

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère d'enseignement supérieur et de la recherche Scientifique

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE Présentée

Par

M^{elle}. BOUFAS SIHEM

Pour obtenir

LE GRADE DE MAJISTER EN CHIMIE

Option : CRISTALLOGRAPHIE

**SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DECOMPOSES
A BASE D'ETAIN II ET D'ETAIN IV**

Soutenu prévue le : 09/11/2004

Devant la commission d'examen

M.SEBAIS

Président

Professeur à l'Université Mentouri de Constantine

H.MERAZIG

Rapporteur

Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine

A.BENMOUSSA

Examineur

Professeur à l'Université d'Annaba

C.BOUDAREN

Examineur

Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine

*SOMEBODY DREAM OF SUCCESS,
WHILE OTHERS WORK HARDELLY
TO GET IT*

DEDICACES

Je dédie ce travail

✓ *A mes parents*

Vous m'avez élevé dignement, vous vous êtes toujours sacrifié pour moi, vous n'avez cessés de donner sans attendre à recevoir. Trouvez dans ce travail le fruit du gain que vous m'avez semé. Que dieu vous garde pour moi

Retrouvez dans ce travail, l'expression de mon grand amour et ma grande gratitude.

✓ *A mon frère, sœurs et beaux frères.*

Pour le soutien moral, l'aide dont vous m'avez entouré, trouver dans ce travail mon profond dévouement, trouver dans ces lignes ma grande affection et mon grand amour

✓ *A mes nièces et neveux*

Votre innocence m'a toujours fait oublier les moments difficiles.

Que dieu soit avec vous à chaque instant et qu'il vous accorde les titres les plus honorables.

✓ *A mes amis (es)*

Amer, Hasna, Hichem, lotfi, Mounia, Nerdjes, Nadir, Wahiba.....

Pour l'esprit d'amitié et d'aide que vous avez fait preuve. Pour le soutien moral. Retrouvez dans ce travail, l'expression de mon grand amour et ma grande gratitude et mon grand respect.

✓ *A mes collègues :*

Amira, Chahra, Sabrina, Maamar, Meriem, Sofiane.

Je n'oublierai jamais les bons moments qu'on a passé ensemble. Trouver dans ce travail mon grand dévouement.



REMERCIEMENTS



Ce travail a été effectué au département de chimie inorganique de l'Université Mentouri de Constantine, au laboratoire de chimie Moléculaire du contrôle de l'environnement et des mesures physico-chimiques, sous la direction de Mr H.Merazig, maître de conférence à l'Université de Constantine, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour avoir superviser ce travail, pour m'avoir inspirer ce sujet, de l'estime et la confiance qu'il m'a accordé.

Pour tout l'aide attentive et ses conseils précieux, pour sa patience et son dynamisme communicatif dont il m'a entouré, pour son sourire qui fait oublier les difficultés les plus pénibles.

Un grand homme de cœur qui respecte les valeurs et les principes de la vie. Trouvez dans ce travail tout mes remerciement, mon dévouement et ma profonde gratitude et le témoignage de mon profond respect.

J'adresse mes remerciements à Monsieur M. Sebais, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui m'as fait le grand honneur de présider mon jury de thèse.

A Monsieur A.Benmoussa, Professeur à l'université d'Annaba qui m'as fait l'honneur de participer à ce jury.

A Monsieur C.Boudaren, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine qui à accepter de juger ce travail.

Je remercie également Madame L.Bendjedou, Madame Y.Djebli et Monsieur S.Bouassida. J'ai était très sensible par votre coopération, vos conseils, et surtout vos encouragements, font que j'ai pu mener a bien ces travaux, Veuillez bien trouver ici le témoignage de ma grande reconnaissance, et mon profond respect.



Je dédie ce travail également à : **M^{me}Y.Djebli , M^{me}L.Bendjedou, M^{er} Boudarene, S. Bouassida.M^{er} A. Bouchaar.**

J'ai été très sensible par votre coopération, vos conseils, et surtout vos encouragements, font que j'ai pu mener à bien ces travaux, Veuillez bien trouver ici le témoignage de ma grande reconnaissance, et mon profond respect.

✓ *A toute ma famille*

✓ *A tout mes enseignants (es)*

✓ *A tout les cristallographes*

SOMMAIRE

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	Page 1
-----------------------	-----------

PREMIER CHAPITRE

ETUDE PRELIMINAIRE

SPECTROSCOPIE D'EMISSION DES RAYONS X

FLUORESCENCE X

I - Introduction	5
II – Méthode de diffraction	6
III – Méthodes spectroscopiques	6
IV – Autres méthodes	8
V – La fluorescence X	10
V-1- Principes de la spectroscopie d'émission X	10
V-2- Procèdes d'excitation des spectres X	14
V-3- Différents types de spectrométrie	19
V-4- Spectromètres de fluorescence X usuels	21
V-4-1- Constitution des spectromètres à dispersion en longueur d'onde	21
V-4-1-1- Spectromètres séquentiels	21
V-4-1-2- Spectromètres simultanés	24
V-4-2- Constitution des spectromètres à dispersion d'énergie	25
V-5- Pratique de l'analyse	28
V-6- Que peut-en attendre de la spectrométrie des rayons X	31
V-7- Exemples	34
V-7-1- Industrie minière et cimenteries	34
V-7-2- Métallurgie	35
V-7-3- Chimie et géologie	35
V-7-4- Biologie et médecine	36
V-7-5- Etude de pollution	37
V-7-6- Analyse de surfaces et de couches minces	37
VI Conclusion	38
VII Bibliographie	39

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES A BASE D'ETAIN IV

CHAPITRE II : PARTIE I

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DU COMPOSE $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$

I-Introduction	41
II- Synthèse	41
III-Etude cristallographique	42
III-1-Enregistrement des intensités	42
III-2-Résolution de la structure	42
VI- Description de la structure	47
V-Environnement des atomes d'étain et de magnésium	48
V-1-a- environnement de l'atome d'étain	48
V-1-b- environnement de l'atome de magnésium	49
V-2- Description de l'empilement	50
V-2-a- Enchaînement des polyèdres de coordination $[SnF_6]^{2-}$	50
V-2-b- Enchaînement des polyèdres de coordination $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	51
IV - Cohésion cristalline	54
VII-Etude comparative	59
VIII-Conclusion	58

CHAPITRE II : PARTIE II

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES DE TYPE $M\text{SnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$)



I-Introduction	59
II- Partie expérimentale	60
III-Etude cristallographique	61
III-Techniques utilisées	63
VI- Description de la structure	69
V-Environnement des atomes d'étain et de zinc	70
V-1-a- environnement de l'atome de zinc	71
V-1-b- environnement de l'atome d'étain	72
V-2- Description de l'empilement	73
VI- Cohésion cristalline	74
VII-Etude comparative	77
VIII-Conclusion	80
VIII- Bibliographie	80



***SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES A BASE
D'ETAIN II***

CHAPITRE III

***SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE
DU COMPOSE $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$***



I-Introduction	81
II- Synthèse	81
III-Détermination de la structure cristalline	82
IV- Techniques utilisées	83
V-Description de la structure	87
V-Environnement des atomes	93
V-1-a- environnement de l'atome d'étain Sn(3)	93
V-1-b- environnement de l'atome de d'étain Sn(1)	95
V-1-c- environnement de l'atome de d'étain Sn(2)	97
V-1-d- environnement de l'atome du césium	98
V-1-e- environnement de l'atome de baryum	100
V-1-f- environnement de l'atome d'oxygène	103
VI- Géométrie	104
V-Conclusion	113
VI- Bibliographie	114



ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE FLUORESCENCE X

I-Introduction	115
II- Pratique de l'analyse	116
I-1-L'analyse des produits de départ SnF ₂	116
I-1-a-Condition d'enregistrement	116
I-1-b- Les résultats	117
I-1-c- Etude comparative	118
II- L'analyse des composés de type MSnF ₆ , 6H ₂ O	119
II- L'analyse du composé Cs ₂ Ba ₂ Sn ₄ Cl ₁₂ O	121
III-1-L'analyse de l'échantillon B101	121
III-2-L'analyse de l'échantillon B71	122
III-3-L'analyse de l'échantillon C81	122
III-4-L'analyse de l'échantillon CC91	123
III-5-L'analyse de l'échantillon CC101	123
III-6-L'analyse de l'échantillon CC121	123
III-7-L'analyse de l'échantillon CC141	124
III-8-L'analyse de l'échantillon CC21	124
CONCLUSION GENERALE	125
ANNEXE I	126
ANNEXE II	129
ANNEXE IIIA	131
ANNEXE IIIB	133
ANNEXE IV	135
ANNEXE V	139

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La chimie présente la particularité d'être une science relativement récente, apparue seulement à la fin du XVIIIème siècle, à la suite des travaux et des réflexions de Lavoisier, il y a un peu plus de deux cents ans. Avant Lavoisier, l'étude de la matière et des quelques réactions chimiques qui avaient été découvertes était considérée sous l'angle de l'alchimie, une pseudo-science ésotérique.

A partir du début du XIXème siècle, les chimistes vont employer des méthodes rigoureuses, rendues possibles par les progrès de la physique, particulièrement grâce aux travaux sur les gaz et sur l'électricité.

Vers la fin du XIXème siècle, les premières théories sur la matière ont permis de simplifier la chimie. Ces théories recouvrent deux domaines :

- celle de la structure moléculaire, avec la notion de valence et de stéréochimie,
- celle de la réactivité chimique, qui se base sur les études cinétique et thermodynamique.

Au cours du XXème siècle, ce sont les théories des *mécanismes réactionnels*, qui vont permettre de grandes avancées de la chimie. Les mécanismes réactionnels justifient les réactions chimiques par des déplacements d'électrons entre des groupes d'atomes, des déplacements inter ou intramoléculaires.

A la fin des années cinquante, la *chimie quantique*, la mécanique quantique adaptée à la chimie, va aussi créer une nouvelle approche de la réactivité chimique, en permettant d'analyser les réactions chimiques selon désormais trois axes : le contrôle de charge, le contrôle stérique et le contrôle orbitalaire.

Sur le plan de la chimie expérimentale, l'apparition des *techniques spectroscopiques* va considérablement faciliter la tâche du chimiste et donc accélérer l'évolution de la chimie. La matière solide, longtemps regardée comme un arrangement atomique tridimensionnel parfait, séduit aujourd'hui par ses écarts à l'idéalité : défauts, incommensurabilités, désordres ou présence de phases amorphes. Pour une étude fine de ces écarts et une interprétation des propriétés macroscopiques des solides, de nouvelles voies d'analyse ont récemment vu le jour. Par exemple la cristallographie s'est considérablement enrichie, principalement par le biais de

programmes informatiques performants autorisant de réelles avancées et le recours à des diffractomètres et microscopes électroniques de nouvelle génération.

Ces diffractomètres se basent essentiellement sur les phénomènes de diffraction par rayons X. Pour cela nous disposons, dans notre laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-chimiques, du département de chimie de l'Université Mentouri de Constantine[1], de l'une des techniques les plus sophistiquées : Le diffractomètre à quatre cercles ENRAF-NONIUS lié à un ordinateur via une interface, dans lequel est implanté un programme permettant la mesure des intensités diffractées, il s'agit du programme CAD4[2].

Par ce moyen on a pu mener à bien des études structurales de quelques composés à base d'étain.

Comme la plupart des fluorures mixtes d'étain divalent, de métaux de transition, de métaux alcalins et alcalino-terreux, sont d'excellents conducteurs ioniques fluorés et ont des applications potentielles : sondes de pression et électrolytes solides dans les batteries solides. Le PbSnF_4 [3] est le conducteur ionique le plus performant, qui a été déjà utilisé pour la fabrication d'un prototype de sonde à oxygène. Une première étude des systèmes SnF_2/MF_2 avait été réalisée par Donaldson et Senior en 1969 [4]. Ces auteurs avaient isolé deux séries de composés, les trifluorostannates(II) $\text{M}(\text{SnF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les pentafluorodistannates(II) $\text{M}(\text{Sn}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et déterminé les mailles cristallines, mais les structures n'avaient pas été résolues. En 1975, Buguenno-Velasquez effectua, sous la direction de G. Denes, des cristallisations dans des conditions similaires, mais n'a pas pu confirmer l'existence des composés signalés par Donaldson et Senior. Par contre, de gros monocristaux de $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Zn) furent obtenus ; leurs mailles cristallines furent déterminées et leurs propriétés thermiques, magnétiques et optiques furent étudiées [5].

En 1980, Maury et al. déterminèrent la structure de $\text{CoSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à partir d'un monocristal préparé dans les mêmes conditions que celles de Buguenno-Velasquez. La structure ionique suivante fut trouvée, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{SnF}_3)_2]^-$ [6]. La structure confirma la formulation trouvée par Buguenno-Velasquez.

L'équipe de notre laboratoire a réussi à synthétiser et résoudre la structure de composés du système SnF_2/MF_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ et Zn), qu'ils ont préparés sous la forme de larges monocristaux. La structure cristalline des cinq composés de type $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Zn}$ et Mg) a été résolue dans le système trigonal[7]. Les cinq composés sont isotypes et leur structure est identique à celle trouvée pour $\text{FeSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par Benghalem et al. Entre temps, en 1993. La structure de $\text{FeSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été présentée, avec les résultats de

spectroscopie Mössbauer, à la conférence ICAME'93 (1993's International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect), à Vancouver, British Columbia, Canada [8].

La même année, Les résultats structuraux de ces cinq composés ont été présentés aux journées Nationales de Chimie, à l'Institut de Chimie, Université de Constantine, Algérie [9].

En 1999, Les structures cristallines des composés $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ ($M = Co, Ni, Fe$)[10],[11] ont été résolues dans un système plus symétrique qui est l'hexagonal. Les trois composés sont isotypes. Donc, nous avons jugé nécessaire de synthétiser et résoudre la structure cristalline des composés de type $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ restants ($M = Mn$ et Zn) dans le système hexagonal. Cependant, nous ne présenterons dans ce mémoire que la description de la structure du composé au Zinc du fait qu'ils sont isotypes.

En 2001, Yasmina Bouaoud a pu résoudre la structure cristalline de $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$ dans le système trigonal et elle a remarqué qu'elle présente beaucoup de similitudes avec les composés du type $MSnF_6 \cdot 6H_2O$. Nous avons jugé intéressant de refaire la synthèse et résoudre la structure de ce composé dans le système hexagonale.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres:

*Le premier chapitre constitue la partie bibliographique consacrée à la fluorescence X et les différents spectromètres utilisés, ainsi que l'analyse qualitative et quantitative.

*Le deuxième chapitre se divise en deux parties :

la première partie est consacrée à la synthèse et l'étude structurale du composé $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$. Nous exposerons les caractéristiques spécifiques liées à la structure de ce composé, suivit d'une étude comparative avec les anciennes variétés cristallines. La deuxième partie est consacrée à la résolution structurale des deux structures de type $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ ($M = Zn, Mn$).

*Le troisième chapitre relate l'étude structurale d'un nouveau composé à base d'étain, de baryum et de césium.

*Le quatrième chapitre contient les résultats de quelques analyses de nos cristaux par spectroscopie de fluorescence X.

Bibliographie :

[1]: lacmom@lacmom-dz.com

[2]: Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

[3]: G. Denes, T. Birchall, M. Sayer & M. F. Bell, *Solide Stat. Ionics*, 13, 213, 1984)

[4]: J. D. Donaldson and R. Oteng, *J. Chem. Soc. A*, 2696 (1969).

[5]: R. Buguenno-Velasquez, thèse de 3^{ème} cycle, Université de Rennes, France (1976).

[6] : F. Maury, A. Gleizes et F. Gallais, *C. R. Acad. Sc. Paris* c290, 105 (1980).

[7] : H. Merazig, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri Constantine (1999)

[8] : G. Denes, A. Mousser and H. Merazig, *Hyp. Inter.* 90, 423-427 (1994).

[9] : H. Merazig, A. Mousser, N. Benali-Cherif et G. Denes, « Etude de la structure des fluorures mixtes de l'étain et de métaux de transition M (M = Mn, Co, Ni, Fe et Zn), I^{ères} Journées Nationales de Chimie, Institut de Chimie, Université de Constantine, Constantine, Algérie (17-20 octobre 1993).

[10] : *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* (109,1978-)

[11] : Benghalem, A.;le Blanc, M.;Calage, Y. *Acta Crystallographica C* (39,1983-). (1990), 46, 2453-2454

ETUDE PRELIMINAIRE

SPECTROMERTIE D'EMISSION DES RAYONS X

FLUORESCENCE X

SPECTROMETRIE D'EMISSION DES RAYONS X

FLUORESCENCE X

I - Introduction :

Depuis 1895, date de la découverte du rayonnement X par W.Röntgen, les nombreux travaux concernant aussi bien l'émission de ce rayonnement que son interaction avec la matière ont conduit au développement de puissantes méthodes d'analyse, utilisables en laboratoire de recherche ou de contrôle, et même dans certains cas in situ.

La diffusion des rayons X par la matière permet, notamment par l'observation de phénomène d'interférence (diffraction), de connaître l'organisation interne de celle-ci, et d'étudier la structure des cristaux et des molécules ; elle permet aussi la détection et l'étude des contraintes et des défauts dans de nombreux matériaux.

L'absorption du rayonnement X dépendant non seulement de la nature et, dans une mesure, de la structure des matériaux constituant l'absorbant, mais aussi de la longueur d'onde du rayonnement, les techniques spectrométriques sont utilisées avec profit pour l'analyse chimique élémentaire (analyse par spectrométrie X d'absorption) ainsi que pour l'analyse de structure des molécules (extended X-ray Absorption Fine Structures, ou EXAFS et X-ray Absorption Near Edge Structures, ou EXANES).

Mais ce sont les spectres d'émission qui ont conduit aux techniques les plus performantes pour l'analyse qualitative et quantitative élémentaire de la matière solide ou liquide ; les appareils correspondants diffèrent suivant le procédé d'excitation des spectres :

- l'excitation électronique (on dit aussi cathodique) est utilisée actuellement, essentiellement, dans les microsondes électroniques analytiques, notamment dans les microscopes électroniques et dans les microscopes électroniques à balayage.
- l'excitation à l'aide d'un tube à rayon X ou radioéléments a donné lieu à toute une constellation d'appareils d'analyse que nous étudierons après. Nous verrons que ces appareils, utilisés tout d'abord principalement dans les industries métallurgiques, minières, pétrolières, et dans les cimetières, sont devenus maintenant universels.

Enfin d'autres procédés d'excitation, demandant des installations plus lourdes, sont aussi utilisés avec succès pour l'analyse.

II - Méthode de diffraction :

À défaut de pouvoir localiser les atomes un par un, on peut connaître leur organisation par les méthodes de diffraction. En effet, si les atomes sont positionnés de manière régulière, comme dans les cristaux (métaux, roches...), on va pouvoir créer des interférences entre les ondes émises par ces atomes. Pour les faire émettre des ondes, on les excite, par exemple avec des rayons X, des neutrons, des électrons...

Les méthodes de diffraction permettent d'avoir des informations statistiques (puisqu'elles sont construites par un grand nombre d'atomes) sur l'organisation spatiale de ces atomes.

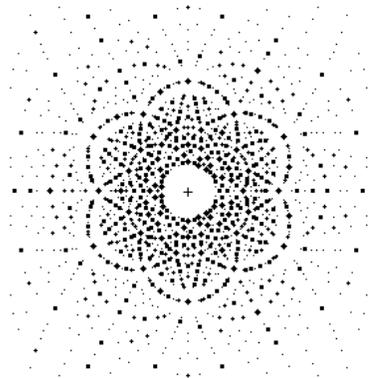


Figure 1 : Diffraction de rayons X sur un monocristal, cliché de Laue

- on peut déduire l'organisation des atomes d'après l'organisation des taches de diffraction

III - Méthodes spectroscopiques :

Les atomes sont trop petits pour être vus ou touchés. Par contre, on peut les bombarder avec des rayonnements. Les atomes vont absorber les rayonnements, et en retour émettre leurs propres rayonnements (c'est la fluorescence). On peut aussi faire émettre des rayonnements par des décharges électriques dans un gaz (lampes à décharge).

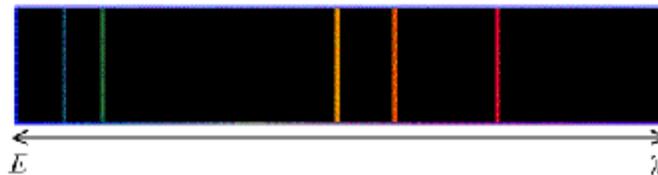


Figure 2 : Spectre d'émission du mercure (Hg) dans le domaine visible, obtenu avec une lampe à vapeurs de mercure

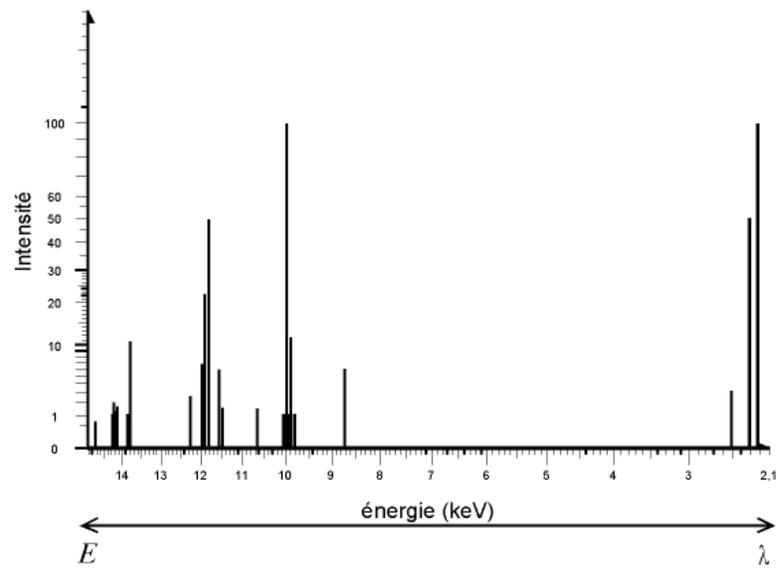


Figure 3 : Spectre d'émission du mercure (Hg) dans le domaine des rayons X, obtenu par fluorescence

Un type d'atome ne va absorber que les rayonnements d'une certaine énergie. Ainsi, en regardant les énergies des rayonnements absorbés (que l'on appelle «spectre d'absorption caractéristique»), on va savoir quelles quantités d'énergie l'atome est capable d'absorber. C'est ce que l'on appelle la «spectroscopie d'absorption».

De même, en regardant les énergies des rayonnements fluorescents (que l'on appelle «spectre d'émission caractéristique»), on va savoir quelle quantité d'énergie l'atome est capable de réémettre. C'est ce que l'on appelle la «spectroscopie de fluorescence».

On arrive ainsi à connaître l'énergie des électrons. Si les électrons participent à une liaison chimique ou métallique, on va voir une différence dans les spectres selon la molécule dans laquelle est inclus l'atome ; le spectre est caractéristique de la liaison chimique. Si au contraire ce sont des électrons ne participant pas à la liaison (électrons dits "de cœur"), alors le spectre ne dépend que de la nature de l'atome, pas des liaisons.

On fait de la spectrométrie d'absorption et de fluorescence avec les rayonnements électromagnétiques infrarouges, visibles, ultraviolets et X. On peut aussi utiliser des particules, comme les électrons ou les ions.

