Hernandez, *Spectrochimica Acta Part A* 68 , 191–197, **2007**.
- [5] S Juszyk, C Johansson, M Hanson, A Ratuszna and G Malecki. *j. Phys.Condens. Matter* 6,5697-5706 **1994**.
- [6] Daniel M. Pajerowski, Justin E. Gardner, Daniel R. Talham,and Mark W. Meisel. *JACS articles* .**2009**.
- [7] Shin-Ichi Ohkoshi,Akira Fujishima,and Kazuhito Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc*, 120, 5349-5350. **1998**.
- [8] Z.Mitroova , M.Zentkova, M.marysko , J.Trpcevska, *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. 52. **2002**.
- [9] Marco Giorgetti, Mario Berrettoni , Silvia Zamponi, Pawel J. Kulesza, James A. Cox, *Electrochimica Acta* 51, 511–516, **2005**.
- [10] Jianwei Zhao, Yan Zhang , Chuanguo Shi, Hongyuan Chen, Lianming Tong , Tao Zhu , Zhongfan Liu, *Thin Solid Films* 515, 1847–1850,**2006**.
- [11] Jogendra N. Behera, Deanna M. D'Alessandro, Navid Soheilnia, and Jeffrey R. Long, *Chem. Mater*, 21, 1922–1926, **2009**.
- [12] Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto, *The Electrochemical Society*.**2002**
- [13] Hui Liu, Xian long Du , Peiyuan Gao, Jihua Zhao, Jian Fang , Weiguo Shen , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 572–577, **2010**.
- [14] M. Verdaguer and G. Girolami ,*Magnetic Prussian Blue Analogs*, page 228,**2004**.
- [15] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *science*, vol. 262, 3 december ,**1993**.

- [16] O. Sato, T. Lyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *science*, vol. 272. 3 may, **1996**.
- [17] S. Ayrault, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. J. Jones, C. Loos-neskovic. *Journal of solid state chemistry* 141, 475-485, **1998**.
- [18] Y. Miao, J. Chen, and X. Wu. *Colloid Journal*, Vol. 69, No. 3, pp. 334–337, **2007**.
- [19] Jia Zhang, Wen Yang, Hui Zhu, Jing Li, Fan Yang, Bailin Zhang, Xiurong Yang . *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 319–324, **2009**.
- [20] Shaohua Xu , Xuefeng Qian ,Gang Li, *Materials Research Bulletin* 43,135–140, **2008**
- [21] Jogendra N. Behera, Deanna M. D’Alessandro, Navid Soheilnia, and Jeffrey R. Long. *Chem. Mater*, 21, 1922–1926, **2009**.
- [22] Mikhail Shatruk, Alina Dragulescu-Andrasi, Kristen E. Chambers, Sebastian A. Stoian, Emile L. Bominaar, Catalina Achim, Kim R. Dunbar. *j. am. chem. Soc.*, 129, 6104-6116, **2007**.
- [23] Gemma Romualdo Torres . *Thèse de doctorat*, université de bordeaux 1 **2002**.
- [24] Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto. *The Electrochemical Society Interface* • Fall **2002**.
- [25] J.M. Domínguez-Vera, E. Colacio, *Inorg. Chem.* 42, 6983–6985, **2003**.
- [26] Julie L. Heinrich, Polly A. Berseth and Jeffrey R. Long. *Chem. Commun*, 1231, **1998**.
- [27] Edilso Reguera, José Fernandez-bertran , Jorge Balmaseda, *Transition Metal Chemistry* 24, 648-654, **1999**.
- [28] Wilde, R.E.; Ghosh, S. N.; Marshall, B. J. *Inorg. Chem*, 9, 2512, **1970**.
- [29] A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, **1976**.
- [30] Mami Yamada, Takuya Sato, Mikio Miyake, Yoshio Kobayashi . *Journal of Colloid and Interface Science* 315, 369–375, **2007**.
- [31] Guillaume Rogez, *thèse de doctorat*. Université de paris XI Orsay, **2002**.
- [32] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Peter, A. Ludi, *Inorg. Chem*, 16, 2704, **1973**.
- [33] H. J. buser, A. Ludi, W. Peter, D. schwarzenbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1299, **1972**.
- [34] F. Herren, P. Fischer, A. Ludi and W. Halg . *inorg. chem*, 19, 956-959, **1980**.