Avec les méthodes de spectroscopie, on a donc accès aux énergies mise en oeuvre dans l'atome et dans les liaisons.

IV - Autres méthodes :

Les deux familles de méthodes présentées ci-dessus donnent des informations globales sur les atomes. Depuis les années 1970/1980 sont apparues des méthodes permettant de reconstituer des images montrant les positions individuelles des atomes.

IV-1- Microscopie électronique en transmission à haute résolution :

Si un faisceau d'électrons traverse une lame mince d'un échantillon cristallin, les électrons sont déviés par les atomes, on obtient ainsi une image, les différences de gris indiquant les endroits où le cristal change de propriété vis-à-vis du faisceau d'électrons (atomes différents, ou organisés de manière différente). C'est le principe de la microscopie électronique en transmission, ou MET (en anglais, TEM pour transmission électronique microscope).

Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autre sont transmis en ligne directe. Si l'on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, on va obtenir une figure d'interférence. Cette figure d'interférence est une image du potentiel périodique créé par les atomes ; les taches claires correspondent aux positions des atomes.

On peut ainsi visualiser directement l'organisation des atomes, alors que dans le cas d'une figure de diffraction, il faut interpréter cette figure pour avoir l'organisation. On voit donc les défauts : joints de grain, dislocations... Cependant, il ne s'agit pas à proprement parler d'images d'atomes, mais d'une projection du potentiel créé par ces atomes.



Figure 4 : micrographie haute résolution germanium-silicium

Toutefois, l'image pouvant être lue de manière directe, on a l'impression de voir les atomes. On appelle de ce fait cette technique la microscopie électronique en transmission à haute résolution ou MET-HR (en anglais HR-TEM, high resolution TEM)

IV-2- La microscopie à effet de champ :

Cette technique consiste à faire "exploser" un cristal par un champ électrique, et à observer les impacts des ions ainsi créés. Le champ électrique ionise les atomes, puis les arrache au cristal. Si l'on sait où est tombé un ion, on peut reconstituer sa trajectoire, et donc savoir où il était placé dans le cristal. On peut ainsi reconstituer le cristal par ordinateur et générer une image.

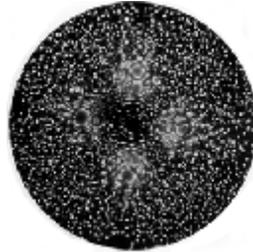


Figure 5 : Microscope à effet de champ : la position des atomes dans le cristal peut être déduite des impacts d'ions relevés sur le cliché ci-dessus

Cependant, on ne détecte pas tous les ions, on en perd en route ; ensuite, l'image obtenue est une image de synthèse, une reconstitution par ordinateur. On ne voit pas les atomes, on les représente (en général par une boule) au sein du cristal, d'après la position déduite par l'impact de l'ion.

Il ne faut pas confondre le microscope à effet de champ (en anglais FEM, field emission microscope) avec le microscope électronique à effet de champ : dans ce dernier, l'effet de champ ne sert que comme source d'électrons, l'appareil en lui-même est un simple microscope électronique à balayage.

IV -3- Microscopie à effet tunnel :

Le microscope à effet tunnel (en anglais STM, scanning tunneling microscope) fut inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM. Il s'agit, pour simplifier, d'un palpeur, d'une pointe qui suit la surface de l'objet. La pointe balaie (scan) la surface à représenter, un ordinateur enregistre la hauteur de la pointe, on peut ainsi reconstituer la surface.

La résolution de l'appareil est la taille de la pointe. Le problème des pointes très fines, c'est qu'elles cassent facilement. Il faut donc que la pointe reste au-dessus de la surface sans la toucher, mais qu'elle suive pourtant le relief. On utilise pour cela un effet quantique appelé «effet tunnel» : les électrons libres du métal sortent un peu de la surface, si l'on se met très près sans pour autant la toucher, on peut enregistrer un courant électrique. Si le courant augmente, c'est que la pointe se rapproche de la surface, s'il diminue, c'est qu'elle s'éloigne.

Ainsi, on fait bouger l'échantillon sous la pointe avec un mouvement de balayage (scan), et on ajuste la hauteur de la pointe pour garder un courant constant. Ceci permet de suivre le relief de la matière sans la toucher. En enregistrant la hauteur de la pointe en fonction de la position de l'échantillon, on peut reconstituer le relief par ordinateur.

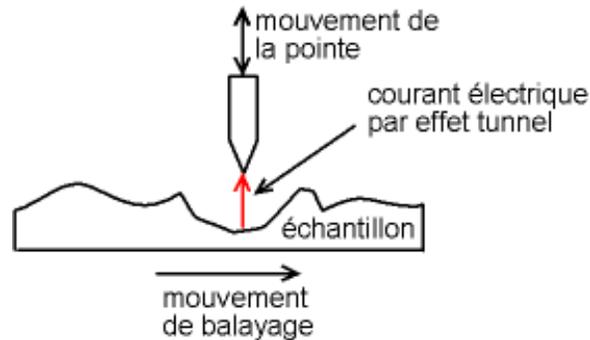


Figure 6 : Principe du microscope à effet tunnel

En prenant une pointe ayant juste un seul atome au bout, on peut réussir, dans les cas idéaux, à avoir une précision de l'ordre de l'atome.

Mais souvenons-nous que l'on a une image de synthèse, pas une "photographie" des atomes.

V - La fluorescence x :

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, glaçures, pierres,...).

V-1- Principes de la spectrométrie d'émission X :

Nous nous contenterons de rappeler ici ce qui est nécessaire pour la compréhension de la suite de ce manuscrite.

V-1-1 Niveaux d'énergie des électrons atomiques :

Les électrons constituant le cortège électronique des atomes libres sont situés sur des niveaux d'énergie bien définis. Correspondant aux différentes couches (K, L, M, etc.) et sous-couches:

-deux électrons, au maximum, sont sur la couche K (la plus énergétique en valeur absolue).

.Huit, au maximum, se trouvent sur la couche L, subdivisée en sous-couches L_1 , L_2 , L_3

-Dix-huit, au maximum, remplissent la couche M, subdivisée en sous-couches M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5

etc.

Ces niveaux ont une certaine largeur, en général négligeable, sauf pour les sous-couches les plus externes (c'est-à-dire les moins énergétiques en valeur absolue) qui interviennent dans la liaison chimique.

Les énergies des niveaux internes sont très peu modifiées par la liaison chimique.

V-1-2- Transitions entre niveaux:

Sous l'influence d'un événement venant de l'extérieur (arrivée d'une particule chargée ou d'un rayonnement d'énergie suffisante), un électron du cortège électronique d'un atome, situé sur un certain niveau d'énergie E_x (rappelons que cette énergie est négative), peut être arraché de la couche à laquelle il appartient. La place libre est susceptible d'être comblée par un électron situé sur un autre niveau d'énergie $E_y > E_x$, avec émission d'un rayonnement électromagnétique; la fréquence ν de celui-ci, est telle que :

$$h\nu = E_y - E_x = |E_x| - |E_y|$$

h: constante de Planck (6.626×10^{-34}).

ν : étant donc bien défini, cette émission donne lieu à une <<raie>>. A chaque couche correspond une <<série>> de raie (**tabl.1**).

Les transitions correspondant aux raies les plus intenses sont celles qui obéissent aux règles de sélection optiques. On désigne les raies soit par la dénomination des niveaux E_x et E_y (par exemple, K- L_3 [1]), soit par un symbole débutant par la dénomination de la série (K, L, M...) dont il fait partie ; les raies les plus intenses des séries K et L sont les raies $K_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 1}$.

V-1-3- Longueurs d'onde. Loi de Moseley:

A chaque raie, pour un atome donné, correspond une fréquence ν , donc une longueur d'onde $\lambda = c/\nu$ bien définie, c étant la vitesse des ondes électromagnétiques dans le vide.

On a souvent besoin de la relation entre la longueur d'onde et l'énergie E d'une raie; celle-ci est presque toujours mesurée en électronvolts (eV):

Les longueurs d'onde de toutes les raies des éléments connus ont été mesurées avec précision et tabulées; on les exprime souvent encore en angströms (Å); l'unité X (uX) n'est plus guère utilisée [1]:

$$1 \text{ uX} = 1.0021 \times 10^{-4} \text{ nm}$$

A titre d'exemple sont consignées dans le **tableau 1** les longueurs d'onde, les énergies et les intensités relatives des principales raies des séries K et L du molybdène ($Z = 42$); ne figurent pas dans ce tableau les raies L dont les intensités relatives sont inférieures à 1%, la raie la plus forte $L_{\alpha 1}$ étant prise comme référence. Sont notées aussi dans ce tableau les énergies et les longueurs d'onde correspondant aux niveaux K, L_1 , L_2 , L_3 ; ces dernières constituent des limites inférieures pour des longueurs d'onde des raies de la série K et des sous séries L_1 , L_2 et L_3 ; <<abs.>> dans le **tableau 1**, elles correspondent aux discontinuités d'absorption étudiées au paragraphe V-2-3. On peut remarquer que les longueurs d'onde des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont très proches l'une de l'autre ; elles ne sont en général pas séparées par les spectromètres usuels et constituent le doublé $K_{\alpha 1,2}$, appelés simplement $K_{\alpha 1,2}$, cette remarque est valable pour tout les éléments, le rapport des intensités des deux composantes de ce doublet est toujours voisin de 2. D'autres doublets sont aussi observables.

Série K				Série L									
Raie (1)	λ pm	E KeV	I	Raie (1)	λ nm	E eV	I	Raie (2)	λ nm	E eV	I		
K- L_2	$K\alpha_2$	71.36	17.37	52	L_3 -M1	L_1	0.6151	2016	4		0.5848	2120	1
K- L_3	$K\alpha_1$	70.93	17.48	100	L_3 -M4	$L\alpha_1$	0.5414	2290	11		0.5177	2395	43
K- M_2	$K\beta_3$	63.29	19.59	8	L_3 -M5	$L\alpha_1$	0.5407	2293	100		0.4726	2623	2
K- M_3	$K\beta_1$	63.23	19.61	17	L_3 -N5	$L\beta_2$	0.4923	2518	4		0.4718	2628	
K- $M_{4,5}$	$K\beta_5$	62.70	19.77		Abs	L_3	0.4913	22524					
K- $N_{2,3}$	$K\beta_2$	62.10	19.97	5							0.5049	2456	3
K- $N_{4,5}$	$K\beta_4$	62.01	19.99								0.5013	2473	5
Abs. K		61.98	20.00								0.4299	2884	

(1) abs. K. L_3 . abs. L_2 . abs. L_1 discontinuités d'absorption.

Les énergies, donc les longueurs d'onde, de toutes les raies, peuvent être reliées au numéro atomique Z des éléments (figure 7) à l'aide des nombres quantiques et de constantes d'écran; la relation approchée la plus simple avait été trouvée par H.G.J.Moseley en 1913:

$$\sqrt{n} = K (Z - \sigma)$$

avec K constante.

Z numéro atomique.

n fréquence.

σ constante d'écran voisine de l'unité pour la série K.

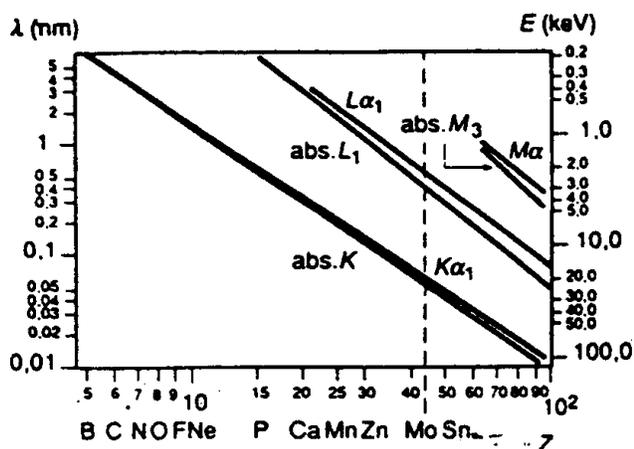


Figure 7 - Longueurs d'onde et énergies des raies d'émission $K\alpha_1$, $L\alpha_1$, et $M\alpha$, ainsi que des discontinuités d'absorption K, L_1 , M_3 , pour des différents éléments en fonction de leur numéro atomique Z.

V-1-4- Effet de la liaison chimique :

Nous avons parlé jusqu'à présent de l'atome libre ; la liaison chimique déplace légèrement les niveaux atomiques dans les composés ; ce phénomène est utilisé notamment dans l'ESCA.

Le changement de configuration des électrons de valence conduit en effet à des modifications d'énergie de l'ordre de quelques électrons volts : l'énergie de liaison est augmentée quand les électrons sont perdus et diminuée quand des électrons sont ajoutés ; cela se traduit par des déplacements des discontinuités d'absorption, qui se font, dans le cas des métaux, vers les grandes énergies et croissent approximativement proportionnellement à la valence du cation (règle de Kunzl), à moins d'être supprimés par le caractère covalent de la liaison ou augmentés s'il se forme une liaison métal-métal. Les niveaux de chaque atome sont en général déplacés dans le même sens ; les plus effectues sont ceux des électrons qui participent à la liaison : ceux sont les plus profonds ; des transitions partant de ces niveaux correspondent aux raies, notamment dans le domaine des grandes longueurs d'onde, avec des spectromètres de résolution suffisante [2]. De nombreuses applications, notamment en chimie analytique, en découlent.

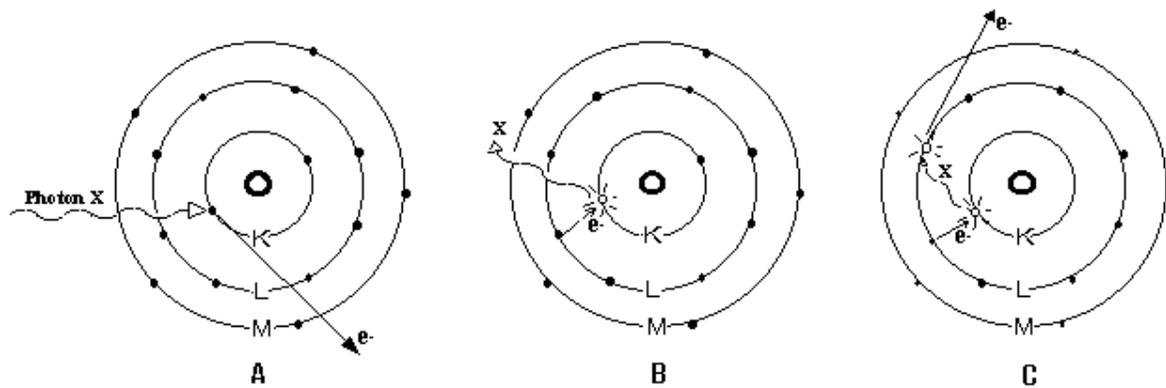


Figure 8 : Principe de la spectroscopie de fluorescence X.

V-2- Procèdes d'excitation des spectres X :

Pour provoquer l'émission d'une raie d'énergie $h\nu = |E_X| - |E_Y|$, il faut fournir à l'atome concerné une énergie au moins égale à $|E_X|$; cela peut être fait notamment au moyen de particules chargées (des électrons dans le cas des tubes à rayons X) ou d'un rayonnement X <<primaire>>.

V-2-1- Tubes à rayons X :

Les tubes à rayons X sont universellement utilisés ; ils sont constitués par une enceinte vidée, dans laquelle un faisceau d'électrons, accélérés grâce à une tension électrique continue V , donc d'énergie $W = eV$ ($e =$ valeur absolue de la charge de l'électron), frappe une cible métallique. Cette cible est appelée <<anode>> parce qu'elle est portée à un potentiel positif par rapport à la source d'électrons <<cathode>>; elle est aussi appelée <<anticathode>>; en souvenir des premiers tubes à rayons X (tubes de Crookes modifiés).

Les électrons sont ralentis dans la cible, en émettant un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung), dont le spectre est continu et dont l'énergie maximale est W . Ce rayonnement est d'autant plus intense que le numéro atomique du métal constituant la cible est plus élevé (figure9).

Le rapport entre l'énergie émise sous forme de rayonnement et l'énergie fournie au tube (produit de la tension V appliqué par l'intensité du faisceau électronique) est approximativement égal à : **$1.1 \times 10^{-9} ZV$**

Avec Z numéro atomique de l'élément constituant l'anode.

V tension appliqué en volts.

Ce rendement est faible (0.4% pour une anode de tungstène et une tension de 50KV). L'énergie W restante est dissipée sous forme de chaleur, et l'anode donc est refroidie, en général par une circulation d'eau.

Si l'énergie W est suffisante pour extraire des électrons atomiques de la cible, le spectre caractéristique de celle-ci est également émis. Le rayonnement issu d'un tube à rayons X comprend donc à la fois un rayonnement continu, dont la longueur d'onde minimale est $\lambda \text{ (nm)} = 1240/W \text{ (ev)}$, et un spectre de raies.

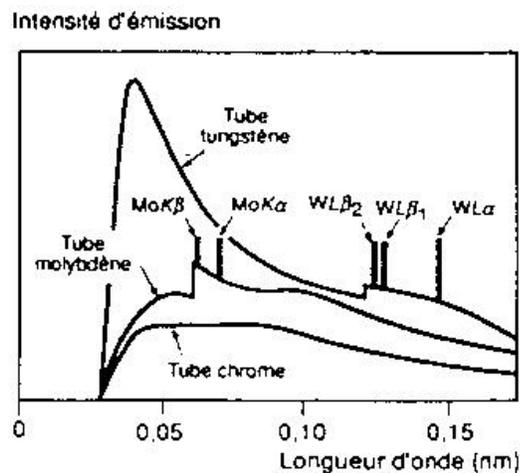


Figure 9 : Comparaison des courbes de distribution spectrale des anticathodes de tungstène, de molybdène et de chrome (45KV) (d'après [3]).

V-2-2 Utilisation d'un rayonnement primaire :

Si le rayonnement issu d'un tube à rayons X, ou d'une source radioactive γ , est absorbé par un matériau, il peut provoquer l'émission de celui-ci de son spectre X; les raies de la série K sont excitées par la partie du rayonnement primaire d'énergie supérieure à E_K , c'est-à-dire de longueur d'onde inférieur à:

$$\lambda(\text{nm}) = 1240/E_K$$

Il en est de même pour les séries L, M, etc, avec des longueurs d'onde limites égales à

$\lambda_{L1}, \lambda_{L2}, \lambda_{L3}, \lambda_{M1}, \lambda_{M2}, \text{ etc.}$

Le spectre émis est dit <<de fluorescence>>, par analogie avec le phénomène bien connu en lumière visible : un rayonnement blanc peut, grâce aux radiations bleues, violettes, ou même ultraviolette, qu'il contient, exciter la fluorescence d'une peinture spéciale (appelée fluorescente) jaune ou verte par exemple, correspondant à des énergies plus faibles, donc à des longueurs d'onde plus grandes.

L'énergie maximale du rayonnement primaire étant plus grande que E_X , le surplus d'énergie sert à communiquer une certaine vitesse aux électrons extraits de la couche correspondante ; ces électrons sont appelés <<photoélectrons>> et le phénomène global n'est autre que l'effet photoélectrique.

L'étude de ce phénomène nécessite la connaissance des lois gouvernant l'absorption des rayons X par la matière.

V-2-3- Absorption du rayonnement X par la matière :

Pour un rayonnement parallèle monochromatique, la loi de Beer Lambert est applicable. Soit μ le coefficient d'atténuation linéaire d'un échantillon homogène d'épaisseur x et I_0 l'intensité du rayonnement à l'entrée de l'échantillon ; l'intensité I à la sortie est :

$$I = I_0 \exp(-\mu x).$$

On utilise de préférence les coefficients d'atténuation massiques $\mu/\rho = \mu_{ij} \rho$ désignant la masse volumique du matériau, i sa nature et j la longueur d'onde du rayonnement [4].

On peut écrire, si l'énergie du rayonnement est inférieure à 1024 Kev (ce qui sera toujours le cas dans le cadre de ce manuscrite).

$$\mu_{ij} = \tau_{ij} + \sigma_{ij}$$

avec $\tau_{ij} = \tau/\rho$ coefficient massique de photoabsorption

$\sigma_{ij} = \sigma/\rho$ coefficient massique d'absorption due à la diffusion, souvent négligeable devant le premier qui joue un rôle essentiel dans le phénomène de la fluorescence.

Les coefficients τ/ρ et σ/ρ correspondant aux différents éléments dépendent essentiellement de leur numéro atomique et de la longueur d'onde ; ils sont connus et tabulés ; on les exprime en général en cm^2/g .

Un exemple de variation de μ/ρ avec la longueur d'onde est donné sur la figure 10

On utilise aussi les **sections efficaces** σ liées aux coefficients d'absorption par des relations du type :

$$\sigma = \mu a / PN_A$$

avec A masse atomique.

N_A nombre d'Avogadro.

Les discontinuités (ou seuils) d'absorption (en anglais : absorption edges), notées abs. K, abs. L₂, abs. L₃, correspondent aux longueurs d'onde $\lambda_K, \lambda_{L1}, \lambda_{L2}, \lambda_{L3}$ considérées plus haut. En effet, un rayonnement incident monochromatique ne subit de photoabsorption en couche K, par exemple, que s'il est susceptible d'extraire un élément de la couche K, c'est-à-dire si sa longueur d'onde λ est inférieure à λ_K ; de même si $\lambda < \lambda_{L1}$, il peut ioniser les couches L, M,...

On appelle saut d'absorption j (en anglais : absorption jump factor) le rapport (supérieur à l'unité) entre les valeurs de μ/ρ mesurées pour des longueurs d'onde situées juste en dessus et en dessous d'une discontinuité. Entre deux discontinuités, les coefficients τ/ρ relatif à l'élément de numéro atomique Z est sensiblement proportionnel à $Z^3 \lambda^3$.

L'effet de l'absorption est additif : si un échantillon est composé de n élément i dont les teneurs massiques sont C_i , on a :

$$\mu/\rho = \sum_{i=1 \text{ à } n} (\mu/\rho)_i C_i$$

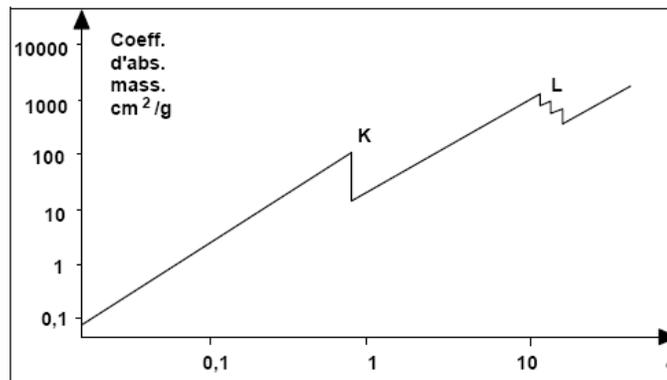


Figure 10 : Variation du coefficient d'absorption massique du molybdène en fonction de la longueur d'onde λ

V-2-4- Intensités des raies de fluorescence X :**a- Cas de l'atome isolé :**

Considérons un atome ionisé : la probabilité pour qu'un électron issu d'une couche extérieure vienne prendre la place vacante en émettant une raie X est appelée **rendement de fluorescence** ω ; ce rendement est inférieur à l'unité, par suite de l'existence d'autre phénomène, notamment l'effet Auger ; il est toutefois proche de l'unité pour l'ionisation en couche K et pour les valeurs élevées de Z ; il est plus faible pour les ionisations L et M et il diminue rapidement quand Z diminue (figure 11) l'intensité d'une raie est donc priori proportionnelle au rendement de fluorescence qui est le même pour chaque série ou sous-série.