- [35] Bhattacharya, M.; Ganguli, S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, , 79, 1513,**1983**.
- [36] Bal, B.; Ganguli, S.; Bhattacharya, M., J. Phys. Chem, 88, 4575,**1984**.
- [37] Mohammadreza Shokouhimehr, Eric S. Soehnlén, Anatoly Khitrin , Soumitra Basu , Songping D. Huang . *Inorganic Chemistry Communications* 13,58–61,**2010**.
- [38] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi *Inorganic Chemistry, Vol. 16, No. 11, ,2704,1977*.
- [39] Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature*,378, 701, **1995**.
- [40] Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Inorg. Chem*,33, 5165. **1994**.
- [41] H. Tokoro and S. Ohkoshi. Photo-Induced Phase Transition in RbMnFe Prussian Blue Analog-Based Magnet.
- [42] Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, 272, 704. (b) Verdaguer, M. *Science*,272, 698,**1996**.
- [43] Saïoa Cobo Santamaria, *thèse de doctorat*. Université de Toulouse, **2007**.
- [44] Shin-ichi Ohkoshi, Kosuke Nakagawa, Keisuke Tomono, Kenta Imoto, Yoshihide Tsunobuchi, and Hiroko Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*,132, 6620–6621,**2010**.
- [45] a. V. Gadet, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, **1992** ; b. S. Ferlay, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, **1996** ; c. V. Escax, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, **2002** ; d. G. Rombaut, *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, Bordeaux,**2001**.
- [46] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 1023; M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Train, R. Garde, F. Fabrizi de Biani, C. Desplanches, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*,375, 2959. **1999**.
- [47] R, Rigamonti ,*Gazzetta Chimica Italiana*,67, 137-146.**1937**.
- [48] R, Rigamonti ,*Gazzetta Chimica Italiana*,67, 137-146.**1937**.
- [49] R,Rigamonti ,*Gazzetta chimica italiana*,68,803-809.**1938**.
- [50] Ayrault, S.; Jimenez, B.; Garnier, E.; Fedoroff, M.; Jones, D. J.; Loos-Neskovic, C. *Journal of Solid State Chemistry*,141, 475-485.**1998**.

- [51] Juszczak, S.; Johansson, C.; Hanson, M.; Ratuszna, A.; Malecki, G.
Journal of Physics Condensed Matter,6, 5697-5706,**1994**.
- [52] Gomez A, Reguera E,*International Journal of Inorganic Materials*,3,1045-1051,
2001.
- [53] Figgis B. N, Kucharski E.S, Raynes J. M, Reynolds P. A. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry* (1972)(1990), , 3597-3604,**1990**.
- [54] A. Ratuszna, G. Malecki, *Materials Science Forum*, 321, 947-953,**2000**.
- [55] Gomez, A., Lara, V., Boch, P., Reguera, E., *Powder Diffraction*,17(2),144-148,**2002**.
- [56] Ratuszna, A.; Juszczak, S.; Malecki, G.*Powder Diffraction*,10, 300-305,**1995**.
- [57] Ayrault S., Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E., Jones D, *Talanta*,42, 1581-1593,**1995**.
- [58] Van Bever, A.K. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*,57, 1259-1268,**1938**.
- [59] Amit Kumar · S.M. Yusuf · J.V. Yakhmi, *Appl Phys A*, 99: 79–83,**2010**.
- [60] E. Reguera , E. Marín , A. Calderón , J. Rodríguez-Hernandez ,*Spectrochimica Acta Part A* 68,191–197,**2007**.
- [61] Daniel M. Pajerowski, Justin E. Gardner, Daniel R. Talham, and Mark W. Meisel.
J. Am. Chem. Soc.,131, 12927–12936,**2009**.
- [62] J.-H. Parka, F. Frye, N.E. Anderson, D.M. Pajerowski, Y.D. Huh, D.R. Talham, M.W. Meisel ,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310, 1458–1459,**2007**.
- [63] David Basset Brown and D. F. Shriver *Am. Chem. Soc.*,BO, 3201,**1968**.
- [64] Amit Kumar, S.M. Yusuf, L. Keller, *Physica B* 385–386, 444–446.**2006**.
- [65] He Yun,dai Yao-dong,Huang Hong-bo,A.M.Ali,Lin Jun,Yu Zhi,xia Yuanfu ,*chin.phys.lett* ,vol20,No9,1630, **2003**.
- [66] Paul G.rasmussen ,E. A. meyers, *Polyhedron* vol. 3, No. 2, pp.183~190.**1984**.
- [67] Jogendra N. Behera, Deanna M. D'Alessandro, Navid Soheilnia, and Jeffrey R. Long ,*Chem. Mater*, 21,1922–1926, **2009**.

- [68] Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto ,*The Electrochemical Society Interface* **2002**.
- [69] Jianwei Zhao , Yan Zhang , Chuanguo Shi , Hongyuan Chen , Lianming Tong , Tao Zhu , Zhongfan L, *Thin Solid Films* 515, 1847–1850, **2006**.
- [70] Ling Zhu, Xueqiang Cao, Daowu Yang , *advances materials research* vols,233-235, pp54-57,**2011**.
- [71] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/sonochimie/>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II

- [1] K. Chandra, D. Ilaj, and S. P. Puri, David Basset Brown ,D. F. Shriver, *J. Ckeiiz. Phys*,46, 1466, **1967**.
- [2] O.Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *science*, vol 272,**1996**.
- [3] Douglas A. Skoog,F. James Holler,Timothy A.Nieman, *Principes d'analyse instrumentale* , page(404),édition de Boeck, **2003**.
- [4] Frédéric Thibault-starzyk, *Les matériaux micro et méso poreux: caractérisation*, Groupe français des zéolithes, page (51),edition EDP science,**2004**.
- [5] John Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caratérisation*, page (244), edition technip paris, **2001**.
- [6] Thomas Fleisch, *La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*, université de Montréal, Présentation dans le cadre du cours PHY 6560,**2004**.
- [7] Fouzi Bouanaka, *thèse de magister en électronique*,université mentouri Constantine, **2008**.
- [8] Duward Felix Shriver,Peter William Atkins, *Chimie inorganique*, page (135), 3^e edition de boeck ,**1999**.
- [9] Spectroscopie infrarouge. Http : www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf.
- [10] K. Peter C. Vollhardt,Neil E. Schore, *Traité de chimie organique*, page (444),4e edition de boeck ,**2004**.
- [11] Jean-Jacques Rousseau Alain Gibaud, *cristallographie géométrique et radiocristallographie*,3^e édition dunod.

- [12] M.Lifa Samir, *thèse de magister*, **2009**.
- [13] Eprince, *International tables for crystallography*, third edition, volume C. page 505.
- [14] G.F. Reynolds in *Physics and Chemistry of the organic Solid State*, Vol I, D. Fox et al., Eds., pp 223-286 .
- [15] Douglas A. Skoog,F. James Holler,Timothy A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale* 5^e edition De boeck, page 294.
- [16] Bertram Eugene Warren, *X ray diffraction Dover edition*,page 47,**1990**.
- [17] Cyril Platteau, *Thèse de Doctorat*,Université de Lille,**2004**.
- [18] www.u-picardie.fr/gagou/Diff-Poudre.pdf.
- [19] M.Dib Mohamed ilyes, *thèse de magister*,**2010**.
- [20] D. Louër, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick.
- [21] Nis Special Pub,846, 92, **1992**.
- [22] C. Runge, Phys. Z.,18, 509, **1917**.
- [23] P. M. De Wolff, *acta cryst*,10, 590,**1957**.
- [24] J. W. Visser, *appl. cryst*,2,89,**1969**.
- [25] P. E. Werner, Zeits. Krist., 120, 375, **1964**.
- [26] D. Louër et M. Louër, *j. appl. cryst*.5271-275,**1972**.
- [27] A. Boultif et D. Louër, *j. appl. cryst*. 24, 987-993,**1991**.
- [28] Boultif, A. & Louer, D. *j. appl. cryst*, 37, 724-731, **2004**.
- [29] P. M. Wolff, *J. Appl. Cryst*, 1, 108, **1968**.
- [30] G. S. Smith et R. L. Snyder, *j. appl. cryst*, 12, 60, **1979**.
- [31] [fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie électronique à balayage](http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_électronique_à_balayage).
- [32]<http://science-for-everyone.over-blog.com/article-le-meb-microscope-electronique-a-balayage-49566732.html>.
- [33] J. Faerber, *Institut de physique et chimie de matériaux de Strasbourg* Microscopie électronique à balayage, **page 05, 2004**.
- [34] Carole, *thèse de doctorat* de l'Université Paul Sabatier, **2007**.

[35] <http://www.mssmat.ecp.fr/IMG/gif/int.e.mat.gif>.

[36] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, édition de boeck *principe d'analyse instrumentale*, **2003**.

[37] <http://www.mssmat.ecp.fr/IMG/gif/schema1.gif>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III

[1] M. Avila , L.Reguera , J.Rodri'guez-herna'ndez , J.Balmaseda , E.Reguera.*Journal of Solid State Chemistry* 181, 2899–2907, **2008**.

[2] Surendra Nath Ghosh *J. inorg, nucl. Chem*, Vol. 36, pp. 2465-2466, **1974**.