On a pu, d'autre part, mesurer et souvent calculer, de manière approximative, les rapports entre les intensités des raie d'une même série. (**Tabl-1-**)

-la raie $K\alpha_1$ ou le doublet (en général non résolu) $K\alpha$ pour la raie K.

-la raie $L\alpha_1$ ou quelquefois la raie $L\beta_1$ pour la série L.

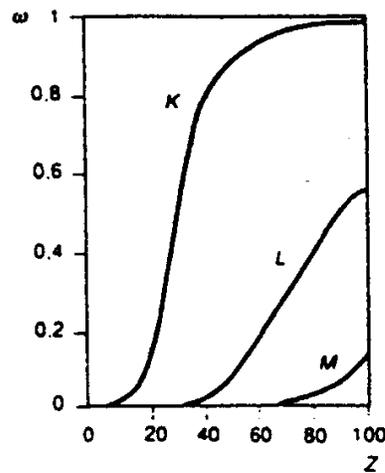


Figure 11 : Variation du rendement de fluorescence ω en fonction du numéro atomique Z des éléments.

b- Influence de l'environnement : effet de matrice :

Soit C la concentration pondérale d'un élément présent dans un milieu (appelé matrice) constitutif d'un échantillon homogène.

I l'intensité d'une raie de fluorescence X de cet élément, mesurée dans certaines conditions.

I_0 l'intensité de la même raie, mesurée dans les mêmes conditions, mais pour l'élément à l'état pur.

S'il n'y a pas d'effets secondaires, le rapport $R = I/I_0$ dépend naturellement de C, mais aussi de l'absorption de la matrice (figure 12).

Des effets secondaires peuvent apparaître, par exemple, si la matrice comprend des éléments susceptibles d'émettre des raies sous l'effet du rayonnement primaire ; ces raies peuvent en effet à leur tour, si leur énergie est suffisante, exciter l'élément recherché donc augmenter l'intensité de la radiation qu'il émet (effet d'exaltation ou excitation préférentielle, appelé aussi effet de fluorescence secondaire), en étant partiellement absorbées. Ces effets d'excitation et d'absorption préférentielles sont appelés **effets interéléments** ; ils peuvent se combiner si plusieurs éléments sont en jeu et changer les valeurs des intensités relatives ; les rapports apparents des concentrations sont alors modifiés.

On conçoit aisément que ces effets peuvent être extrêmement gênants ; la principale difficulté de l'analyse quantitative par spectrométrie de fluorescence X réside en leur atténuation ou leur correction.

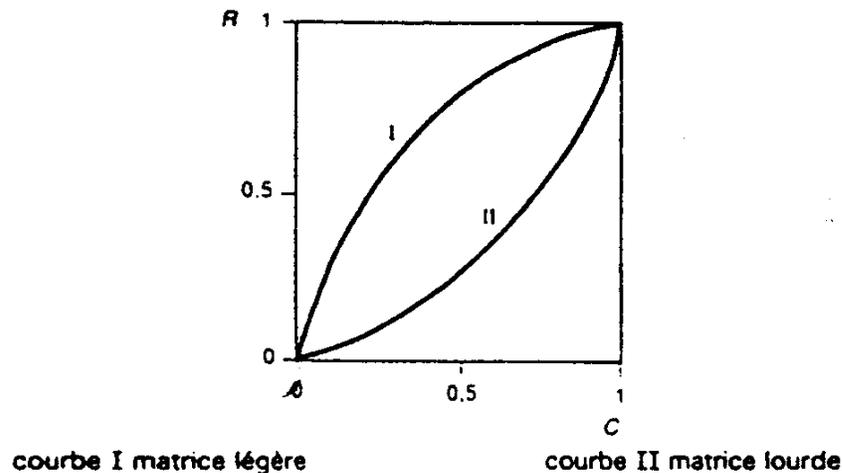


Figure 12 : Variation de l'intensité relative R d'une raie de fluorescence X d'un élément en fonction de sa concentration C dans une matrice neutre.

V-3- Différents types de spectrométries X :

L'analyse d'un faisceau de rayons X polychromatique exige la présence d'un système dispersif ; deux types de systèmes se font concurrence : l'un utilise les phénomènes de diffraction des rayons X par les cristaux (dispersion en longueur d'onde), et l'autre la sensibilité de certains capteurs à l'énergie, appelée encore, de manière plus correcte, sélection d'énergie.

- * la diffraction dite en dispersion d'énergie où le faisceau de rayons incidents est polychromatique et le détecteur ponctuel.
- * la diffraction dite en dispersion angulaire où le faisceau de rayons incidents est monochromatique et le détecteur étendu spatialement.

V-3-1)- Spectromètres à dispersion en longueur d'onde:

Le sigle anglais correspondant est WDS (Wave-length Dispersive Spectrometry). Leur principe repose sur la réflexion sélective d'un faisceau de rayons X par un cristal avec utilisation de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

avec : d = distance réticulaire du cristal analyseur pour la réflexion utilisée.

λ = longueur d'onde.

2θ = angle du faisceau réfléchi.

n = (nombre entier positif souvent égale à l'unité) ordre de la réflexion.

Ces spectromètres peuvent être à cristal plan ou à cristal courbé [5].

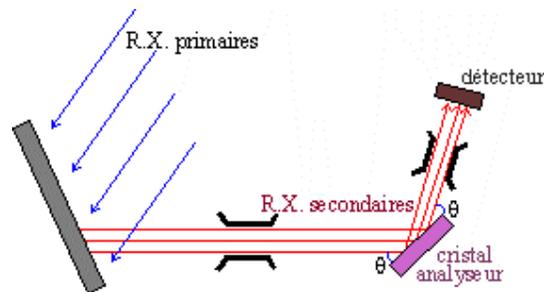


Figure 13 : diffraction en dispersion angulaire.

V-3-2)- Spectromètres à dispersion d'énergie :

Le sigle anglais correspondant est EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ; ces spectromètres sont aussi quelquefois appelés spectromètres non dispersifs. Ils ne comportent pas de pièce mobile. L'organe essentiel est le détecteur ; celui-ci est sensible non seulement aux flux mais encore à l'énergie $h\nu$ des photons des photons reçus : il délivre des impulsions électriques de hauteur proportionnelle à $h\nu$; un sélecteur d'amplitude permet donc l'analyse en énergie du rayonnement.

La résolution du spectromètre dépend essentiellement de la résolution énergétique du détecteur.

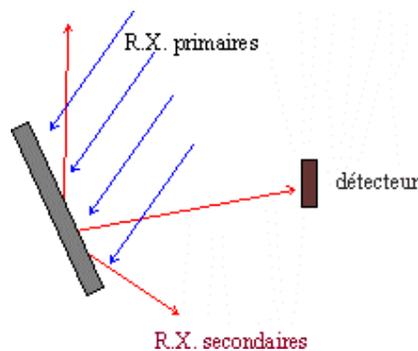


Figure 14 : diffraction en dispersion d'énergie.

V-4- Spectromètres de fluorescence X usuels :

Les appareils que nous allons décrire sont destinés essentiellement à l'analyse chimique élémentaire qualitative et quantitative ; ils sont dits séquentiels si, dans le cas où plusieurs éléments sont à rechercher ou à doser, l'analyse se fait un élément après l'autre. Ils sont dits simultanés (ou multicanaux) si l'analyse de plusieurs éléments peut se faire en même temps.

V-4-1- Constitution des spectromètres à dispersion de longueur d'onde :

V-4-1-1- Spectromètres séquentiels :

Ils comprennent une source de rayonnement X primaire, un porte-échantillon, un système dispersif à cristal, un détecteur, ainsi que l'électronique et l'informatique associées.

V-4-1-1-a- Source :

La source est constituée par un tube à rayons X de grande puissance (1 à 4 KW), refroidi à l'aide d'une circulation d'eau. Le choix de la nature de la cible est important ; le domaine de longueur d'onde favorable à l'excitation d'un élément se trouve immédiatement au-dessous du seuil d'absorption correspondant, mais le rayonnement issu d'un tube à RX est complexe et, de plus, il faut veiller à ne pas trop augmenter le rayonnement diffusé (qui constitue un bruit de fond) ni les effets de matrice. On emploie souvent un tube à cible de rhodium, qui permet d'exciter les éléments légers grâce à son spectre L et les éléments plus lourds grâce à son spectre K ; pour les éléments légers, une cible de scandium est souvent le meilleur choix ; on a construit aussi des tubes à cible composite (dual anode).

La précision et la reproductibilité des mesures d'intensité dépendent de la stabilisation du générateur : la haute tension et l'intensité du courant électronique dans le tube sont stabilisées en général à mieux que 0.01%.

V-4-1-1-b- Porte échantillon :

Le porte-échantillon doit remettre le passage, éventuellement automatique, d'un échantillon à un autre, certains échantillons pouvant être constitués par des étalons. La surface utile est de quelques centimètres carrés mais peut être réduite dans certains cas à quelques millimètres carrés. On peut aussi avoir affaire à des échantillons liquides. L'absorption de l'air est un obstacle à l'analyse des éléments légers ($Z < 24$) et de certains éléments plus lourds pour lesquels on utilise les raies L ; il faut alors opérer sous vide et un blanc de pompage est prévu; le vide est quelquefois remplacé par une atmosphère d'hélium, beaucoup moins absorbant que l'air.

V-4-1-1-c- Système dispersif, détecteur et électronique de mesure :

Le cristal analyseur est en général plan (spectromètre de Bragg) ; il est interchangeable ; le fluorure de lithium est très souvent employé, ainsi que certains cristaux organiques ; les systèmes multicouches sont utiles pour l'analyse des éléments légers et très légers[6].

Les compteurs proportionnel et à scintillations sont souvent montrés l'un derrière l'autre, en tandem, de manière à détecter aussi bien les rayons X durs que les mous.

L'électronique de mesure constitue un sous-ensemble comprenant les alimentations des compteurs, les organes de traitement des impulsions (préamplification, discrimination, comptage, intégration), les organes de commande souvent pilotés par un microprocesseur, l'enregistreur graphique ou l'imprimante, éventuellement l'interface avec un système informatique.

Dans le cas d'analyse quantitative, le calcul des concentrations à partir des résultats de comptage ou d'intégration des impulsions peut se faire à la main ou à l'aide d'un micro-ou d'un mini-ordinateur ; les programmes sont fournis par les constructeurs d'appareils.

Le calcul manuel repose sur la mesure de l'intensité N de la raie choisie, exprimée souvent en cps (counts per second) fournie par le détecteur ; on lui soustrait l'intensité N_0 du fond continu correspondant ; une courbe (ou une famille de courbes), préparée à l'avance, permet de déduire de $N - N_0$ la teneur en l'élément recherché, en tenant compte éventuellement des corrections.

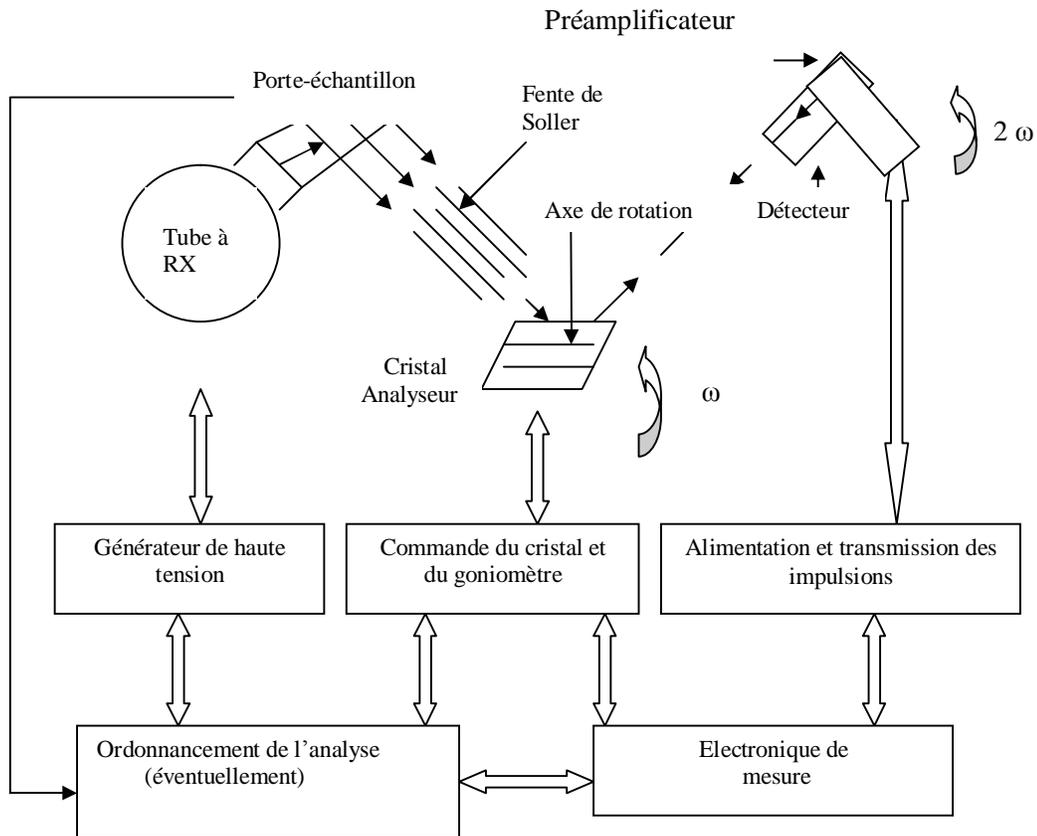


Figure 15 : Constitution d'un spectromètre de fluorescence X
séquentiel à dispersion d'énergie.

V-4-1-2- Spectromètres simultanés :**V-4-1-2-a- Sources et monochromateurs :**

Les cristaux assurant la dispersion (monochromateurs) sont disposés en couronne autour de l'échantillon ; à chacun correspond un canal de mesure. Le tube à RX primaire est alors souvent à anode frontale, ce qui facilite le Montage géométrique de l'ensemble, qui est plus symétrique (Fig-15-) la cible est quelquefois de type transparent, ce qui permet d'abaisser considérablement la puissance dissipée dans un tube (on passe de 3 KW à 300 W par exemple).

La plupart des canaux sont pré-réglés, en général par le constructeur, sur des longueurs d'onde bien déterminées correspondant aux éléments à analyser. Comme ils sont fixes, ils sont souvent équipés de cristaux courbés de manière à augmenter la luminosité.

Un ou même plusieurs canaux sont mobiles : montés sur des goniomètres, ils permettent l'analyse séquentielle des éléments ne correspondant pas aux canaux pré-réglés.

V-4-1-2-b- Détecteurs et électronique de mesure :

Chaque canal est équipé d'un détecteur choisi suivant la longueur d'onde correspondante : compteur à scintillation, proportionnel scellé ou proportionnel à flux gazeux, et suivi d'une chaîne de mesure. Les spectromètres simultanés étant destinés principalement aux analyses industrielles et de routine, leur automatisation ainsi que le traitement informatique des résultats sont très poussés.

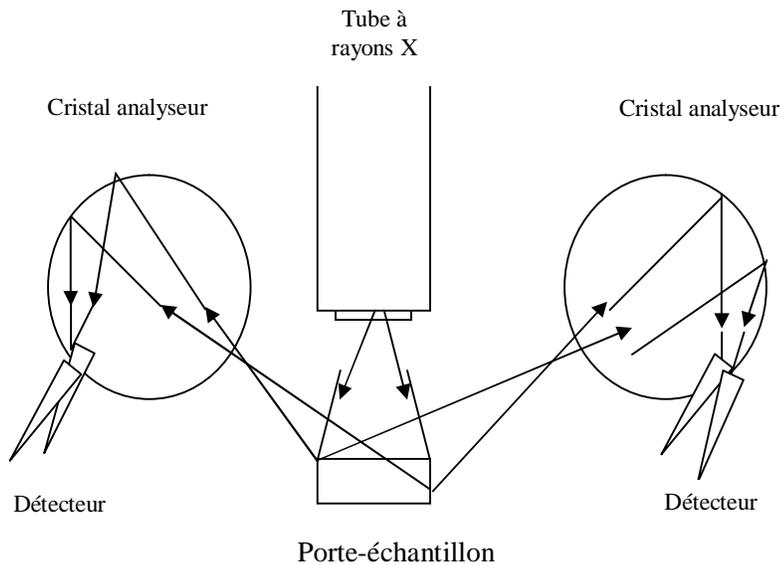


Figure 16 : Principe d'un spectromètre de fluorescence X simultané à dispersion en longueur d'onde ; seuls deux canaux sont représentés.

V-4-2- Constitution des spectromètres à dispersion d'énergie :

De par leur conception même, les spectromètres à dispersion d'énergie sont du type simultané. Leur résolution étant moins bonne que celle des spectromètres à dispersion de longueur d'onde, la séparation des raies correspondant à différents éléments n'est souvent assurée qu'aux prix de certaines complications

Les éléments essentiels de ces spectromètres sont la source, le porte échantillon, le détecteur et naturellement, le système de traitement du signal.

V-4-2-1- Source :

Plusieurs types de source peuvent être employés :

*un tube à rayon X de faible puissance (quelques dizaines de watts par exemple) émettant un rayonnement continu.

*un tube à rayon X de plus forte puissance excitant les raies caractéristiques d'un élément constituant une source secondaire ; cet élément est choisi de manière à n'exciter à son tour que certains éléments de l'échantillon à analyser ; cela permet de distinguer des éléments de numéros atomiques voisins.

*un radioélément ; les activités de ces sources sont comprises entre 50 et 4 000 MBq et le flux de photons émis est de 10^6 à 5×10^7 par seconde et stéradian.

V-4-2-2- Détecteur :

Le détecteur procurant la meilleur résolution est le silicium-lithium ; c'est le plus utilisé actuellement, il a cependant plusieurs inconvénients :

*si le flux de photons issus de l'échantillon et frappant le détecteur est trop élevé, la résolution est affaiblie ; il faut s'arranger pour limiter ce flux à moins de quelques dizaines de milliers de photons par seconde.

*de plus, le refroidissement du détecteur exige la fourniture d'azote liquide, donc un réservoir assez encombrant.

On emploie souvent, pour les appareils portables, les détecteurs moins exigeants. Le compteur proportionnel est connu depuis longtemps ; il est bien au point, plus sensible que le silicium-lithium au rayonnement X mou et ne se sature que pour de très hauts flux. Il exige par contre une alimentation haute tension (1 000 à 2 000 V) bien stabilisée et sa saturation est mauvaise.

Le **compteur à scintillations** (cristal d'iodure de sodium activé au thallium associé à un photomultiplicateur) est aussi quelquefois utilisé pour les éléments de numéro atomique supérieur à 20 ; son manque de résolution est compensé par l'usage de filtres équilibrés.

Recherches et expérimentations sont en cours pour obtenir des détecteurs utilisables à température ambiante et possédant une bonne résolution[6].

V-4-2-3- Porte-échantillon :

Pour les appareils de laboratoire, le porte-échantillon est analogue à celui déjà décrit au paragraphe (V-4-1-1-b) ; certains appareils acceptent des échantillons de grande tailles (jusqu' à plusieurs dizaines de centimètres).

Les appareils portables pouvant opérer in situ possèdent une sonde, comportant la source et le détecteur, applicable directement sur la surface à analyser, sans qu'il soit nécessaire de prélever un échantillon.

V-4-2-4- Traitement du signal et calcul des concentration :

Le cœur du système est analogue aux spectromètres gamma multicanaux utilisés en physique nucléaire, le traitement du signal est très élaboré : filtrage numérique, lissage, soustraction du fond continu. Recherche de pics..... ; il est bénéficié de tous les perfectionnements apportés depuis quelques

années à l'électronique et à l'informatique des microsondes et microscopes à balayage : le spectre est visualisé sur un écran oscilloscopique, en général en couleurs, avec identification automatique des pics et comparaison possible avec des spectres de référence ou étalons.

Pour l'analyse quantitative, des programmes de calcul sont fournis par les constructeurs, l'utilisation de micro- ou mini-ordinateurs étant la règle.

La miniaturisation imposée à l'unité centrale des appareils portables conduit à un traitement du signal moins poussé, mais suffisant tout de même pour obtenir une lecture facile des résultats : identification des éléments et valeur approchée des concentrations.

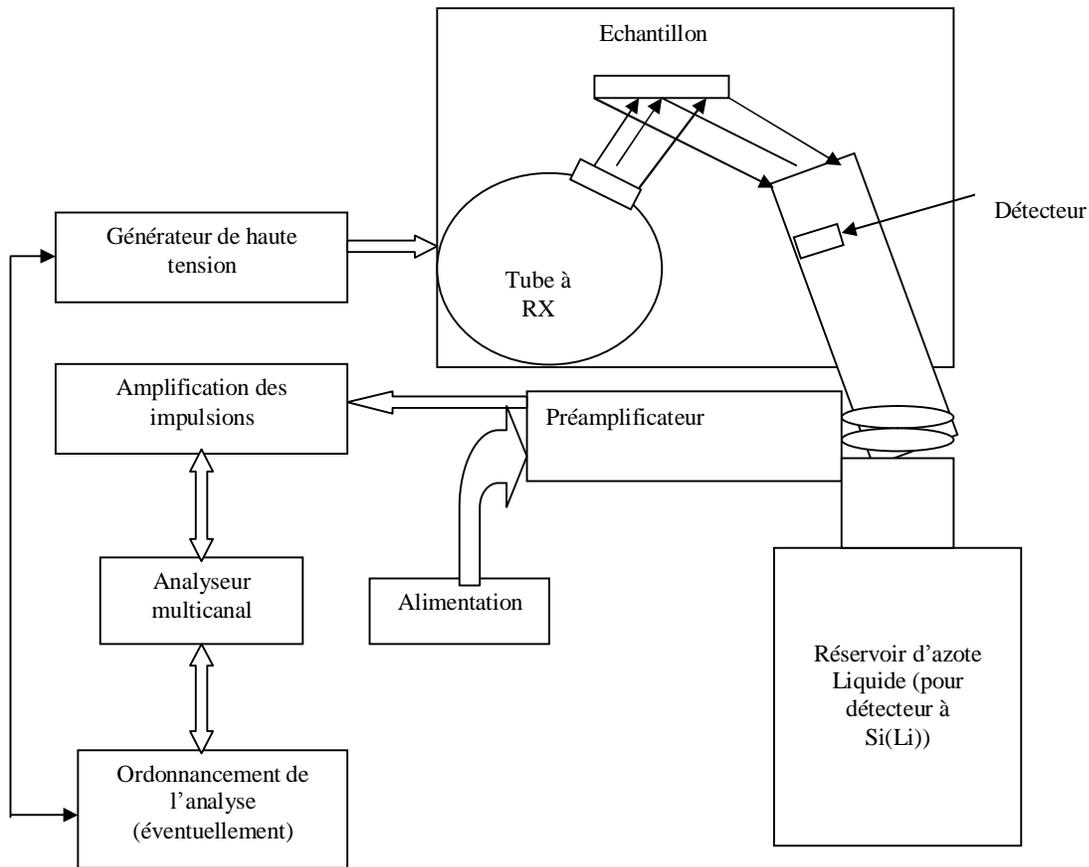


Figure 17 : Constitution d'un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie.