[3] K. Chandra, D. Ilaj, and S. P. Puri, David Basset Brown, D. F. Shriver. *J. Ckeiiz. Phys*, **46**, 1466, **1967**.

[4] S. Ayrault, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoro, D. J. jones, C. loos-neskovic.

Journal Of Solid State Chemistry 141, 475-485, **1998**.

[5] Bo Gao, Jinli Yao, Desheng xue ,*Physica B* 406,2528–2531, **2011**.

[6] Boultif, A. Louer, D. *j. appl. cryst.*37,724-731, **2004**.

[7] T. Roisnel, J.Rodriguez-carvajal. *Winplotr*, a graphic tool for powder diffraction (version avril **2012**).

Résumé

Ce travail a pour objectif, la synthèse des complexes ferricyanures de métaux de transition (cuivre, cobalt, nickel, manganèse, et de cadmium) par voie sonochimique, et l'analyse de ces complexes par la technique spectroscopique (FTIR), la diffraction des rayons x (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La caractérisation de ces échantillons par la spectroscopie (IR) affirme la présence de deux types de liaison de fer-cyanure, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$ dans les complexes $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, provenant du processus d'oxydoréduction, ce qui n'est pas le cas pour les complexes $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ou on remarque un seul type de liaison fer-cyanure $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN}$.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que nos complexes ferricyanures de métaux de transitions (Cd, Mn, Co, Ni, Cu) sont polycristallins.

L'indexation des phases $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, par le programme DICVOL06 montre qu'ils sont iso-structuraux et cristallisent dans le système cubique de paramètre de maille $a = 10.6628 \text{ (\AA)}$, $a = 10.5072 \text{ (\AA)}$ respectivement, ce qui correspond exactement à la bibliographie et l'identification des trois autres phases des ferricyanures de cuivre, cobalt et de nickel a été faite d'après la base de données de diffraction des poudres PDF/2 de l'ICCD.

L'analyse par la microscopie électronique à balayage confirme l'homogénéité et la polycristallinité de ces complexes avec des tailles de cristallites variant de $0.7 \mu\text{m}$ à $3 \mu\text{m}$. Et l'image MEB du $\text{Mn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, nous montre des cristallites de forme cubique de taille estimée entre $0.73 \mu\text{m}$ et $1.32 \mu\text{m}$, ce qui est déjà consolidé par la DRX.

Mots clés

Synthèse sonochimique, bleu de prusse, hexacyanoferrates (III), métaux de transition, analogues de bleu de prusse.

Summary

This work aims at the synthesis of complex ferricyanides transition metals (copper, cobalt, nickel, manganese, and cadmium) by sonochemical method and characterization of these complexes by spectroscopic technique (FTIR), diffraction x-ray (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

The characterization of these samples by (IR) states affirms the presence of two types of binding iron-cyanide, Fe^{III}-CN and Fe^{II}-CN in complexes Cd₃ [Fe (CN) ₆] ₂. x H₂O, Ni₃ [Fe (CN) ₆] ₂. x H₂O and Mn₃ [Fe (CN) ₆] ₂. x H₂O, from the redox process, which is not the case for complexes Co₃ [Fe (CN) ₆] ₂. x H₂O and Cu₃ [Fe (CN) ₆] ₂. x H₂O. Where we see only one type of iron binding cyanide Fe^{III}-CN.

The analysis by X-ray diffraction shows that our complex ferricyanides transition metals (Cd, Mn, Co, Ni, Cu) are polycrystalline.

The indexing phase Cd₃ [Fe (CN) ₆] ₂. x H₂O and Mn₃ [Fe (CN) ₆].x H₂O, by the program DICVOL06 shows that they are iso-structural and crystallize in the cubic system with lattice parameter a = 10.6628 (Å), a = 10.5072 (Å), respectively, which corresponds exactly to the bibliography and the identification of three phases ferricyanides copper, cobalt and nickel was made with the data base powder diffraction PDF/2.

Analysis by scanning electron microscopy confirms the homogeneity and polycrystallinity of these complexes with size is between 0.7 μm and 3 μm. SEM image of Mn₃ [Fe (CN) ₆].x H₂O shows crystallites of cubic shape with sizes between 0.73 μm and 1.32 μm, which is already established by XRD.

Key Words

Sonochemical synthesis, Prussian blue, hexacyanoferrates (III), Transition metals, Prussian blue analogs.

ملخص

يهدف هذا العمل الى اصطناع المعقدات للمعادن الانتقالية للفيريسيانيديات (النحاس والكوبالت والنيكل والمنجنيز، والكاديوم) بواسطة الطريقة الكيميائية الصوتية ، ودراسة هذه المعقدات انطلاقا من مطيافية تحت الحمراء، وانعراج الأشعة السينية على المساحيق والمجهر الإلكتروني الانسحابي.

دراسة هذه العينات بالمطيافية تحت الحمراء تثبت وجود نوعين من الروابط حديد-سيانور،

$Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ في المعقدات $Fe^{III}-CN$ et $Fe^{II}-CN$

$Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$, الناتجة من عملية الأكسدة و الارجاع، وهي ليست الحالة بالنسبة للمعقدات

$Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ و $Co_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ أين نرى نوع واحد فقط من الرابطة حديد-سيانور. $Fe^{III}-CN$.

التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية على هذه المساحيق تثبت أنها متعددة البلورات.

دراسة الطورين $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ و $Cd_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ بالبرنامج DICVOL06 يبين

أن لهم نفس البنية و يتبلوران في شكل مكعب بالمعيارين، $a = 10.6628$ (Å) و $a = 10.5072$ (Å) على التوالي وهذه النتائج تتوافق مع المراجع.

الدراسة بالمجهر الإلكتروني الانسحابي يؤكد التجانس و تعدد البلورات لهذه المعقدات بمقياس يتراوح بين

0.7 ميكرومتر و 3 ميكرومتر. صورة المجهر الإلكتروني الانسحابي بالنسبة لـ $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ تظهر لنا الشكل المكعبي للكريستاليت بمقاييس تتراوح بين 0.73 ميكرومتر و 1.32 ميكرومتر و هذا أثبتته طريقة انعراج الأشعة السينية على المساحيق.

الكلمات المفتاحية

الاصطناع الكيميائي الصوتي، أزرق البروس، هيكساسينوفيرات III، المعادن الانتقالية، شبائه أزرق البروس .

ANNEXES

Annexe A1 : Résultats de l'indexation du diagramme de diffraction de ferricyanure de manganèse.

DIRECT PARAMETERS: A= 10.50720 VOLUME= 1160.01

STANDARD DEVIATIONS: 0.00068

REFINED ZERO-POINT SHIFT: -0.0152 deg. 2-theta

| H | K | L | D _{OBS} | D _{CAL} | D _{OBS} -D _{CAL} | 2TH. _{OBS} | 2TH. _{CAL} | DIF.2TH. |
|---|---|---|------------------|------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|----------|
| 2 | 0 | 0 | 5.25049 | 5.24889 | 0.00159 | 16.873 | 16.878 | -0.005 |
| 2 | 2 | 0 | 3.71317 | 3.71253 | 0.00065 | 23.946 | 23.950 | -0.004 |
| 4 | 0 | 0 | 2.62544 | 2.62566 | -0.00022 | 34.123 | 34.120 | 0.003 |
| 4 | 2 | 0 | 2.34825 | 2.34858 | -0.00033 | 38.299 | 38.293 | 0.006 |
| 4 | 2 | 2 | 2.14415 | 2.14403 | 0.00012 | 42.109 | 42.112 | -0.002 |
| 3 | 3 | 3 | 2.02182 | 2.02146 | 0.00036 | 44.791 | 44.799 | -0.008 |
| 5 | 1 | 1 | | 2.02146 | 0.00036 | | 44.799 | -0.008 |
| 4 | 4 | 0 | 1.85625 | 1.85689 | -0.00063 | 49.036 | 49.018 | 0.018 |
| 4 | 4 | 2 | 1.75057 | 1.75072 | -0.00015 | 52.211 | 52.206 | 0.005 |
| 6 | 0 | 0 | | 1.75072 | -0.00015 | | 52.206 | 0.005 |
| 6 | 2 | 0 | 1.66117 | 1.66091 | 0.00026 | 55.254 | 55.263 | -0.009 |
| 6 | 4 | 2 | 1.40390 | 1.40380 | 0.00010 | 66.554 | 66.559 | -0.005 |

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 10

.- LINES INDEXED = 10

.- LINES CALCULATED = 69

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.6720E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.6604E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- $M(10) = 54.7$

2.- $F(10) = 21.9(0.0066, 69)$

Annexe A2 : Résultats de l'indexation du diagramme de diffraction de ferricyanure de cadmium.