V-5- Pratique de l'analyse :**V-5-1- Analyse qualitative, quantitative et semi-quantitative :**

L'application principale de la spectrométrie de fluorescence X étant l'analyse chimique élémentaire, aussi bien qualitative que quantitative, les appareils et les protocoles d'emploi ont été conçus pour faciliter la tâche des utilisateurs, en général chimistes. Comme dans toute opération d'analyse, on peut ici distinguer trois phases successives :

- la préparation et la mise en place de l'échantillon.
- Les mesures, portant sur l'échantillon mais aussi éventuellement sur des étalons.
- La conversion du résultat des mesures en bulletin d'analyse.

V-5-1-1- Analyse qualitative :

Les spectres sont simples et bien connus ; les raies d'émission sont donc facilement identifiables si le pouvoir séparateur de l'appareil est suffisant, ce qui est presque toujours le cas, tout au moins en dispersion de longueur d'onde ; les ambiguïtés (recouvrement des pics) peuvent être levés en cherchant, automatiquement ou manuellement, plusieurs raies caractéristiques du même élément. L'analyse qualitative résulte donc d'un simple balayage en longueur d'onde ou en énergie, la préparation de l'échantillon ne nécessitant pas de soins particuliers, du moins si les éléments recherchés sont en quantité suffisante ; la recherche de traces peut être délicate.

V-5-1-2- Analyse quantitative :

Pour être précise, l'analyse quantitative nécessite une préparation soignée des échantillons, identique pour tous les échantillons de même espèce. L'étalonnage est parfois très simple mais peut souvent présenter des difficultés, étant donné l'influence de l'effet de matrice, surtout si la série d'échantillons à analyser n'est pas homogène

V-5-1-3- Analyse semi-quantitative :

Assez souvent, on peut se contenter d'une valeur approximative de la concentration des éléments recherchés. C'est le cas, par exemple, d'une exploration géologique, l'analyste se trouvant confronté à un afflux considérable d'échantillons. Ce peut être aussi le cas de la recherche d'identification d'un alliage métallique in situ. Quelquefois encore, n'étant pas maître de la préparation disparate, on est bien obligé a priori de tolérer une grande impression des résultats. Des protocoles

d'analyse semi-quantitative ont donc été élaborés et ont donné lieu à l'écriture de programmes utilisables sur les spectromètres autorisés. Certains spectromètres, de volume réduit, tels que ceux qui permettent l'analyse sur le terrain, sont même prévus spécialement pour l'analyse semi-quantitative.

V-5-2- Préparation des échantillons :

V-5-2-1- Dimensions et état physique des échantillons :

L'échantillon doit offrir au rayonnement primaire une surface plane de quelques centimètres carrés de manière à bien utiliser le faisceau incident. Cette surface peut cependant être réduite dans certains cas jusqu'à une fraction de millimètre carré. On admet que le produit de l'épaisseur de l'échantillon par son coefficient d'absorption linéaire moyen doit être supérieur à trois pour que le rayonnement primaire soit bien absorbé, et on opère en général avec des épaisseurs de plusieurs millimètres. On peut cependant étudier des couches minces.

En première approximation, l'intensité des raies X est indépendante de l'état physique de l'échantillon, qui peut donc être sous forme liquide, pulvérulente, ou solide. Cependant des précautions, concernant essentiellement l'homogénéité et l'état de surface, sont à prendre si l'on désire une bonne précision.

Si l'échantillon est à l'état liquide, il faut tenir compte de la possibilité de radiolyse et d'un échauffement local, avec formation éventuelle de bulles ; pour les grandes longueurs d'onde (supérieur à 0.2 ou 0.3 nm), la mise sous vide étant hasardeuse, on peut opérer en atmosphère d'hélium.

*Si l'échantillon est pulvérulent, on a intérêt à le comprimer sous forme de pastille, avec intervention éventuelle d'un liant, la granulométrie joue un rôle important.

*Enfin de compte, les meilleurs résultats sont obtenus pour des échantillons à l'état massif. Les minerais, entre autres, peuvent être ramenés à cet état par fusion vitrifiante avec du borax ou un composé analogue, ce qui donne aux échantillons l'aspect de perles.

*Le cas de couches minces (solutions absorbées par du papier filtre ou poussières déposées sur une membrane). Est aussi très intéressant, car l'effet de matrice est très faible ou nul ; de plus, la quantité de matériau nécessaire est minimisée.

V-5-2-2- Réduction de l'effet de matrice et homogénéisation des échantillons pulvérulents par la méthode des perles :

Les fluctuations de composition de la matrice constituent des sources d'erreurs. L'effet de matrice est considérablement atténué si l'on introduit en proportion importante, mais connue, et de manière homogène, un composant neutre dans l'échantillon ; on peut mettre à profit pour cela la préparation et l'homogénéisation de l'échantillon, notamment si celle-ci est au départ sous forme pulvérulente. La sensibilité est améliorée si le diluant est peu absorbant. Cela donne un intérêt supplémentaire à la méthode des perles : on emploie souvent comme produit vitrifiant le tétraborate de lithium, avec un dosage de 4 à 10 g de diluant par gramme d'échantillon ; il existe dans le commerce des <<perleuses>> automatisées.

V-5-3- Etalonnage :

V-5-3-1- Etalons externes :

L'idéal est de pouvoir disposer d'échantillons étalonnés de matrice identique à celle des échantillons à analyser ; le tracé de la courbe d'étalonnage est alors facile. Mais en général, le problème n'est pas aussi simple, par suite de la variation de la composition de la matrice, et l'effet de la matrice doit être atténué ou corrigé. Naturellement, le nombre d'étalons nécessaire dépend de la précision demandée ; il peut être très réduit ou même nul pour l'analyse semi-quantitative.

Il est bon, quelle que soit la méthode d'étalonnage utilisée, de vérifier à intervalle de temps réguliers l'absence de dérive de l'appareillage ; ce peut être fait commodément à l'aide d'étalons externes. Souvent un des canaux des spectromètres à dispersion de longueur d'onde simultanés est réservé à cet usage.

V-5-3-2- Etalons internes :

On peut comparer l'intensité d'une raie de l'élément recherché à l'intensité d'une raie d'un élément présent en quantité connue dans l'échantillon. Ce second élément doit être choisi de manière qu'il n'interfère pas avec le premier tout en étant influencé de façon identique par la matrice ; les longueurs d'onde correspondant l'une à l'élément recherché, l'autre à l'étalon ne doivent donc pas être séparées par une discontinuité d'absorption d'un élément constitutif de la matrice.

L'étalon interne peut aussi être constitué par l'élément recherché lui-même ; il faut faire alors deux mesures de la même raie, l'une sur l'échantillon d'origine, l'autre sur l'échantillon modifié.

*soit enrichi par incorporation d'une quantité connue de l'élément recherché

*soit appauvri par dilution ; si l'échantillon d'origine est déjà dilué, cette méthode est dite <<de double dilution>> ; elle s'applique commodément aux perles.

V-5-3-3- utilisation du rayonnement diffusé :

A concentration constante de l'élément recherché, l'intensité d'une de ses raies de fluorescence et l'intensité du rayonnement primaire correspondant à une longueur d'onde voisine sont effectuées à peu près de la même manière par la variation de composition de la matrice. On peut donc se servir de ce rayonnement diffusé comme d'un étalon interne :

*soit en prenant le fond continu (constitué principalement de rayonnement diffusé) au voisinage de la raie mesurée.

*soit en utilisant une raie du rayonnement primaire diffusé de manière incohérente (raie Compton), à condition qu'une discontinuité d'absorption ne s'intercale pas entre les deux raies, comme dans le cas d'un étalon interne.

V-6- Que peut en attendre de la spectrométrie des rayons X :

V-6-1-Éléments envisageables, matrices, teneurs :

La recherche et l'analyse quantitative de tous les éléments est possible, sauf pour les trois premiers de la classification périodique (H, He, Li) ; le dosage du béryllium est exceptionnel et ne peut être effectué que sur certains appareils très récents (Philips PW 2400) [7].

Le dosage des quatre suivants (B, C, N, O) est difficile dans le cas des basses teneurs et n'est faisable que sur certains spectromètres à dispersion d'énergie ne permettent pas, sauf exception, l'analyse des éléments très légers ($Z < 10$).

Toutes les matrices sont envisageables ; la sensibilité pour les basses teneurs est d'autant plus grande que la matrice est plus légère, c'est-à-dire composée d'éléments de faible numéro atomique.

Les teneurs limites détectables sont de quelque dixièmes de ppm (en masse) ou de quelque ppm pour les éléments de numéro atomique supérieur à 14 ; elles sont de quelques ppm ou de quelques dizaines de ppm pour les éléments les plus légers ($14 > Z > 8$). Naturellement, ces teneurs sont abaissées si l'on peut enrichir l'échantillon avant la mesure ; tels que ceux utilisant la réflexion totale, permettant d'abaisser encore la limite de détection.

V-6-2- Précision et sensibilité :**V-6-2-1- source d'erreur en analyse quantitative :**

Mis à part les facteurs humains (mauvais choix d'échantillon ou de méthode de correction, erreurs de procédure ou de manipulation...), les erreurs peuvent provenir de plusieurs sources :

*manque de fidélité de l'appareil du principalement à un changement de l'environnement (variation de température par exemple) ; son influence ne se fait sentir que pour les mesures de haute précision.

*manque de fiabilité de la préparation des échantillons.

étalonnage insuffisant : imprécision sur les étalons eux-mêmes, nombre d'étalons insuffisant, méthode de correction insuffisamment performante, variations inopinées de la matrice.....

*incertitude statistique de comptage, prédominante pour les très faibles concentrations et au voisinage de la limite de détection ;

on peut calculer cette incertitude : soit N le nombre d'impulsions, mesuré pendant l'intervalle de temps t, au niveau d'une raie ; N correspond au sommet du pic dans le cas de la dispersion en longueur d'onde ou à la somme du pic des impulsions accumulées dans un petit nombre de canaux correspondant au pic dans le cas de la dispersion en énergie ; soit N_c le nombre d'impulsions correspondant, pour le même intervalle de temps (et le même nombre de canaux s'il y a lieu). Au fond continu ; l'intensité (ou la surface) du pic est proportionnelle à N-N_c ; l'écart type sur (N-N_c) est égal, en valeur relative, à :

$$\sqrt{N+N/N-N_c}$$

V-6-2-2- Justesse :

Les sources d'erreur prédominantes, dans le cas de raies d'assez forte intensité, concernent en général l'étalonnage et la préparation des échantillons. Dans les cas optimaux, les incertitudes peuvent être inférieures à 0.1% en valeur relative ; dans le cas des faibles teneurs, ainsi que pour les éléments légers, l'incertitude statistique peut aussi intervenir.

V-6-2-3- sensibilités :

La sensibilité dépend de l'appareillage, de l'élément recherché (notamment par l'intermédiaire du rendement de fluorescence) et de la matrice. On peut l'exprimer en nombre d'impulsions par seconde et par pour-cent de l'élément recherché. La concentration limite décelable C_{lim} peut être reliée à la

sensibilité aux basses teneurs S et au taux de comptage R_c pour le fond continu ($R_c = N_c / t$) par la relation approximative :

$$C_{\text{lim}} = (K/S) \sqrt{R_c/t}$$

K est un coefficient égal à 3 pour un taux de confiance de 95 % : cela signifie que si, à la suite d'une mesure dont le résultat est C_{lim} , on suppose la présence dans l'échantillon de l'élément recherché, cette hypothèse est vraie dans 95% des cas. Le temps t est souvent pris égal à 100 s. Par exemple, si le fond continu correspond à $R_c = 100$ cps pour $S = 1000$ cps pour %, on a $C_{\text{lim}} = 3 \times 10^{-5}$. Une formule plus élaborée a été proposée par L.A. Currie[8].

V-6-3- Durée :

La durée d'une mesure peut varier entre quelques secondes et quelques minutes ; la durée d'une analyse est donc comprise entre une dizaine de secondes et quelques dizaines de minutes, suivant l'appareil utilisé (séquentielle ou simultanée), le nombre d'éléments à doser, et le procédé d'étalonnage. Par exemple, une notice de constructeur indique qu'un spectromètre simultané à dispersion de longueur d'onde peut effectuer des mesures sur 28 éléments différents, appliquer les corrections et imprimer les concentrations, le tout en moins de 90 s.

V-6-5- Comparaison avec les autres méthodes :

De nombreuses études ont été conduites, il y a quelques années, dans le but de comparer la spectrométrie X avec d'autres méthodes d'analyse ; nous en citerons seulement quelques-unes dont les résultats sont caractéristiques, bien qu'un peu anciens.

*Dans les aciers, la fluorescence X est supérieure, au point de vue précision, à l'analyse chimique et à la spectrométrie d'émission pour la plupart des éléments recherchés[9].

*Dans les ciments, la fluorescence X est la méthode de choix pour le dosage de Si, Al, Ca et Mg; elle est comparable à l'absorption atomique pour Al, Fe et Mg, mais nettement supérieure pour Si et Ca[10] ; l'émission en plasma induit par haute fréquence (ICP) lui est équivalente pour Si et Al[11].

*Dans l'étude des **produits végétaux**[12], la fluorescence X est parfaitement adaptée aux dosages de P, S, Cl, K ; P et Cl ne sont facilement dosés ni en absorption atomique ni en spectrométrie X de Mg, Fe, Cu, Rb et Sr sont possibles, mais il vaut mieux, pour ces éléments, utiliser d'autres méthodes comme l'absorption atomique.

V-7-Exemple :**V-7-1-industrie minière et cimenteries :**

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode de choix pour l'analyse de minerais et de minéraux.[13], les échantillons étant mis sous forme de pastilles ou de perles. Pour les minerais à faible teneur, une préconcentration, avec mise en solution préalable, est parfois nécessaire : c'est le cas notamment de l'or qui peut être ainsi dosé pour des teneurs inférieurs à un ppm [14].

L'analyse en continu de boues et de pulpes est possible [14 et 15].

Le contrôle automatique de production de cimenteries peut être assuré grâce à la spectrométrie X [16], le matériel nécessaire pour l'analyse pouvant être fourni par certains constructeurs [17]. D'autre part, **l'analyse de traces** est même possible pour des échantillons bruts simplement pastillés, avec un spectromètre à dispersion de longueur d'onde simultané (tabl. IV) ; le temps de mesure est de 100 s, et la durée totale de l'analyse, y compris la préparation de l'échantillon, est de 5 min par échantillon [18].

Tableau -4 – Dosage de faibles teneurs en industrie cimentière (d'après [17]).				
Composé recherché	Raie	Domaine De concentration %	Sensibilité Kcps/ %	Fond Continu kcps
TiO ₂	Ti K α	0.1 à 0.3	37.8	0.23
Cr ₂ O ₃	Cr K α	0.0003 à 0.0040	135.5	0.77
Mn O	Mn K α	0.0004 à 0.04	109.7	1.29
Fe O ₂	Fe K α	0.03 à 0.3	159.3	2.97
Domaine de concentration des autres composés %				
	Al ₂ O ₃		0 à 30	
	SiO ₂		0 à 100	
	CuO		0 à 70	
	K ₂ O		0 à 5	
	MgO		0 à 2	
	SO ₃		0 à 2.5	
	Na ₂ O		0 à 0.1	

V-7-2- Métallurgie :

Les éléments tels que le chrome ou le nickel sont dosés facilement dans les aciers [19], en utilisant des méthodes de correction pour les effets interéléments. Le carbone peut être dosé lui aussi [20 et 21].

L'analyse semi-quantitative (avec une précision relative de plus ou moins 15%) de Si, Mo, Cr, Mn Fe, Co, Ni et Cu dans les aciers ne nécessite que 60 s avec un spectromètre à dispersion d'énergie [19].

L'analyse des métaux et alliages non ferreux est également aisée : la teneur en cuivre de différents alliages peut être déterminée avec précision [22] : les écarts types absolus sont compris entre 0.005 à 95%.

On peut rattacher à l'étude des alliages la caractérisation des matériaux ou des composants de la micro-électronique, comportant notamment des composés des colonnes III-V ou II-VI [23].

V-7-3- chimie et géologie :

la spectrométrie de fluorescence X est utilisable dans presque toutes les branches de l'industrie chimique, spécialement en pétrochimie : dosage du plomb et du brome dans les essences, même celles dites <<sans plomb>> [24] ; il existe des appareils spéciaux (avec sélection d'énergie) pour doser le soufre dans les pétroles.

Carottes et boues de forage sont naturellement concernées par la spectrométrie de fluorescence X ; on a réalisé des sondes pour examiner les parois des trous de forage [25].

Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na et K) ainsi que des éléments de traces 'Ba, Mn, Cr, V, Cu, Zn, Sr, Ni, Co, As et Rb) ont été analysés dans des cendres volantes, broyées et pastillées [26] ; la durée de broyage nécessaire était de 10 min, la taille finale des particules était inférieure de 38 μm ; les erreurs relatives étaient inférieures à 1% dans le cas des éléments majeurs et à 10% pour la plupart des éléments en trace (tabl. V).

L'effet chimique, dont il a été question au paragraphe 1.14, peut être utilisé : la variation de la longueur d'onde des raies K_{α} du soufre en fonction de l'état chimique de cet élément, mise en évidence dès 1931 par A. Faessler [2], et dont une application pratique est indiquée en [1] p. 208-11, a été utilisée dans les ciments [1] et dans les végétaux [1], il a été même possible de déterminer le degré d'oxydation du fer dans les oxydes mixtes de type spinelle[1].

Toutes sortes de roches peuvent être analysées [1] ; les analyses de terrain et la prospection minière font aussi un large appel à la spectrométrie de fluorescence X [1]. On peut analyser des traces

sans concentration préalable [1]. Dans le cas de la solution, le dépôt sur feuille de polypropylène permet d'obtenir des limites de détection de quelques ng/mL

[1] et l'utilisation de la réflexion totale donne la possibilité de descendre aux pg/mL.

Tableau -5 – Analyse de cendres volantes étalons (standards NBS 1633 a), basée sur cinq préparations séparées d'échantillon (d'après [25]).

Elément	Valeur certifiée	Valeur trouvée (1)	Ecart type absolu	Ecart type Relatif (2) %	C _{lim} ppm
Si	22.8 = 0.8%	22.3 %	0.04	0.17	72.0
Al	14%	13.9 %	0.05	0.36	66.0
Fe	9.40 = 0.10%	9.22 %	0.04	0.43	65.0
Mg	0.455 = 0.001%	0.497 %	0.004	0.85	528
Ca	1.11 = 0.01%	1.05 %	0.008	0.76	3.7
Na	0.17 = 0.010%	0.16 %	0.0014	0.82	45
K	1.88 = 0.06%	1.84 %	0.01	0.53	2.2
Ti	0.80%	0.81 %	0.004	0.49	2.0
Pb	72.4 = 0.4ppm	70 ppm	6.7	9.59	11.8
Sr	830 = 30 ppm	846 ppm	5.6	0.67	8.5
Rb	131 = 2 ppm	128 ppm	2.6	2.07	7.8
As	145 = 15 ppm	154 ppm	2.5	4.63	22.5
Zn	220 = 10 ppm	234 ppm	2.9	1.23	11.2
Cu	118 = 3 ppm	128 ppm	1.5	1.17	15.5
Ni	127 = 4 ppm	131 ppm	3.1	2.36	9.7
Co	46 ppm	54 ppm	0.11	0.20	6.3
Mn	190 ppm	193 ppm	2.1	1.28	5.2
Cr	196 = 6 ppm	178 ppm	3.5	1.96	7.3
Ba	1400 = 200 ppm	1347 ppm	44.9	3.33	60.9
V	300 ppm	307 ppm	4.8	1.55	11.0
Th	24.7 ppm	26.1 ppm	0.2	0.74	2.1
Zr	370 = 50 ppm	276 ppm	0.4	0.15	9.0

(1)Valeur moyenne.
(2)Ecart type relatif sur plusieurs préparations.

V-7-4- Biologie et médecine :

Les biologistes et nutritionnistes utilisent dans de nombreux cas la spectrométrie de fluorescence X [1], qui est utile aussi en recherche médicale : le potassium s'est révélé, par spectrométrie de fluorescence X à sélection d'énergie [1], plus abondant dans le sang des diabétiques que dans celui des sujets normaux (tabl.VI). La spectrométrie à sélection d'énergie permet de suivre au cours de la grossesse la variation de concentration d'éléments en trace (Cr, Mn, Fe, Cu, et zn) dans les cheveux de femmes enceintes [1].

L'analyse directe des milieux biologiques desséchés est possible [1] ; elle est utilisable pour déceler les intoxications aiguës par l'analyse du sang en **toxicologie** clinique ou par celle des viscères en

toxicologie médico-légale ; d'autre part, le dosage des éléments toxiques après minéralisation en milieu humide et enrichissement peu s'appliquer à tout les domaines de la toxicologie.

Comme application dans l'industrie agro-alimentaire, on peut citer notamment le dosage des glucosinolates, par l'intermédiaire du soufre, dans les graines de colza [1].

Sujets normaux	Diabétiques
2768 = 134	5931 = 260
2346 = 113	5161 = 240
2416 = 117	8437 = 246
2415 = 116	7128 = 298
2257 = 115	7069 = 310
2107 = 102	7417 = 315

V-7-5- Etudes de pollution :

les progrès en analyse de traces de la spectrométrie de fluorescence X se sont répercutés dans les études de pollution. **L'analyse des particules en suspension dans l'air** est en effet très facile : ces particules sont recueillies sur une membrane par simple filtrage de l'air [1]. **L'analyse de l'eau** peut être effectuée soit directement [1], soit à l'aide des membrane échangeuses d'ions [1] ; les échantillons étant alors en couche mince, les effets de matrice (mais non les effets interéléments) sont supprimés. Grâce à cet enrichissement, les limites de détection peuvent être de quelques ng/g et les plus petites quantités décelables sont de l'ordre de quelques ng par cm^2 de substrat.

Les études de pollution peuvent revêtir des formes variées [1].

V-7-6- Analyse de surfaces et de couches minces :

V-7-6-1- Analyses en incidence rasante :

Pour éviter que rayonnement X primaire ne pénètre pas trop dans l'échantillon, il est possible d'attaquer l'échantillon sous un angle très faible ; en réflexion totale, la fluorescence est excitée par l'onde évanescente. En augmentant l'angle d'attaque, on accroît l'épaisseur explorée ; cette technique donne de bons résultats, et permet même de, dans certains cas , le tracé des profils d'implantation [1]. D'autre part, des spectromètres utilisant l'attaque de l'échantillon en incidence rasante (TRXRF : Total Réflexion X-Ray Fluorescence) ont été récemment commercialisés par plusieurs firmes [1] ; le détecteur Si(Li), situé tout près de l'échantillon, lui fait face ; la portion du faisceau incident non absorbée, donc

inutile, est réfléchié totalement par l'échantillon, sous angle faible, et n'atteint pas le détecteur ; le fond continu est minimisé et les limites de détection sont abaissées [1]. Les effets de matrice sont faibles. Ce type d'appareil paraît promis à un grand avenir pour l'étude des surfaces et des couches minces, notamment dans l'industrie des semiconducteurs [1].

V-7-6-2 Détermination de l'épaisseur et de la composition de couches minces :

La mesure de l'épaisseur des revêtements constitue une application importante de la fluorescence X ; des appareils spéciaux ont même été conçus et commercialisés dans ce but.

D'autre part, l'analyse mathématique des processus d'émission et d'absorption des rayons X par des couches minces a conduit à l'écriture de logiciels permettant d'obtenir à la fois l'épaisseur et la composition de revêtements constitués par des alliages binaires, les mesures étant faites à l'aide d'un spectromètre. Il est même possible d'envisager des couches multiples [25].