DIRECT PARAMETERS : $A = 10.66276$ VOLUME = 1212.30

STANDARD DEVIATIONS : 0.00025

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0044 deg. 2-theta

| H | K | L | D _{OBS} | D _{CAL} | D _{OBS} -D _{CAL} | 2TH.OBS | 2TH.CAL | DIF.2TH. |
|---|---|---|------------------|------------------|------------------------------------|---------|---------|----------|
| 2 | 0 | 0 | 5.33174 | 5.33277 | -0.00103 | 16.614 | 16.610 | 0.003 |
| 2 | 2 | 0 | 3.77079 | 3.77054 | 0.00025 | 23.575 | 23.576 | -0.002 |
| 3 | 1 | 1 | 3.21578 | 3.21544 | 0.00034 | 27.719 | 27.721 | -0.003 |
| 4 | 0 | 0 | 2.66606 | 2.66603 | 0.00004 | 33.588 | 33.588 | 0.000 |
| 4 | 2 | 0 | 2.38460 | 2.38453 | 0.00006 | 37.693 | 37.694 | -0.001 |
| 4 | 2 | 2 | 2.17662 | 2.17675 | -0.00013 | 41.452 | 41.449 | 0.003 |
| 4 | 4 | 0 | 1.88508 | 1.88509 | -0.00001 | 48.238 | 48.237 | 0.000 |
| 4 | 4 | 2 | 1.77763 | 1.77727 | 0.00036 | 51.358 | 51.369 | -0.011 |
| 6 | 0 | 0 | | 1.77727 | 0.00036 | | 51.369 | -0.011 |

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 8

.- LINES INDEXED = 8

.- LINES CALCULATED = 41

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

$\langle Q \rangle = 0.2664E-04$

$\langle \Delta(2-THETA) \rangle = 0.2917E-02$

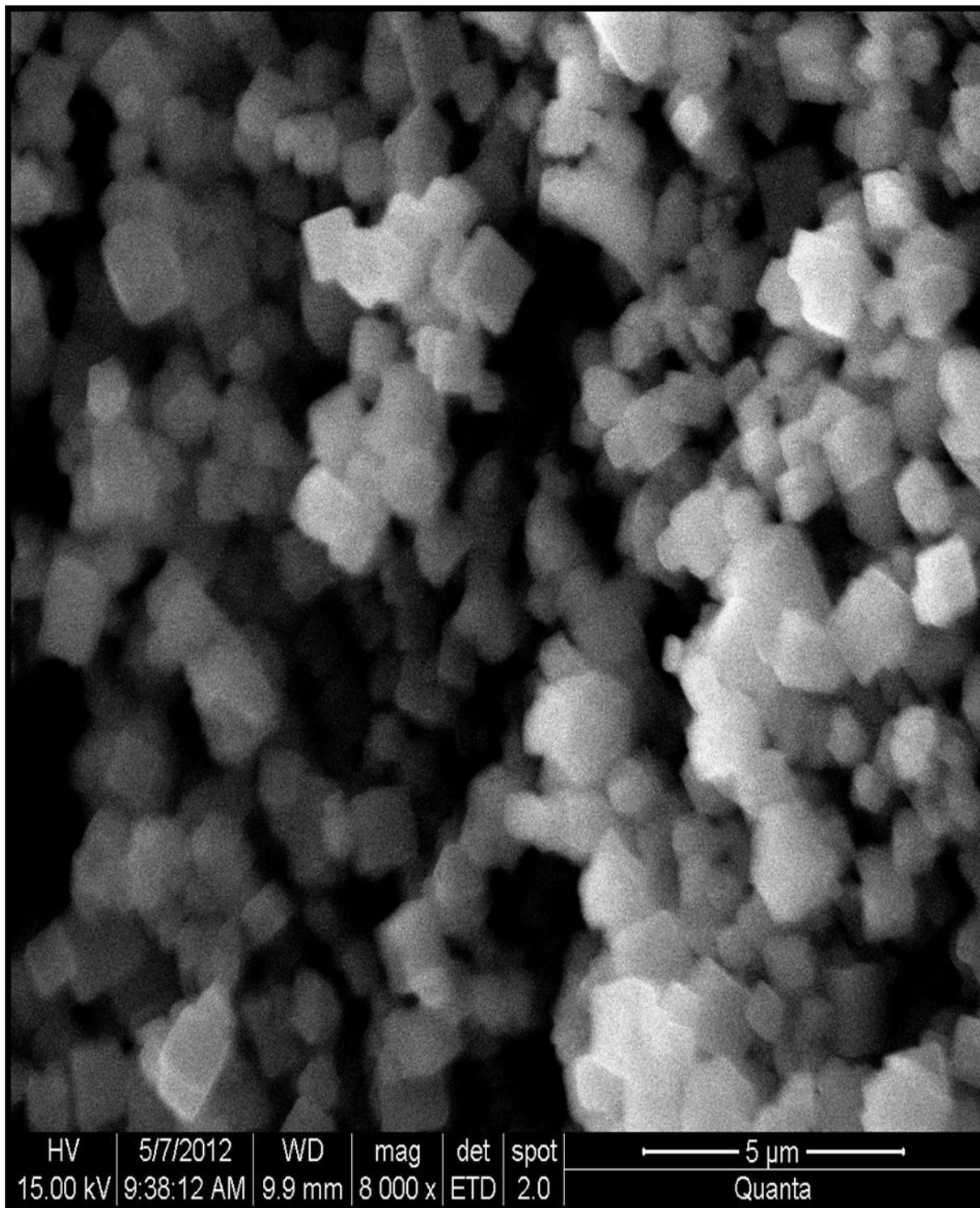
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

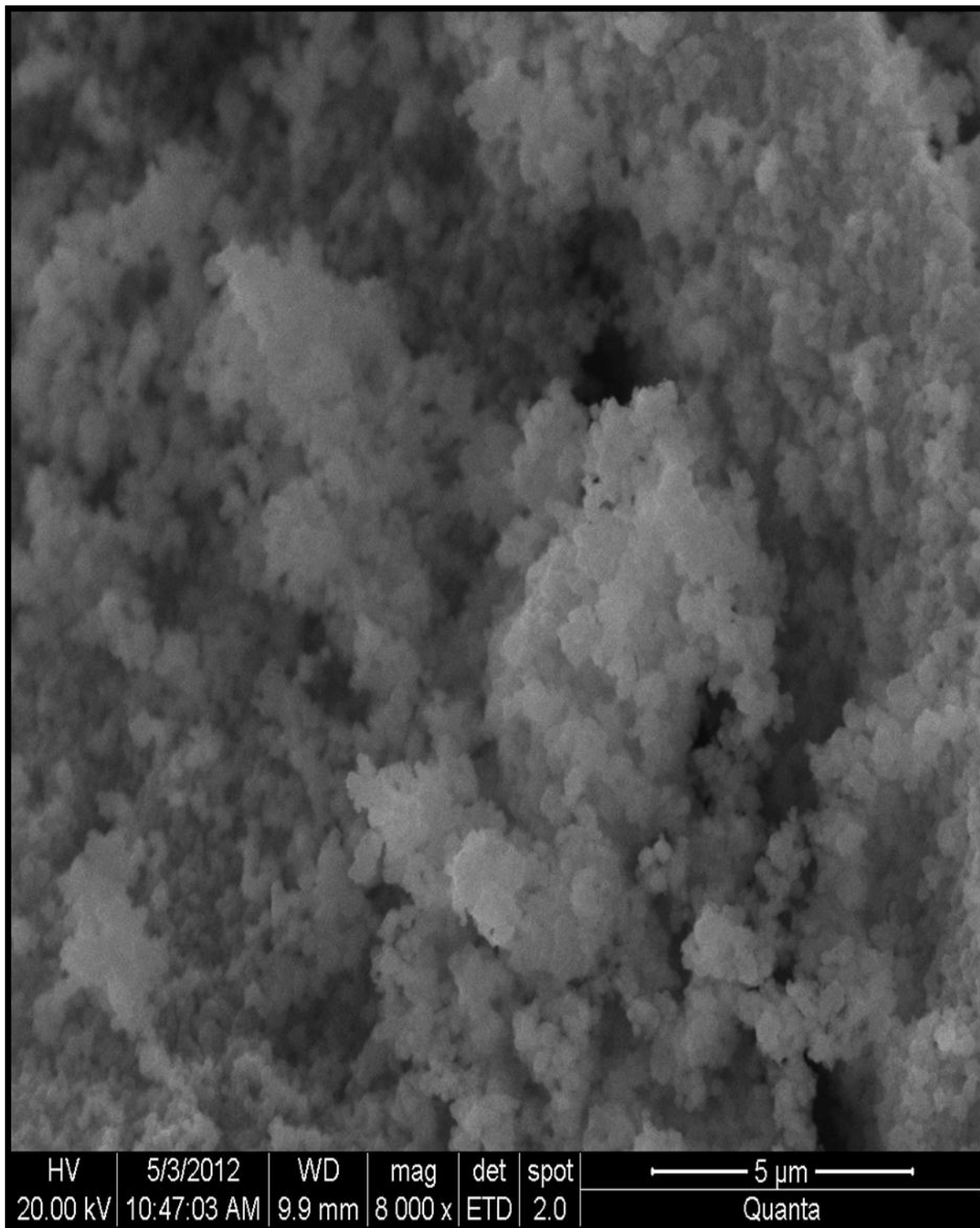
* FIGURES OF MERIT

$$1.- M(8) = 144.9$$

$$2.- F(8) = 66.9(0.0029, 41)$$

Annexe A3 : cliché (MEB) du complexe $Mn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