VI - Conclusion :

Les techniques de spectrométrie d'émission X, et particulièrement celles utilisant l'excitation par fluorescence, sont très bien adaptées à l'analyse chimique élémentaire aussi bien qualitative que quantitative de pratiquement tous les matériaux de l'industrie, naturels ou artificiels, y compris les objets de musée ainsi que de nombreux produits chimiques et biologiques. Elles permettent maintenant le dosage de traces et sont de plus en plus utilisées en biologie, médecine et études de pollution.

Ces techniques sont en progrès constant [1] : elles font l'objet d'environ 500 articles par an dans revues scientifiques et techniques (dont plus de la moitié concernant les spectromètres à dispersion d'énergie, qui ne représente cependant actuellement que la cinquième de la population totale des spectromètres X [1]).

La spectrométrie fine est aussi en progrès constant et permet une analyse physique et physico-chimique de plus en plus poussée [1].

VII- Bibliographie :

- [1] : Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse chimique. Caractérisation.
- [2] : MEISEL [A.], LEONHARDT [G.] et SZARGAN [R.]. –X-ray spectra and chemical binding, traduit et édité par E. KALLNE et R.D DESLAT-TES. 464 p. 1989 (Springer series in Chemical Physics. Vol. 37) Springer.
- [2] : BERTIN (E.P.). –Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. 2^{ed} éd. 1975 Heyden and Son Ltd.
- [3] : CAUCHOIS (Y.) et BONNELLE (C.). – X-ray diffraction spectrometry. Atomic innershell Process, vol. II Experimental Approaches and Applications, p. 83-121 1975 Academic press.
- [4] : TERTIAN (R.) et CLAISSE (F.). –Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis. 385 p. 1982 Heyden.
- [5]: I.U.P.A. (Comission VI). –Nomenclature in X-ray spectrometry, X-ray Spectrometry, 6, n° 2 1977 p. 105-9
- [6] : GILFRICH (J.V.). – New horizons in X-ray fluorescence analysis. X-Ray Spectrometry. 19 1990. p. 45-51.
- [7]: Philips Pw 2400.
- [8] : DZUBAY (T.G.)éd. –X-ray fluorescence analysis of environmental samples. 1978 Ann Arbor Science . Ann Arbor MI (Etats-Unis).
- [9] : BRUCH (J) et THIERIG (D.). – Etat de développement, comparaison et application de la spectrométrie d'émission, de la fluorescence de rayons X et de la spectrométrie d'absorption atomique. Rev. Métall. Juillet-août 1975 p. 601-17.
- [10] : LEGRAND (G.), LOUVIER (J.), MUSIKAS (N.) et VOINOVITCH (I.A.). – Dosage de silice, alumine, oxyde ferrique, chaux et magnésie dans les ciments par spectrométrie de fluorescence X et d'absorption atomique. Analisis 2 n° 1 janv. 1973 p. 9-14.
- [11]: VOINOVITCH (I.A.). DEGRE (J.P.), LOUVRIER (J.) et MUSIKAS (N.). – Etude comparative des dosages de silice et d'alumine dans les silicates par spectrométrie d'émission en milieu argon, de fluorescence X et d'absorption atomique. Analisis 12 n° 4 avril 1984 p 214-22.
- [12]: GUENNELON (R.) et SOUTY (N.). – Utilisation comparée de diverses techniques analytiques pour l'étude de produits végétaux. Analisis 2 n°2 févr. 1973 p. 130-6.
- [13]: GIROUD (J.), LAMPERT (J.C.) et LALLIER (A.). –Analyse par fluorescence de rayons X des minerais de fer agglomérés Lorrains avec correction des effets interéléments et de perte au feu. Analisis 5 n°8 oct. 1977 p. 385-9.
- [14]: KASRAI (M.). FOZOONMAYEH (L.). et PAYROVAN (H.). – Quantitative determination of gold in ore using energy-dispersive XRF spectrometry X-Ray Spectrometry 17 déc. 1988 p. 219-222.
- [15] : SMALLBONE (A.H.). – Automated on line analysis for controlling industrial processes. Pure & Appl. Chem. 49 1977 p. 1609-20.
- [16] : PLAZANET (C.). – Application de la fluorescence X portable et en ligne dans l'industrie des métaux non ferreux sur échantillons miniers et métallurgiques. Communication J4 au 4^e congrès de chimie analytique – 36^e congrès du GAMS déc. 1986 Paris, éd. GAMS.

-
- [17] : ANONYME. – Analyse rapide des ciments par fluorescence X. Phillips Analyse (publication de la division Science et Industrie. 105 rue de Paris, BP 62 ? 93002 BOBIGNY Cedex) février 1991 p. 2. et Analytical Instrumentation (Catalogue) 1990 Philips.
- [18] : VAN EENBERGEN (A.). – Trace element analysis in the cement industry. Note d'application Philips. (PW 1606 Cement) Philips Analytical Application Laboratory, Lelyweg 1, 7602 EAALMELO (Pays-Bas).
- [19] : CORPS (N.). et ROLLAND (P.). – La spectrométrie de fluorescence X par dispersion d'énergie. Analisis 16 n° 7 1988 p. XXXII-XXXIX.
- [20] : VAN EENBERGEN (A.). – Carbon in cast-iron. Note d'application Philips (PW 1660 Cast-iron) Philips Analytical Application Laboratory. Lelyweg 1. 7602 EA ALMELO (Pays-Bas).
- [21] : GUILMOT (J.C.). – Analyse des éléments très légers (bore et carbone) par spectrométrie de fluorescence X. Analisis 16 n° 7 1988 p. XXXI-XL.
- [22] : WHITE (R.A.). – Analysis of non ferrous metals. Pure & Appl. Chem 49 1977 p. 1519-31.
- [23] : CHRISTIANSZ (G.I) et coll. – Characterization of II-VI semiconductor compounds grown by metallo-organic chemical vapour deposition . X-Ray Spectrometry 19 1990. p. 79-83
- [24] : PETRAKAKIS (M.), BOESCH (P.) et HARDI (W.). – Analyse simultanée de plomb et de brome dans l'essence par fluorescence X à dispersion d'énergie. Utilisation d'une nouvelle méthode pour le dépouillement des spectres. Analisis 13 n° 6 juil. 1983 p. 279-84.
- [25] : BETTINELLI (M.) et TAINA (P.). – Rapid analysis of coal fly ash bay X-ray Spectroscopy 19 n° 5 oct. 1990 p. 227-232
- [26] : AZAROFF (L.V). – X-ray spectrometry. 1974 Mc Grow-Hill.

CHAPITRE II
PREMIERE PARTIE
SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DU COMPOSE MIXTE A
BASE D'ETAIN ET DE MAGNESIUM
MgSnF₆.6H₂O

I – Introduction :

L'étude des systèmes SnF_2/MF_2 ou ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ et Mg) a permis de mettre en évidence plusieurs phases de stoechiométries différentes : $MSnF_6 \cdot 6H_2O$, ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ et Mg)^[1,2,3,4,5,6] et $MSn_2F_6 \cdot 6H_2O$, ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ et Zn)^[7]. Du point de vue construction structurale, l'étude bibliographique n'a rapporté que deux composés ayant la même composition, à savoir l'hexafluorostannate de magnésium hexahydraté, de formule générale $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$ ^[6,8] cristallisant dans les systèmes triclinique et trigonal respectivement.

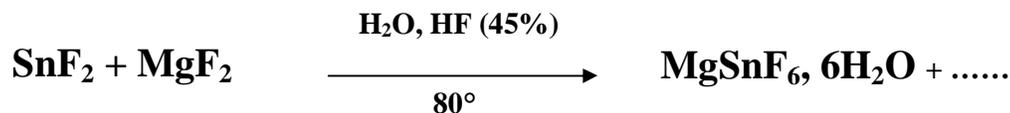
Dans notre démarche de détermination de nouvelles structures de composés fluorostanneux, nous avons pu synthétiser le composé $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$ cristallisant dans le système hexagonale en utilisant le mélange SnF_2/MgF_2 avec une proportion (4/1).

Nous nous sommes donc intéressés à la structure car, nous avons jugé nécessaire de la résoudre entièrement afin d'apprécier toute différence structurale éventuelle.

II – Synthèse :

Le composé a été préparé selon la méthode établie par G.Dénès[9] à partir de SnF_2 et MgF_2 selon la proportion ($Sn : Mg = 4 : 1$), dans une solution chaude H_2O/HF peu concentrée en HF pour empêcher l'hydrolyse de l'étain. L'ajout de quelques grumeaux d'étain métallique est nécessaire pour diminuer l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV). Une évaporation rapide à température ambiante nous a permis l'obtention de cristaux de $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$. Ce composé a été obtenu après plusieurs mois de synthèse.

Le schéma de la réaction est le suivant :



Les cristaux obtenus se présentent sous forme de aiguilles transparentes.

III – Etude cristallographique :

III -1- Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_{α} de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage φ scans. Dans un domaine angulaire en θ allant de 3.1° à 28.6° sur un monocristal de dimensions $(0.3 \times 0.3 \times 0.3) \text{ mm}^3$. Seules les réflexions vérifiant la condition $I \geq 2\sigma(I)$ ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau I.

III -2- Résolution et affinement de la structure :

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du hexafluorostannate de magnésium hexahydraté, à l'aide du logiciel WingX [10], où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir(2002)[11].

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd qui appliquée à la matrice de Patterson a permis de localiser les atomes d'étain, de magnésium, de fluor et d'oxygène. Les atomes d'hydrogène ont été localisés dans les positions spéciales par l'interprétation des séries de Fourier différence tridimensionnelles successives.

L'affinement des positions de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes et une correction d'absorption atomique semi-empirique avec le programme DIFABS[12] ont amélioré les résultats d'affinements :

($R = 3.3\%$, $R_w = 6.93\%$, $GOF = 1.128$). La série de Fourier finale (tableau 1, annexe II) ne révèle aucun pics significatif.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 1.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitations thermique anisotropes équivalents, les principales valeurs des distances inter atomiques et les principaux angles de liaisons, sont consignés dans les tableaux 3, 4 et 5 respectivement (annexe II).

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin MERCURY[13] et MolView [14].

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques:

$MgSnF_6 \cdot 6H_2O$	$Z = 3$
$M_r = 365.1$	$D_x = 2.18 \text{ g cm}^{-3}$
Hexagonale	Radiation $K\alpha$ du Mo
R-3H	Maille à partir de 1635 réflexions
$a = 9.771(2) \text{ \AA}$	$\mu = 2.445 \text{ mm}^{-1}$
$b = 9.771(2) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 10.070(2) \text{ \AA}$	Aiguille, transparente
$0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$	$V = 832.60(3) \text{ \AA}^3$

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre KappaCCD	$\theta = 3.14\text{-}28.59^\circ$
φ scans	$h = -13 \rightarrow 12$
1635 réflexions mesurées	$k = -12 \rightarrow 11$
474 réflexions indépendantes	$l = -13 \rightarrow 12$
468 réflexions $I > 2\sigma(I)$	
$F_{000} = 527.9$	

Affinement:

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$	$\Delta\rho_{\max} = 0.511 \text{ e \AA}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.069$	$\Delta\rho_{\min} = -1.983 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.128$	23 Variables
	Correction d'absorption DIFABS

La collection des intensités se fait à l'aide d'un diffractomètre, l'organe essentiel est le goniomètre. Le goniomètre d'un CAD4 a pour fonction :

- d'une part, de donner au cristal n'importe quelle orientation, en particulier de le placer en position de Bragg pour toute réflexion hkl
- d'autre part, de placer le détecteur en position $2\theta_{hkl}$ pour recueillir le faisceau diffracté, et d'en mesurer son intensité I_{hkl} . Le détecteur : cristal à scintillation (pastille de NaI) + photomultiplicateur. Le système de collimateur et de fentes, placé devant lui, ne laisse passer qu'un seul faisceau : détecteur ponctuel ou unidimensionnel.
- Le cristal, placé au centre optique des 3 axes Φ , K et Ω .
- Le faisceau incident (monochromateur : graphite ; collimateur), dans le plan horizontal, rencontre le cristal puis le détecteur.
- Le détecteur : se déplace dans le plan horizontal, axe θ (angle θ).

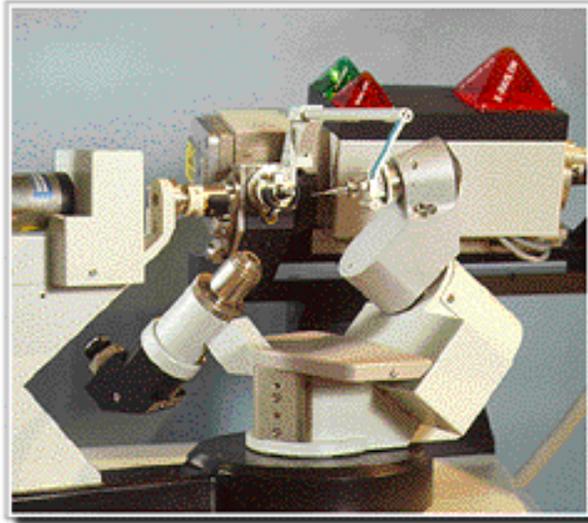


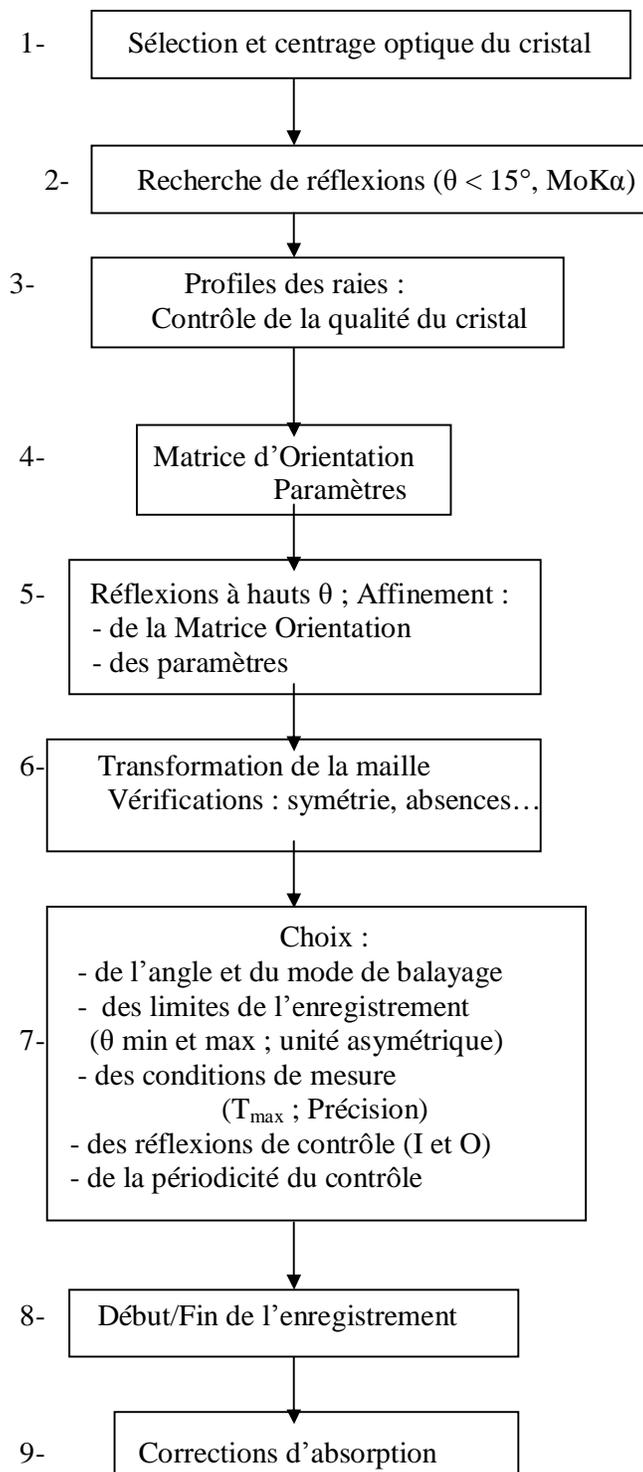
Figure1 : le goniomètre du 4 cercles ENRAF-NONIUS-CAD4

Le goniomètre Kappa CCD Figure2 est comparable à celui du CAD4 Figure1, il suffit de remplacer le détecteur ponctuel par le détecteur CCD. On peut remarquer qu'il possède un axe de translation supplémentaire, celui qui amène le détecteur proche du cristal (Δx : 25mm) ou au contraire qui peut l'éloigner, jusqu'à Δx : 165mm. Lorsque le détecteur est à Δx : 25mm, l'angle de diffraction capté par le détecteur est maximal ($2 \times 27^\circ$) et la résolution est plus grande (0.7 Å pour la longueur d'onde du Molybdène).



Figurte2 : la tête goniométrique d'un Kappa CCD

Les mesures intensités se font suivant ces étapes :



IV – Description de la structure :

La structure de l'hexafluorostannate de magnésium hexahydraté de formule générale $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$, est composée de deux entités ioniques $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ et $[SnF_6]^{2-}$.

Elle peut être décrite comme étant un assemblage de polyèdres : une telle approche facilite la description de la structure et permet de comprendre certaines propriétés du matériau.

Les octaèdres $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ et $[SnF_6]^{2-}$ se développent perpendiculairement au plan (001)
Figure 1.

Les octaèdres $[SnF_6]^{2-}$ sont disposés aux sommets de la maille et les octaèdres $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ au milieu des arêtes, les autres atomes sont générés par l'axe -3, tous les atomes de fluor et d'oxygène et d'hydrogène occupent les positions générales 18f. La maille élémentaire est représentée sur Figure 2.

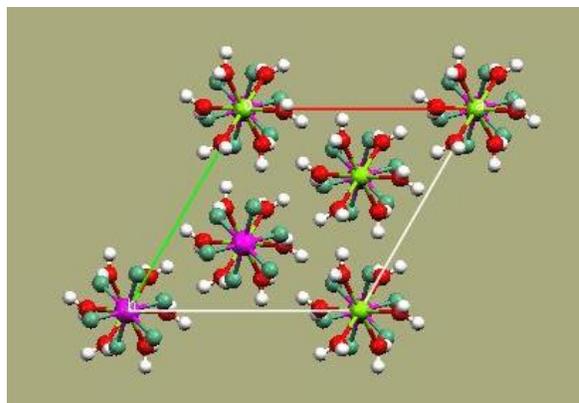


Figure1 : présentation de la maille élémentaire suivant l'axe (001)

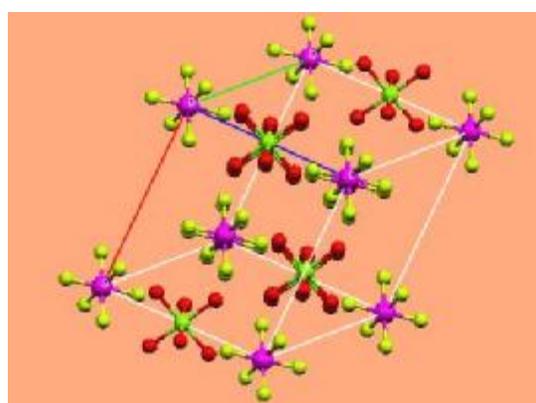


Figure2 : Vue en perspective de la maille cristalline de $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$.

V – Environnement des atomes d'étain et de magnésium :**V- 1 – a – Environnement de l'atome d'étain :**

Chaque atome d'étain situé en position spécial (3a) du groupe d'espace R-3H, possède une coordinance six selon une géométrie octaédrique régulière, tel que l'indique la Figure 3-a.

En fait, l'atome d'étain est entouré d'une part, dans un plan équatorial par quatre atomes de fluor F1, F2, F3, F4 à une distances de 1.944(2) Figure 3b, formant entre eux des angles variant entre 89.43 (0.11) et 90.57 (0.11) , et d'autre part , par deux autres atomes de fluor F5, F6 formant entre eux un angle de 180°.

Les distances et angles de liaisons relatifs à l'atome d'étain, sont consignés dans les tableaux 2 et 3 (Annexe II). Nous constatons que la liaison Sn-F, est une liaison covalente. Ceci résulte du fait que la distance Sn-F étant de 1.944(2). Cette distance est relativement courte en la comparant avec d'autres composés où les distances Sn-F ponteur varient entre 2.05Å et 2.47Å[12].

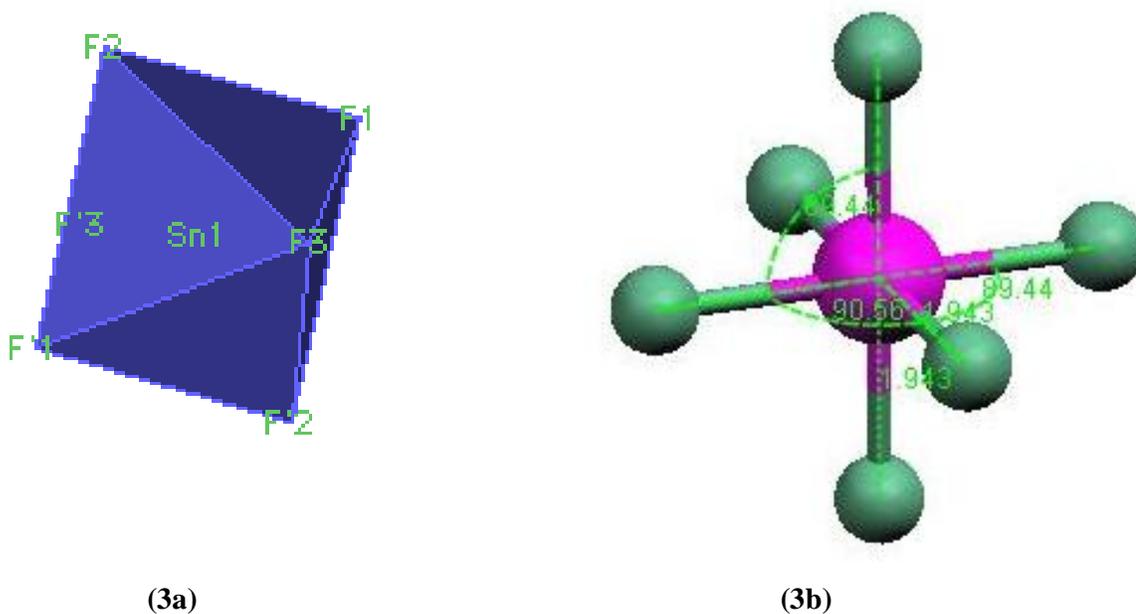


Figure3 : Entité $[SnF_6]^{2-}$

(3a) – Environnement octaédrique; (b1) – (distances et Angles de liaison)

V- 1 – b – Environnement de l'atome de Magnésium :

L'atome de magnésium est en position spécial 3b du groupe d'espace R-3H, il est lié octaédriquement à six molécules d'eau, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène tel que l'indique la Figure 4a.

De même, cet atome est environné par quatre atomes d'oxygène O_1, O_2, O_3, O_4 (dans un plan équatorial) et deux autres au sommet O_5, O_6 à des distances égales de $2.050(2)\text{Å}$, formant entre eux des angles variant entre $89.80(10)$ et $90.20(10)$.

Les grandeurs caractéristiques du proche entourage sont consignées dans les tableaux 2 et 3. Il en ressort de ces tableaux que les distances moyennes Mg-O de l'octaèdre sont en bon accord avec la différence des rayons ioniques.

Cependant, l'allongement apparent de ces liaisons étant dû uniquement au fait que le magnésium n'est coordonné que par des molécules d'eau, Figure 4 (b1, b2).

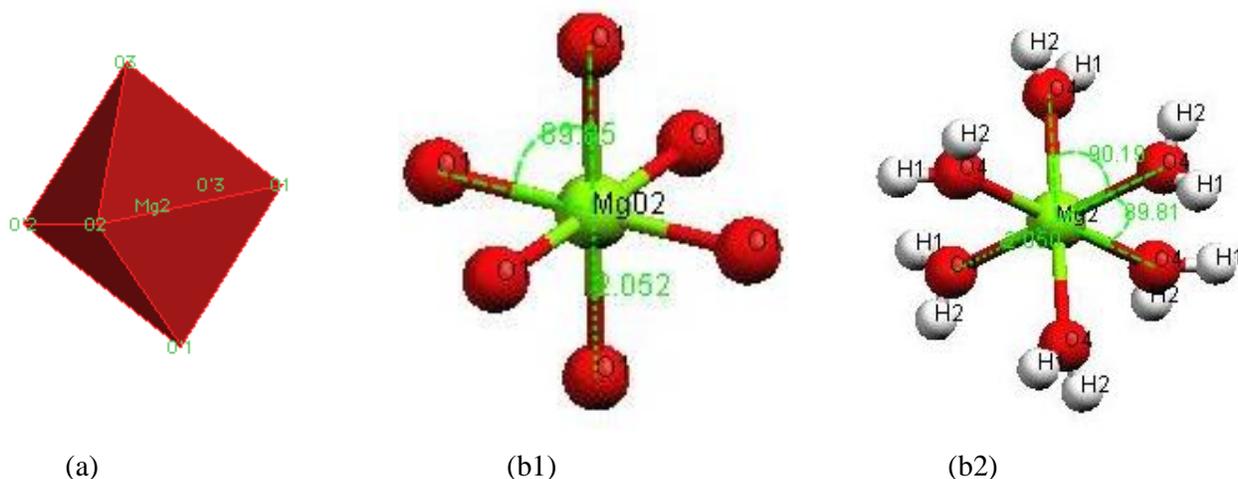


Figure4: Entité $[MgSn(H_2O)]^{2+}$:

(a) – Environnement octaédrique

(b1) – Sans hydrogènes ; (b2) – Avec les hydrogène

V -2- Description de l'empilement :**V-2-a- Enchaînement des polyèdres de coordination $[SnF_6]^{2-}$:**

L'entité $[SnF_6]^{2-}$ génère par symétrie, une couche d'octaèdre parallèles au plan (a,c) ou (b,c). La projection suivant le plan (b,c) (Figure 5) montre que cette couche se répète périodiquement par translation du réseau le long de la rangée [100]. La vue en perspective des couches formées, révèle des files infinies d'octaèdres parallèles le long de l'axe a.

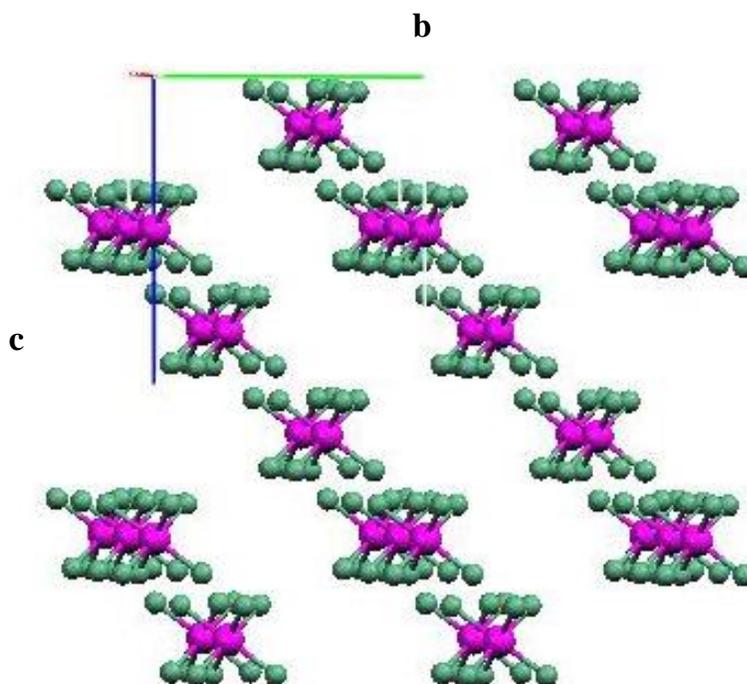


Figure 5a : Vue en légère perspective des entités $[SnF_6]^{2-}$ sur le plan (b,c)

V-2-b- Enchaînement des polyèdres de coordination $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$:

De même, l'entité $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ génère par symétrie une couche d'octaèdres parallèles au plan (a,b), (Figure 6). Cette couche se répète périodiquement par translation du réseau le long de la rangée [100].

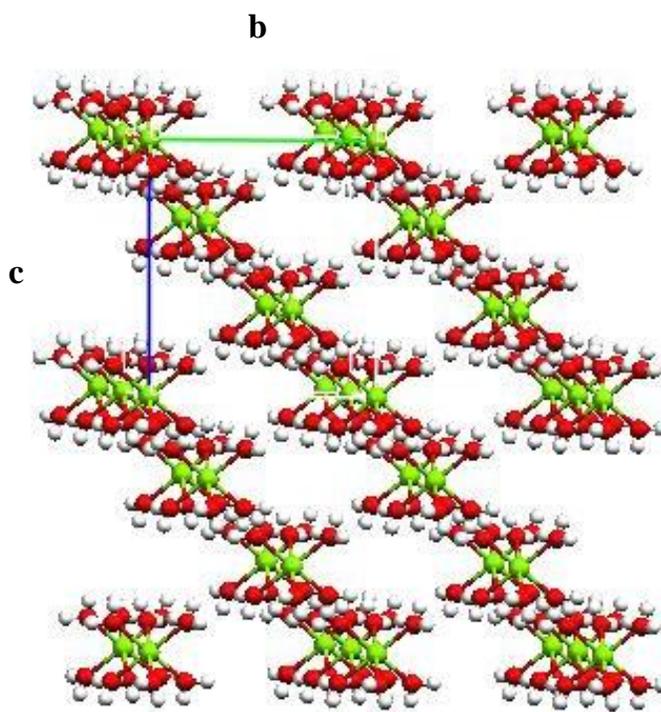


Figure 6 : Vue en perspective des entités $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ sur le plan (a,c)

Les entités s'enchaînent le long de l'axe c, la Figure c1 montre que chaque entité $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ est entouré par six entités $[SnF_6]^{2-}$. Chacune de ces entités se prolonge suivant l'axe a, b ou suivant l'axe (111) Figure c2, c3, c4 respectivement.

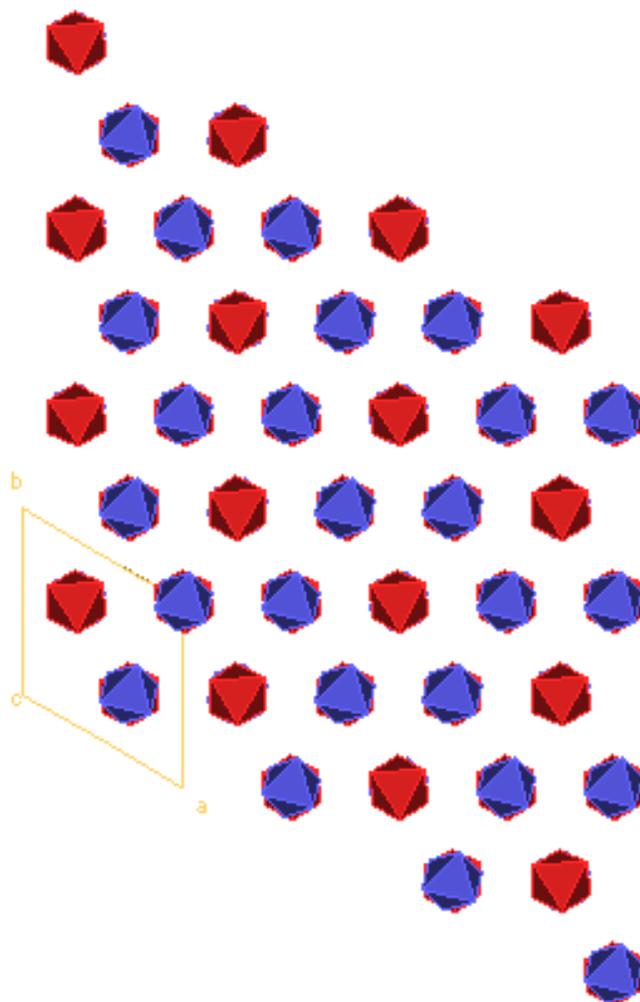


Figure c1 : Projection du réseau $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$ sur le plan (a,b)

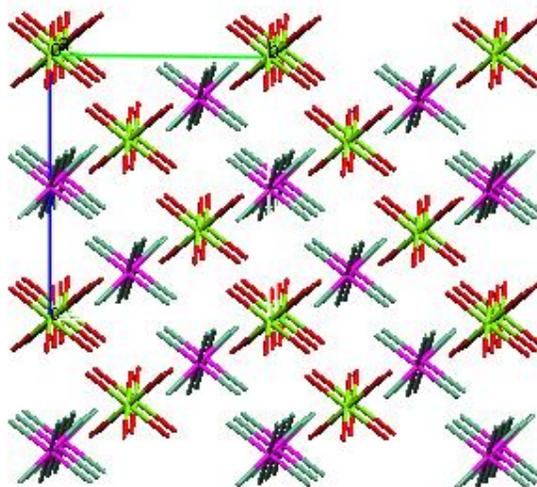


Figure c2 : Vue en perspective des entités $[SnF_6]^{2-}$ et $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ selon l'axe a

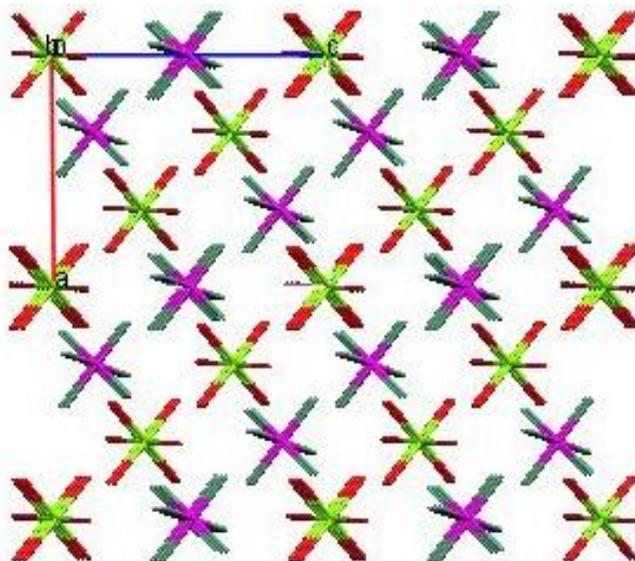


Figure c3 : Vue en perspective des entités $[SnF_6]^{2-}$ et $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ selon l'axe b

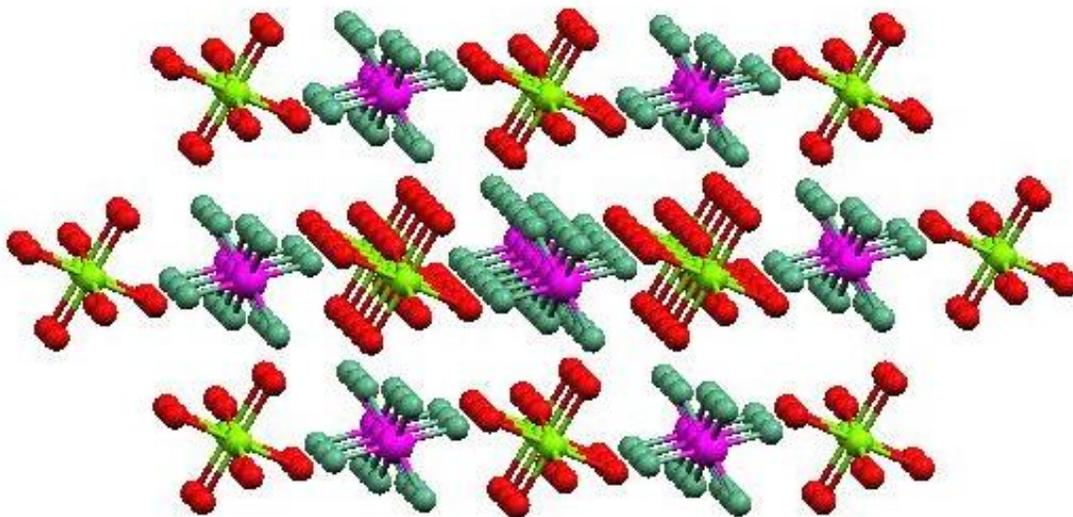


Figure c4 : Vue en perspective des entités $[SnF_6]^{2-}$ et $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ selon l'axe $[111]$

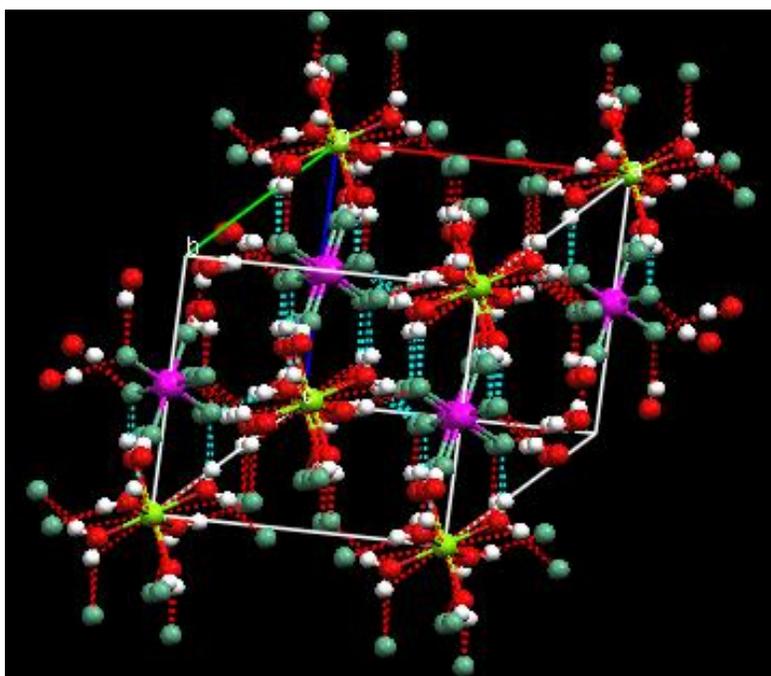
VI – Cohésion cristalline :

L'ensemble de la structure s'enchaîne suivant l'axe c du cristal et donne ainsi des chaînes infinies d'octaèdres indépendants le long de cet axe.

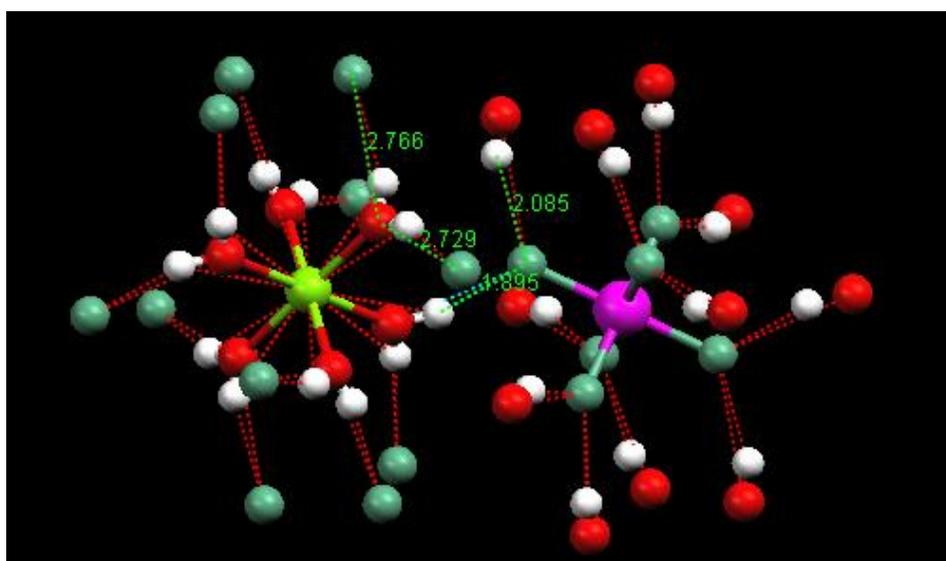
La projection de la structure sur le plan (bc) (Figure 6) permet de visualiser l'empilement, la cohésion entre ces chaînes est assurée par des liaisons hydrogène (Figure 7a), chaque atome de fluor est lié à deux atomes d'hydrogène et deux atomes d'oxygène de deux entités voisines.

Sur la Figure 7b sont représentés les liaisons hydrogène assurées par les deux molécules d'eau.

La jonction entre les deux parties est assurée par des liaisons hydrogène de type $O-H \dots F$ (1.895 - 2.085 Å) qui assure la cohésion intra et inter couches de l'édifice cristallin. Les distances $O \dots F$ varient entre (2.729 et 2.766 Å).



(a)



(b)

Figure 6 : la cohésion cristalline dans $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$
(a)- en perspective, (b)- distance (H-F, F-O)

VII – Etude comparative :Tableau 6 : Tableau comparatif des trois variétés cristallines du composé
 $MgSnF_6, 6H_2O$

Paramètres	$MgSnF_6, 6H_2O$ [6] (variété triclinique)	$MgSnF_6, 6H_2O$ [8] (variété rhomboédrique)	$MgSnF_6, 6H_2O$ [*] (variété hexagonale)
V (Å^3)	554.0	277.3	832.60
Z	2	1	3
d_{cal}	2.188	2.186	2.18
Groupe d'espace	P-1	R3-H	R3-H
μ (mm^{-1})	24.533	24.533	2.445
R%	2.28%	5.89%	3.3
Rw%	3.31%	8.42%	6.93
G.O.F	1.861	1.64	1.128
(Sn-F) moyenne (Å)	1.947(5)	1.949(2)	1.944(2)
(Mg-O) moyenne (Å)	2.064(5)	2.055(2)	2.050(2)

[*] : Présent travail

Les structures cristallines des trois formes sont basées sur un assemblage tridimensionnel des entités $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ et $[SnF_6]^{2-}$, qui adoptent une géométrie octaédrique avec des distances Sn-F et Mg-O comparables. Cependant, chaque composé est caractérisé par une architecture cristalline différente basée sur des arrangements spécifiques des octaèdres pour chaque variété.

Pour la variété triclinique, les octaèdres sont répartis en couches successives parallèlement au plan (110). Cependant chacune de ces couches est formée d'une alternance d'entités cationique et anioniques : $[Sn(1)Mg(1)F_6, 6H_2O]$ à $c = 0$ et $[Sn(2)Mg(2)F_6, 6H_2O]$ à $c = \frac{1}{2}$ Figure 7.



Figure 7 : vue en perspective de la structure de la variété triclinique

Pour la variété rhomboédrique, la structure est constituée par un empilement alterné de couches anionique et cationique selon la séquence ABAB..., l'une située à 0 et l'autre à $\frac{1}{2}$ des axes principaux .

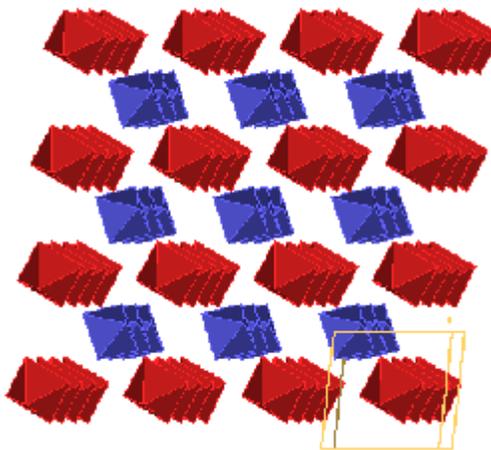


Figure 8 : vue en perspective de la structure de la variété rhomboédrique

Enfin pour la variété hexagonale, l'enchaînement des entités $[SnF_6]^{2-}$ suivant l'axe c engendre des cavités dans lesquelles s'insèrent les entités cationiques $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ pour former le composé $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$.

Notons que nous remarquons un changement des paramètres de maille b et c, un dédoublement de son volume et le nombre de motif.

VIII- Conclusion :

- La détermination de la structure du complexe $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$, nous a permis d'apporter une correction structurale car cette structure a déjà été résolue, dans deux autres groupes d'espaces [6,8] moins symétriques. Et nous avons pu décrire l'environnement des atomes d'étain et de magnésium comme étant des octaèdres presque parfaits.
- La structure est de type ionique, constituée de deux couches d'octaèdres $[SnF_6]^{2-}$ et $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ alternées, ou l'unité asymétrique représente deux groupements formulaires par maille.
- L'ensemble de la structure est maintenu par un réseau de liaisons hydrogènes du type O-H...F (1.895 - 2.085Å), qui assure les liaisons intra et inter-couches de l'édifice cristallin.

CHAPITRE II
DEUXIEME PARTIE
SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES DE TYPE

$M\text{SnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: (M=Zn, Mn)

I – Introduction :

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands).

Les complexes des métaux de transition, avec leurs sous niveaux nd incomplets, possèdent des propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique) qui dépendront de la nature de la liaison dans le complexe.

*Un composé est paramagnétique s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires ; il est attiré par un champs magnétique.

*Un composé est diamagnétique si tous ses électrons sont appariés ; il est repoussé par un champ magnétique.

On explique la couleur des complexes des éléments de transition par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau e_g . Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la lumière absorbée. Donc pour un complexe de cuivre par exemple, le remplacement du ligand H_2O par un ligand NH_3 fait passer la couleur de bleu pale à bleu foncé.

Durant les dernières années beaucoup de recherches ont été menées sur des fluorures mixtes de l'étain et d'autres métaux du bloc p (Pb, Sb, ...). Ces composés sont des conducteurs ioniques du fait de la mobilité des fluors. Nous avons donc entamé l'étude des fluorures mixtes d'étain et de métaux de transition en espérant trouver des propriétés intéressantes. Des synthèses ont été réalisées afin d'obtenir des composés de type $M\text{SnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$

Dans le but de résoudre leurs structures dans un système plus symétrique qui est l'hexagonale, car la structure des composés $M\text{SnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$)[15] a été déjà résolu dans ce système.

II- Partie expérimentale :

Les fluorures stanneux réagissent avec les solutions des métaux de transitions sous trois conditions :

- 1 – Sans HF.
- 2 – Avec de l'HF dilué (0.125%).
- 3 – Avec de l'HF concentré (45%).

Dans le premier cas la solution n'est pas forcément neutre l'hydrolyse de l'étain diminue le pH à 3 selon la réaction suivante.



La formation d'un précipité blanc qui n'est autre que le Sn(OH)F diminue le rendement de la réaction, donc l'augmentation de la concentration de l'HF est nécessaire.

Dans le deuxième cas, le rendement est plus important, mais il y a toujours une formation du précipité.

Dans le dernier cas on remarque l'absence du précipité, avec un rendement remarquable.