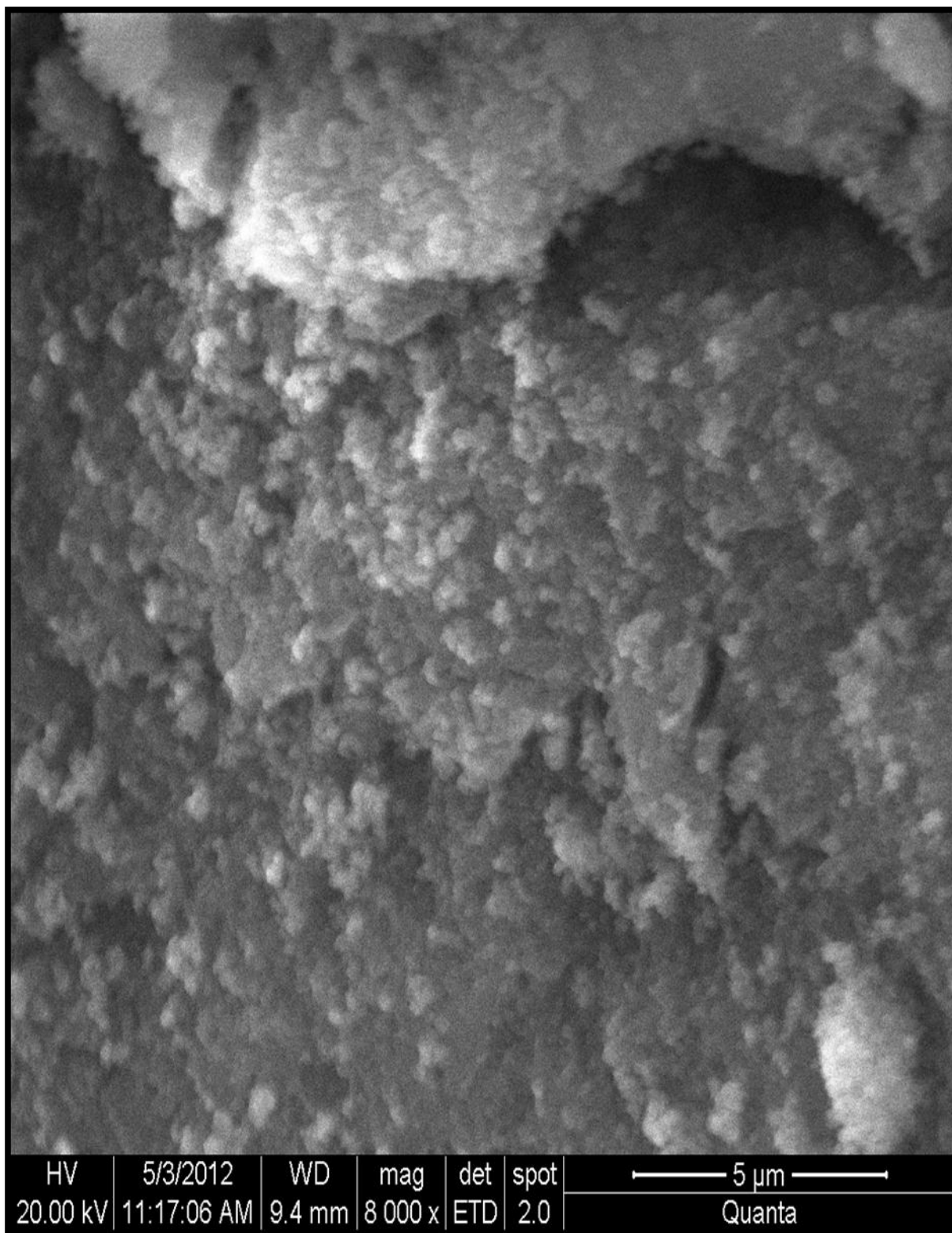


Annexe A4 : cliché (MEB) du complexe $\text{Cd}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Annexe A5: cliché (MEB) du complexe $\text{Co}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.



Annexe A6: cliché (MEB) du complexe $\text{Cu}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.



Annexe A7: cliché (MEB) du complexe $Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