Donc, les fluorures mixtes de l'étain et de métaux de transition ont été préparés à partir de SnF_2 et MF_2 selon les proportions ($\text{Sn} : \text{M} = 4 : 1$), dans une solution chaude $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ concentrée en HF. Un refroidissement lent nous a permis l'obtention de cristaux de $\text{MSnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ces composés ont été obtenus après plusieurs mois de synthèse et nous avons remarqué lors de la préparation de cette série de composés les faits suivants :

1. Si nous ajoutons de HF à la solution que nous chauffons suffisamment pour augmenter la concentration, nous obtenons des cristaux de la série $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ après refroidissement.
2. Si on n'ajoute pas de HF et qu'on laisse la concentration faible et si la cristallisation est lente on obtient des cristaux de la série $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Cristallisation lente (jours ou semaines) \longrightarrow $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$...étain tétravalent

Cristallisation rapide (heures) \longrightarrow $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$...étain divalent

Dans les deux cas de gros monocristaux ont été obtenus. Les cristaux possèdent la même couleur que le sel du métal de transition hexahydraté $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui lui a donné naissance.

Les états d'oxydation de l'étain ont aussi été vérifiés par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn .

Les paramètres des mailles cristallines ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius et affinés par la méthode des moindres carrés, à partir de 25 réflexions indépendantes.

III – Etude cristallographique :

1- Etude préliminaire :

Les monocristaux sont sélectionnés à l'aide d'un microscope optique (grossissement x 40). Les paramètres de maille sont d'abord déterminées à partir de 25 réflexions indépendantes puis optimisés en considérant une centaine de réflexions collectées à θ compris entre 3.2° et 24° .

2- Enregistrement des intensités :

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 ENRAF Nonius muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite. Seules les réflexions vérifiant la relation $I/\delta (I) \geq 2$ ont été généralement retenues pour le calcul de structure.

3- Détermination des structures :

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du l'hexafluorostannate de zinc hexahydraté, à l'aide du logiciel WingX[10], où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir2002[11]

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd qui appliquée à la matrice de Patterson a permis de localiser l'atome d'étain, de zinc, de fluor et d'oxygène.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés dans les positions spéciales par l'interprétation des séries de Fourier différence tridimensionnelles successives.

L'affinement des positions de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes et une correction d'absorption atomique semi-empirique avec le programme DIFABS[12] ont amélioré les résultats d'affinements :

(R = 3.2%, Rw = 9.1%, GOF = 1.279). La série de Fourier finale (tableau 1, annexe III) ne révèle aucun pic significatif.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 1.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitations thermique anisotropes équivalents, les principales valeurs des distances inter atomiques et les principaux angles de liaisons, sont consignés dans les tableaux 3, 4 et 5 respectivement (annexe III).

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Paramètres de la maille :

ZnSnF₆, 6H₂O

Mr = 203.08

Hexagonal

R-3 : h (148)

a = b = 9.733 Å (3)

c = 10.051 Å (1)

Z = 3

Dx = 2.454

Couleur: blanche

V = 824.6(3) Å³

Dimension (mm): 0.01 x 0.02 x 0.03

Forme : cubique

Affinement

R = 3.2 %

Rw = 9.1%

GOF = 1.279

23 paramètres

178 Réflexions observées (I > 3σ(I))

Conditions d'enregistrement

Diffractomètre ENRAF-NONIUS CAD4

La maille à partir des 25 réflexions

balayage ω/2θ

θ_{max} = 23.9°

radiation Kα Mo

λ = 0.71073

h = 0 - 9

k = 0 - 9

l = 0 - 11

182 réflexions mesurées

correction d'absorption DIFABS

μ = 4.541 mm⁻¹

Δρ_{max} = 0.414 e Å⁻³

Δρ_{min} = -1.493 e Å⁻³

(Δ/σ)_{max} = 0.0108

IV- Techniques utilisées :

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire de chimie et spectroscopie Mössbauer du professeur Georges Denes de l'université Concordia – Montréal.

Afin de compléter les résultats structuraux et caractériser les matériaux étudiés pour une meilleure compréhension de leurs propriétés physico-chimiques, nous avons utilisé d'autres techniques d'analyse : spectroscopie de fluorescence X (voir chapitre IV), spectroscopie Mössbauer (voir annexe V), analyse chimique élémentaire et spectroscopie infrarouge (voir annexe V).

Spectroscopie Mössbauer : (Concordia University Montréal)

La spectroscopie Mössbauer de l'étain ^{119}Sn permet de caractériser l'état de l'étain sans considération de cristallinité, c'est à dire c'est une sonde locale qui est sensible à l'environnement électrique et magnétique de l'étain, qu'il soit dans une matrice cristalline ou amorphe. Notamment, cette technique permet d'étudier les paramètres suivants concernant l'étain :

- degré d'oxydation ;
- nature des anions qui coordinent l'étain ;
- nature de la paire libre de l'étain divalent, c'est à dire stéréoactive ou non-stéréoactive, et donc la nature des liaisons étain-anions (ionique ou covalent), et la nature des orbitales de valence de l'étain (hybridées ou pas) ;
- l'état de vibration magnétique, donc :
 - (i) la rigidité du réseau du solide au niveau de l'étain,
 - (ii) l'anisotropie des vibrations thermiques (effet Goldanskii-Karyagin) et
 - (iii) certains phénomènes de relaxation et de diffusion ;
- phénomènes d'ordre magnétique : ceci ne peut pas se produire dans nos matériaux puisque, d'une part, l'étain est diamagnétique dans tous ses degrés d'oxydation stables, et d'autre part, les centres paramagnétiques dans les composés contenant les métaux de transition sont trop éloignés les uns des autres pour permettre un ordre magnétique à des températures plus élevées que quelques centaines de mK au plus.

Spectroscopie Infrarouge : Afin de caractériser les liaisons présentes dans les cristaux, certains échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge, notamment afin d'essayer de déterminer si des liaisons O-H caractéristiques de la présence d'eau étaient présentes dans les composés $M\text{SnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Une comparaison entre les spectres appartenant aux produits de départ et ceux des produits d'arrivée sont nécessaires.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES de département de chimie de l'Université Mentouri. Les bandes d'absorption sont données en nombre d'ondes ν (en cm^{-1}). Les spectres ont été réalisés sur pastille de KBr. Le spectre obtenu est consigné dans l'annexe v.

Spectroscopie fluorescence X :

Afin de faire des analyses qualitatives des éléments contenus dans nos cristaux, et dans le but d'avoir une idée sur le produit d'arrivée, on a trouvé nécessaire de passer d'abord par cette analyse avant de faire la résolution (voir chapitre IV).

Analyse thermique :

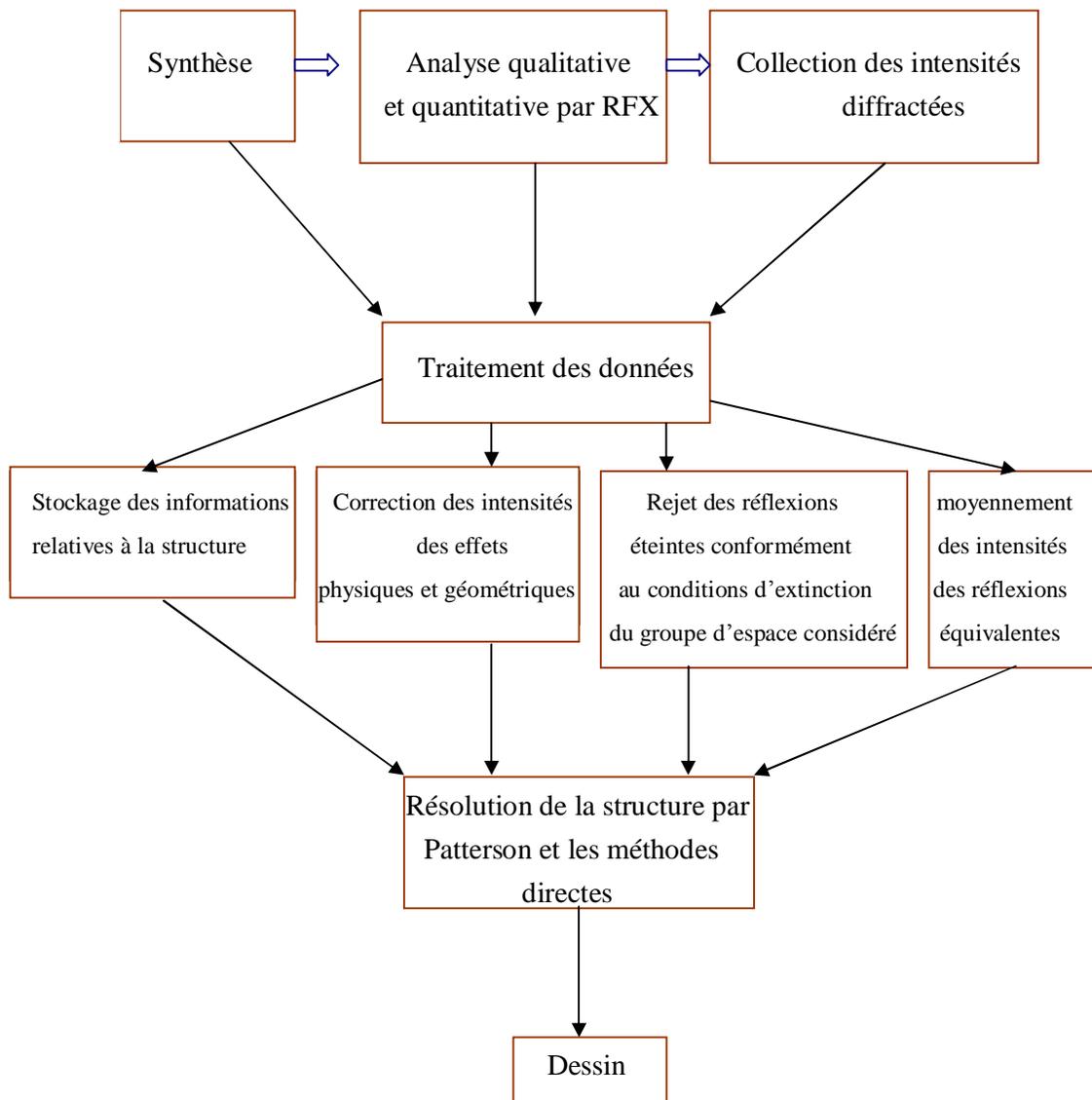
L'appareil de type DSC permet la détection de très faibles chaleurs de réaction et présente aussi une sensibilité plus forte que celle caractérisant l'appareil du type ATD, ce qui privilégie notre choix pour la DSC.

Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), elle enregistre un pic situé au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base. Le logiciel associé à l'appareil nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme :

$$\Delta C_p = f(T), \text{ soit } \Delta H = \int C_p \cdot DT.$$

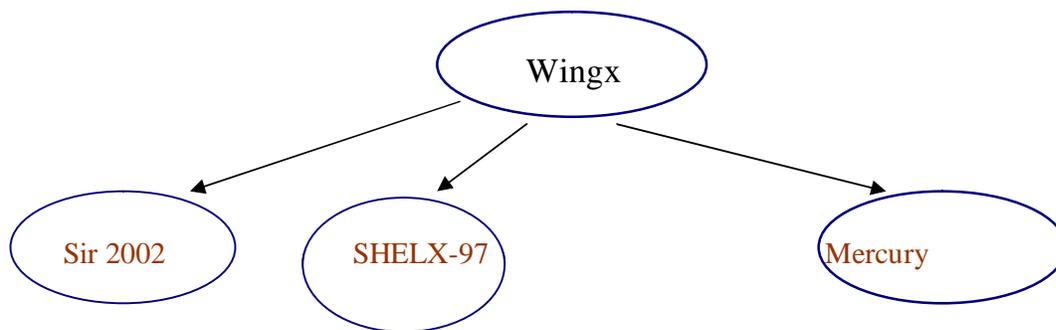
L'enregistrement révèle qu'il y a trois pics au-dessous de la ligne de base (réaction endothermique), donc il serait intéressant de voir l'évolution des six structures en fonction de la température, car nous prévoyons d'éventuels changements de phase.

Les différentes étapes que nous avons suivies sont montrées dans cet organigramme.



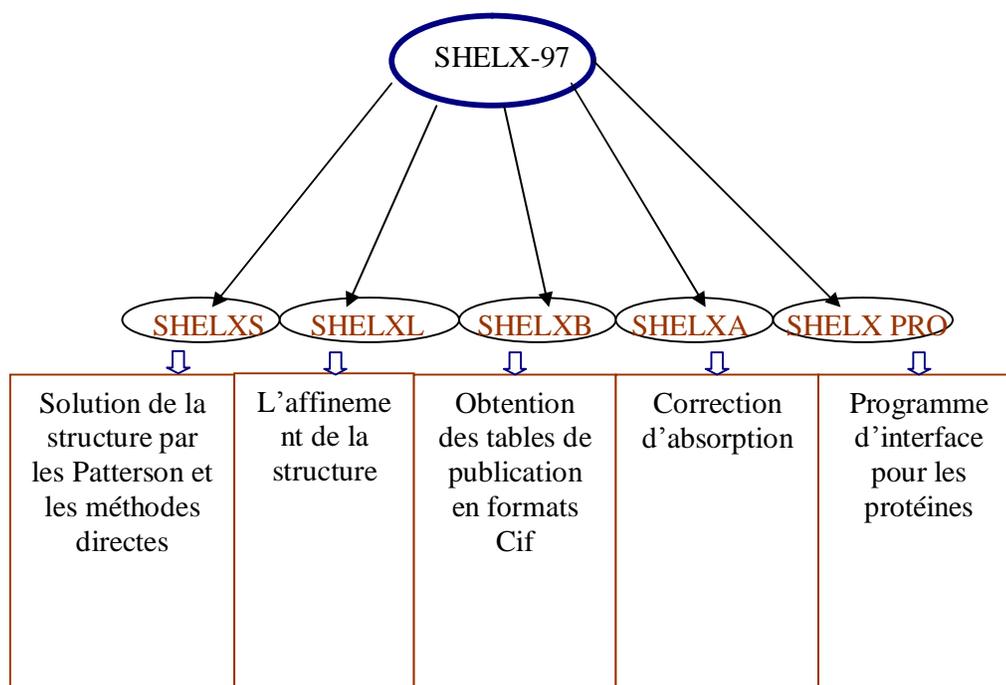
: L'étape

L'ensemble de ces étapes à été réalise par le WingX. Les programmes utilisés sont les suivants :



 : Le programme

- Les différentes étapes du SHELX sont les suivantes:



Le SIR 2002 est l'évolution du Sir97. Les modules principaux du programme sont :

SIR2002, DATA, INVARIANTS, PHASE.

Le diagramme du programme est représenté dans cet organigramme :

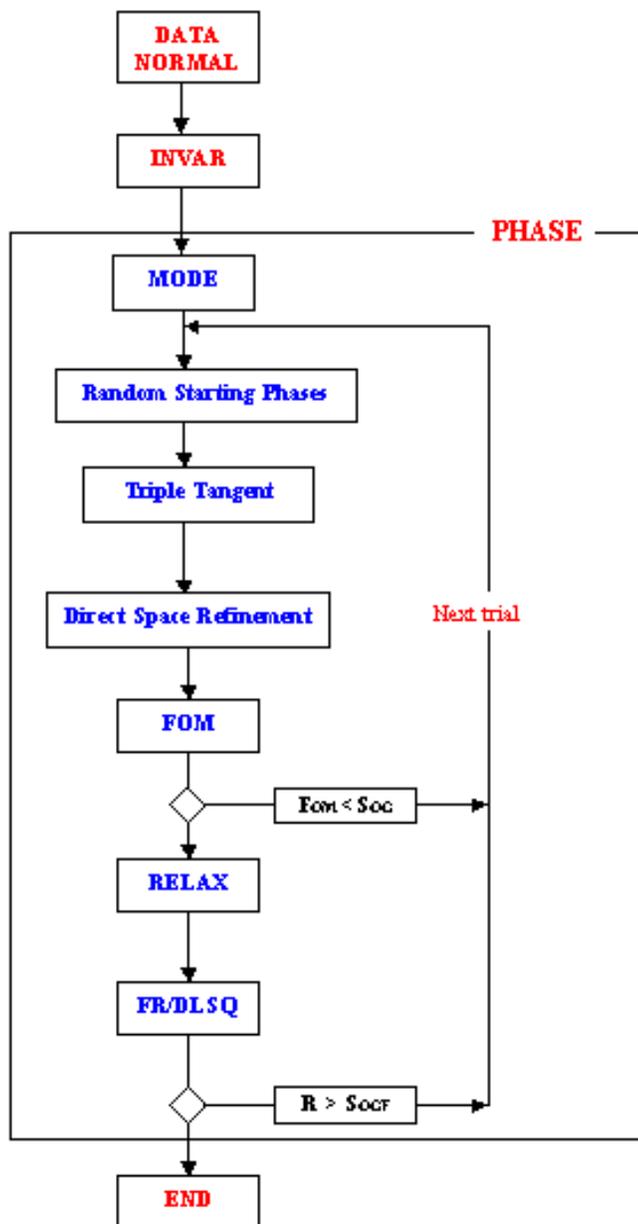


DIAGRAMME DU SIR2002

V – Description de la structure :

La structure de l'hexafluorostannate de zinc hexahydraté de formule générale $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, correspond à la structure ionique $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{SnF}_6]^{2-}$ Figure 1 .

La maille élémentaire est formée d'une entité anionique $[\text{SnF}_6]^{2-}$, et d'une entité cationique $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Figure 2a . Donc la maille élémentaire est semblable à celle de $\text{MgSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Le composé $\text{MnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présente la même structure à la différence que les octaèdres $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont disposés aux sommets de la maille et les octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ au milieu des arêtes, les autres atomes sont générés par l'axe -3. Tous les atomes de fluor et d'oxygène et d'hydrogène occupent les positions spéciales 18f. La maille élémentaire est représentée sur Figure 2b.

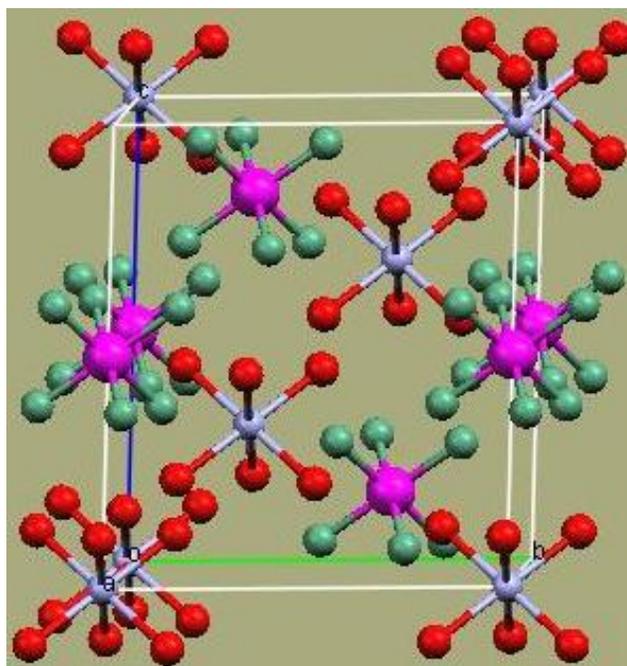
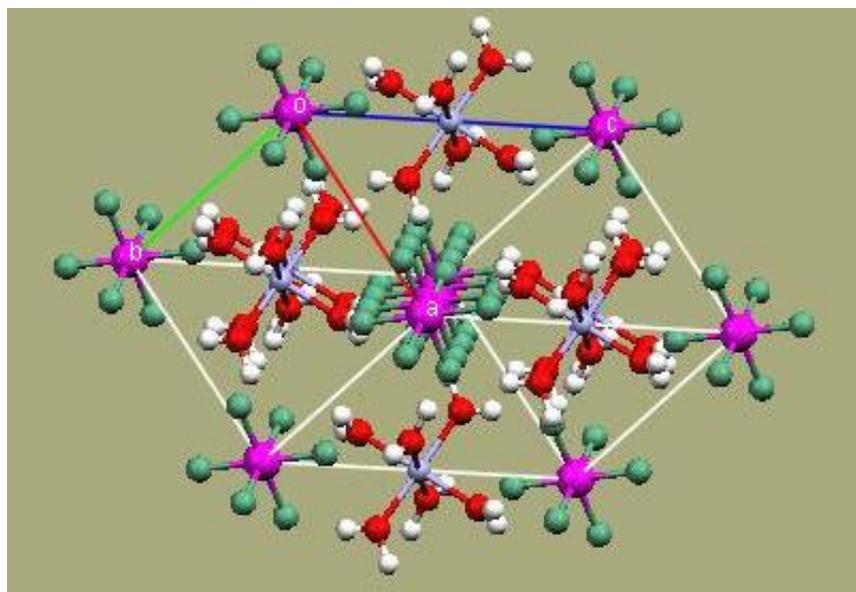
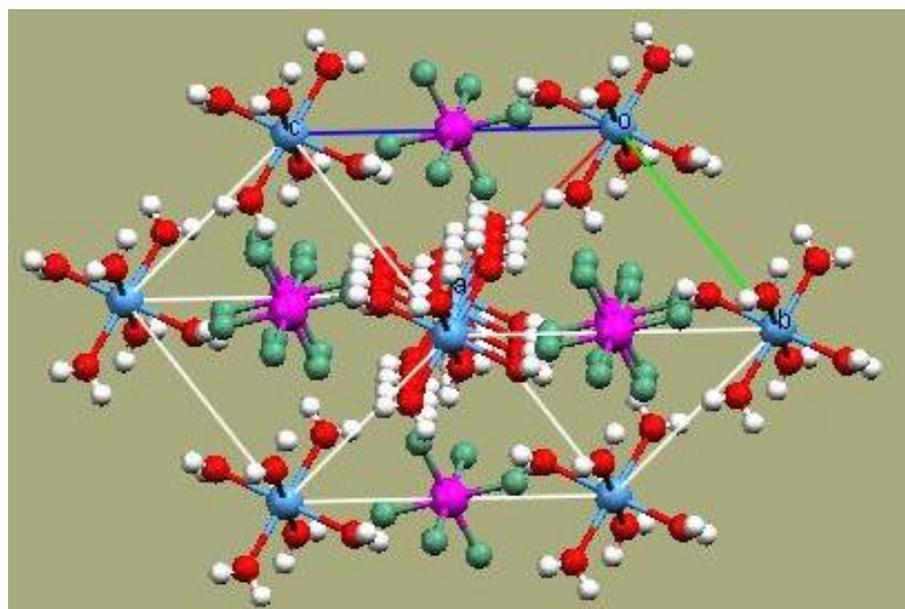


Figure1: La maille élémentaire du $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



(a)



(b)

Figure2: La maille élémentaire du $M\text{SnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(a)- $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(b)- $\text{MnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

VI – Environnement des atomes d'étain et de zinc :**V- 1 – a – Environnement de l'atome de zinc :**

Chaque atome de zinc situé en position spécial (3a) du groupe d'espace $R-3H$, possède une coordination six selon une géométrie octaédrique régulière, tel que l'indique la Figure 3.

En fait, l'atome de zinc est environné octaédriquement par six atomes O1, O2, O3, O4, O5, O6 à une distances de 2.078(5) Å, formant entre eux des angles variant entre 90.8 (2)° et 89.2 (2)°. Les distances et angles de liaisons relatifs à l'atome de zinc, sont consignés dans les tableaux 2 et 3 annexe IIIA.

Le Manganèse à son tour présente le même environnement à la différence de la distance Mn-O qui est de 2.162(4) Å et les angles O-Mn-O varient entre 90.68(15)° et 89.32(15)°. Les distances et angles de liaisons relatifs à l'atome de zinc, sont consignés dans les tableaux 2 et 3 annexe IIIB.

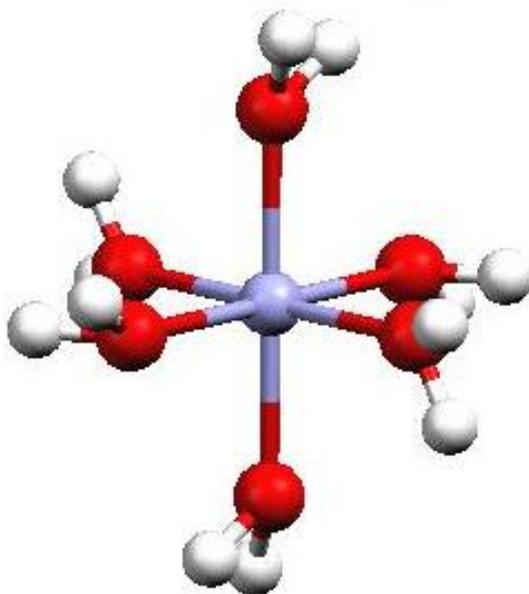


Figure3: L'environnement octaédrique de l'entité $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

V- 1 – b – Environnement de l'atome d'étain :

Chaque atome d'étain situé en position spécial (3b) du groupe d'espace R-3H, possède une coordination six selon une géométrie octaédrique régulière, tel que l'indique la Figure 4.

En fait, l'atome d'étain est environné d'une part, dans un plan équatorial par quatre atomes de fluor F1, F2, F2, F4 à une distances de 1.933(4), formant entre eux des angles variant entre $89.57 (0.15)^\circ$ et $90.43 (0.15)^\circ$, et d'autre part , par deux autres atomes de fluor F5, F6 situés de part et d'autre de ce plan à une distance de 180° .

Les distances et angles de liaisons relatifs à l'atome d'étain, sont consignés dans les tableaux 2 et 3 annexe IIIA , IIIB.

Comme l'entité $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, l'entité $[\text{SnF}_6]^{2-}$ du composé $\text{MnSnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ présente également un environnement octaédrique, la distance Sn-F est de 1.949(3) Å et les angles F-Sn-F varient entre $90.68(15)^\circ$ et $89.32(15)^\circ$

Nous constatons aussi que la liaison Sn-F, est une liaison covalente. Ceci résulte du fait que cette distance est relativement courte en la comparant avec d'autres composés ou les distances Sn-F ponteur varient entre 2.05Å et 2.47Å [12].

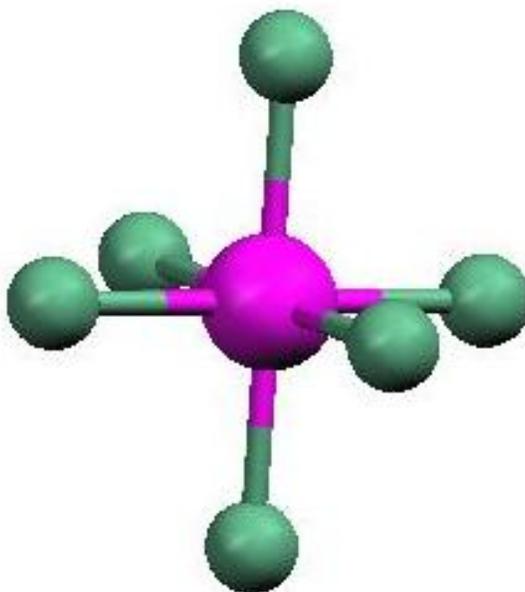


Figure4: L'environnement octaédrique de l'entité $[\text{SnF}_6]^{2-}$

V -2- Description de l'empilement :

L'empilement des octaèdres est comparable à celui du $\text{MgSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les entités $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{SnF}_6]^{2-}$ s'alternent selon l'axe $[001]$, et donne ainsi des chaînes infinies d'octaèdres indépendants le long de cet axe Figure 5a.

L'ensemble de la structure s'empile de la même façon que le $\text{MgSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Figure (5b,5c,5d).

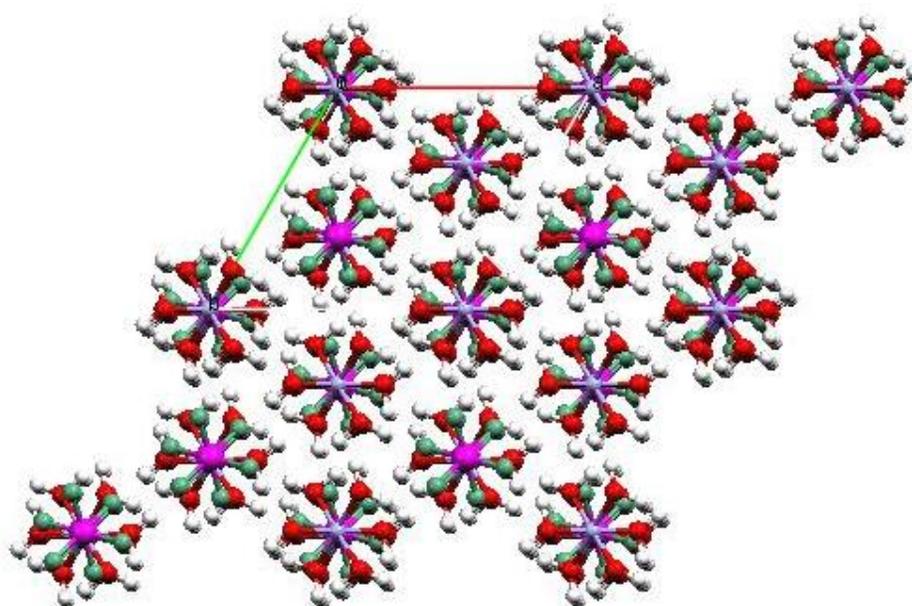


Figure 5-a : Projection de la structure $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur le plan (a,b)

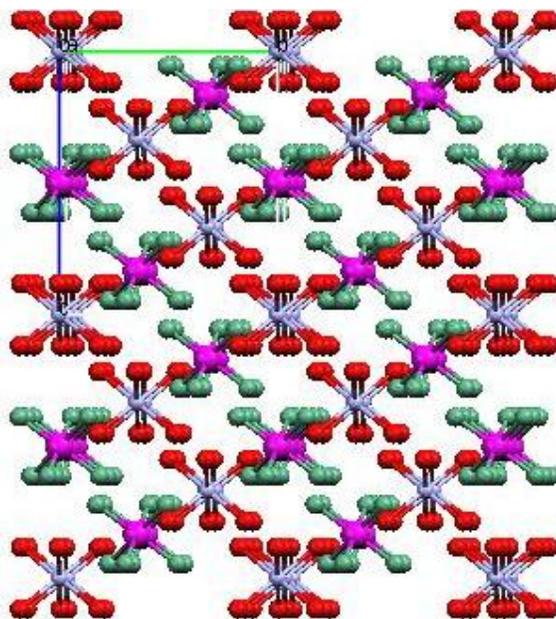


Figure 5-b : Projection de la structure $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ sur le plan (b,c)

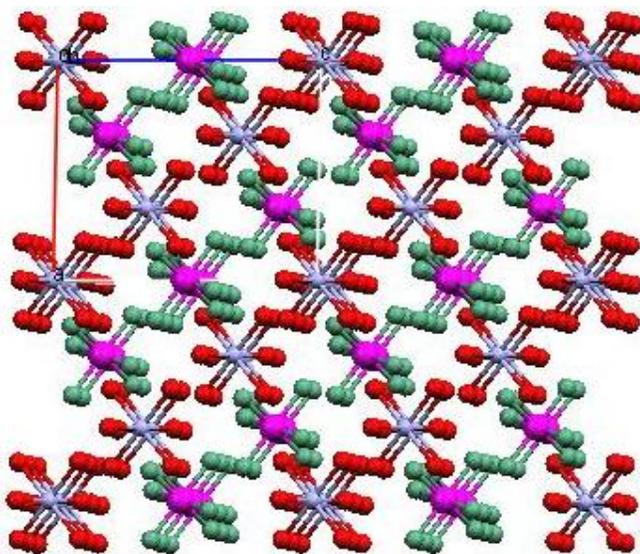


Figure 5-c : Projection de la structure $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ sur le plan (a,c)

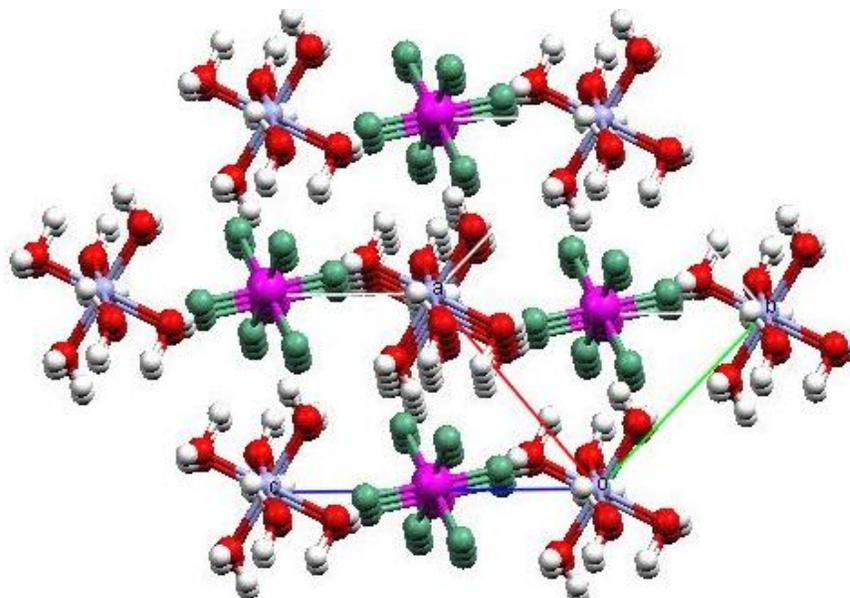


Figure 5-d : Projection de la structure $M\text{SnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suivant l'axe [111]

VI – Cohésion cristalline :

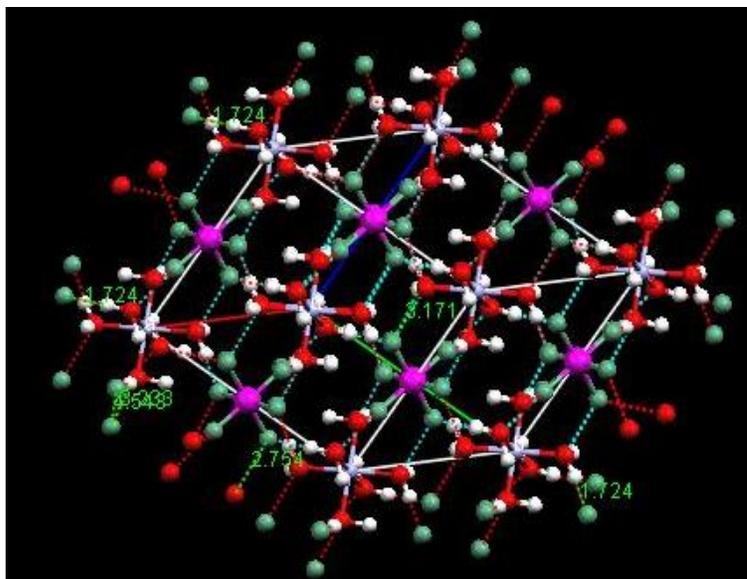
L'ensemble de la structure s'enchaîne suivant l'axe c du cristal et donne ainsi des chaînes infinies d'octaèdres indépendants le long de cet axe.

Une étude plus approfondie de la géométrie des chaînes permet de se rendre compte du rôle capital joué par les molécules d'eau dans la cohésion structurale. Ce sont elles qui assurent, par le biais de liaisons hydrogènes, la totalité des articulations de la structure, entre les anions $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et les cations $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. L'importance de leur rôle est d'ailleurs confirmé dans d'autres complexes par les résultats obtenus en analyse thermique où l'on voit le sel $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{SnF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se décomposer à partir de 353K et donner du dioxyde d'étain (IV) à 723K, ce qui montre bien que sans molécules d'eau, l'édifice cristallin ne peut exister.

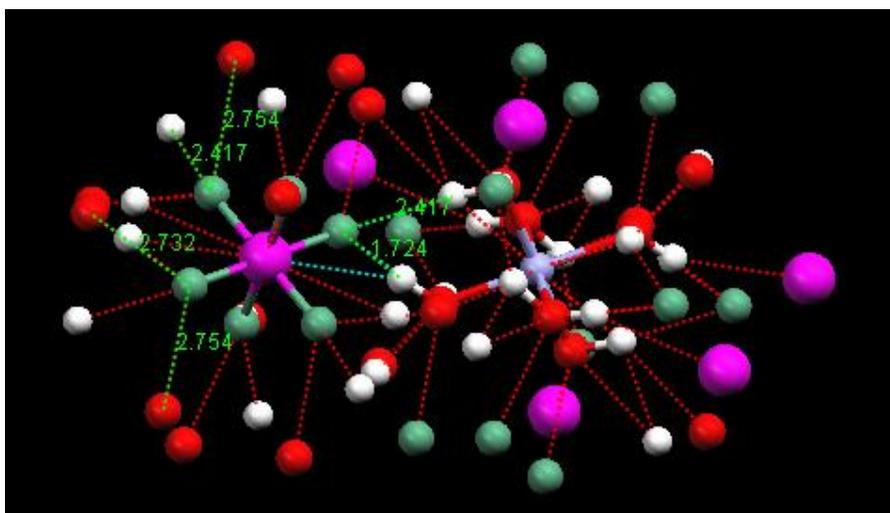
La Figure 6a, 6b permet de visualiser cette cohésion entre les chaînes.

Chaque atome de fluor est lié à deux atomes d'hydrogène et deux atomes d'oxygène de deux entités voisines. Les distances O-H...F ($\text{H-F} = 2.714 \text{ \AA} - 1.724 \text{ \AA}$) pour le $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Figure 6a (b) et entre (1.829 \AA - 2.036 \AA) pour le MnSnF_6 Figure 6b (b) qui assure la cohésion intra et inter couches de l'édifice cristallin.

La distance O...F est de 2.754 \AA pour le $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2.743 \AA pour le MnSnF_6 .



(a)

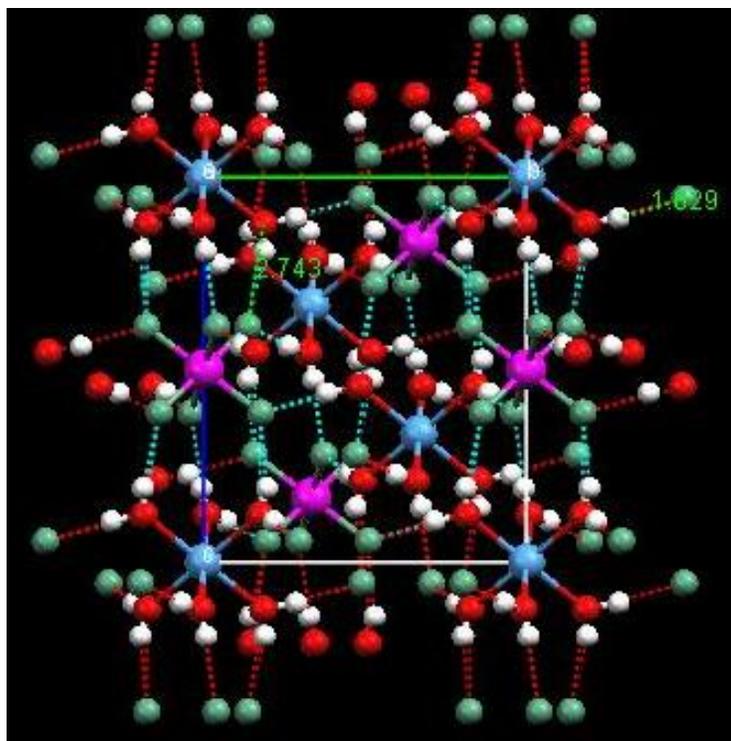


(b)

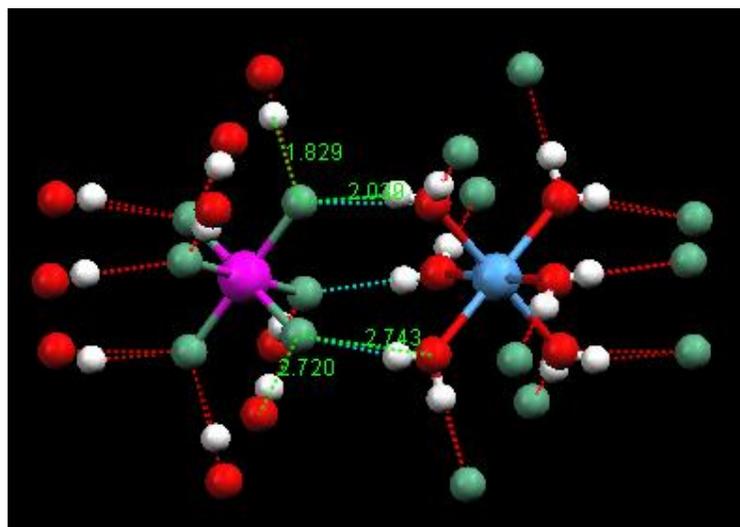
Figure 6a : la cohésion cristalline dans la structure $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(a)- vue en perspective des interactions dans la maille

(b)- distances H-F , O-F



(a)



(b)

Figure 6b : la cohésion cristalline dans la structure $\text{MnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(a)- vue en respective des interactions dans la maille

(b)- distances H-F , O-F

VII- Étude comparative :

Lors de notre recherche bibliographique nous avons trouvé que des structures de type MSnF₆, 6H₂O ou (M : Ni, Co, Fe) [1] ont été étudiées et résolues dans le système hexagonale, en effet, les fluorure mixtes de l'étain (VI) et de métaux de transition et celui du métal alcalino-terreux (Mg) du type MSnF₆, 6H₂O, sont iso-structuraux, en conséquence, des analogies entre ces composés du point de vue paramètres cristallins et structure. Donc on a jugé nécessaire de faire une étude comparative détaillée.

Les résultats obtenus pour les cinq structures sont mentionnés dans le tableau 4.

VII-a)- Comparaison entre les paramètres de mailles :**Tableau 4 : Tableau comparatif des données cristallographiques des cinq composés**

	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
a (Å°)	9.851(1)	9.826(2)	9.735(7)	9.697(1)	9.7330(3)
b(Å°)	9.851(1)	9.826(2)	9.735(7)	9.697(1)	9.7330(3)
c(Å°)	10.175(3)	10.106(2)	10.095(7)	10.021(1)	10.051(1)
V(Å°)³	855.1	845.01	828.53	816.05	824.56
Z	3	3	3	3	3
SG	R-3H	R-3H	R-3H	R-3H	R-3H

VII-b)- Comparaison entre les distances interatomiques et les positions des 5 composés :

M	Distance Sn-F (Å)	Distance M-O (Å)
Mn	1.949	2.162
Fe	1.994	2.116
Co	1.942	2.077
Ni	1.948	2.045
Zn	1.937	2.071

ZnSnF₆ · 6H₂O

Atome	X	Y	Z	Position
Sn	0.0000	0.0000	0.5000	3a
Zn	0.6667	0.3333	0.3333	3b
F	0.1799(6)	0.0477(9)	0.3880(4)	18f
O	0.4909(7)	0.1582(7)	0.4510(5)	18f
H1	0.3741	0.1124	0.4316	18f
H3	0.5341	0.0769	0.4146	18f

MnSnF₆ · 6H₂O

Atome	X	Y	Z	Position
Sn	0	0	0.5	3b
Mn	0	0	0	3a
F	0.0389(6)	0.1765(4)	0.6119(4)	18f
O	-0.0098(6)	0.1743(5)	0.8775(4)	18f
H	-0.0705	0.2160	0.8938	18f
H	0.0075	0.1954	0.8077	18f

CoSnF₆ · 6H₂O

Atome	X	Y	Z	Position
Co	0	0	0.5	3b
Sn	0	0	0	3a
F	0.1371(4)	0.1787(3)	0.1123(3)	18f
O	0.1765(4)	0.1731(4)	0.3821(3)	18f
H1	0.272(11)	0.198(10)	0.4211(78)	18f
H2	0.162(11)	0.175(11)	0.2981(87)	18f

NiSnF₆ · 6H₂O

Atome	X	Y	Z	Position
Ni	0	0	0.5	3b
Sn	0	0	0	3a
F	0.1320(4)	0.1820(3)	0.1138(2)	18f
O	0.1730(3)	0.1752(3)	0.3848(2)	18f
H	0.2745(64)	0.212(6)	0.3982(47)	18f
H	0.1646(81)	0.1940(79)	0.2998(67)	18f

FeSnF₆ · 6H₂O

Atome	X	Y	Z	Position
Fe	0	0	0.5	3b
Sn	0	0	0	3a
F	0.1460(2)	0.1718(2)	0.1126(2)	18f
O	0.1840(3)	0.1701(3)	0.3813(2)	18f
H	0.310(5)	0.223(5)	0.411(4)	18f
H	0.161(6)	0.151(5)	0.271(4)	18f

- ∅ Comme les distances Sn-F ne varient pas sensiblement, l'évolution des paramètres des mailles élémentaires doivent dépendre essentiellement des liaisons M-F.
- ∅ Les positions atomiques sont analogues pour ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$).
- ∅ La coordination six demeure inchangée.

VIII- Conclusion :

- Dans cette étude nous avons étudié une nouvelle phase pour ou une correction les composés de type $M\text{SnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$. $M = (\text{Zn}, \text{Mn})$.
- Les structures des composés $M\text{SnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$. $M = (\text{Zn}, \text{Mn})$ sont isotopes, ce qui nous a conduit à faire une étude comparative entre toutes les composés de ce type déjà étudié.
- l'étude thermique du $\text{ZnSnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ nous prévoie d'éventuels changements de phases, pour cela nous devons étudier ces structure en fonction de la température.
- La variation du volume et la densité en fonction de Z sont représenté dans L'annexe V

XI- Bibliographies :

[1,2,3,4] : G. Denes, H. Merazig, D. Benghanem and A. Mousser, 78th Canadian Society for Chemistry Conference and Excibition Guelph, Ontario, May 28-June 1995

[5]: A.Benghalem, M. Leblanc and Y. C ryst, 1990, C46, 2453-245

[6]: F. Setifi, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine 1999, Algérie.

[7]: R. B. Velasquez, these de 3 éme cycle, Université de Rennes, France (1976)

[8] : B. Yasmina, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine 2000, Algérie.

[9] : G.Denes and K . Tam journal of the Canadian ceramic society; 57, N°4, 1988.

[10]: Farougia, L. J. (1999), J. Appl. Cryst. 32, 837-838

[11] : A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacivazzo and A. Gualardi, (1993) J.Appl. Cryst 26, 343-350.

[12] : L. Bendjedou, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine 1996, Algérie

[13]: User Support Cambridge Crystallographic Data Centre .United Kingdom

[14]: : Johnson, C. K. (1965). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.

[15] : Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften (109,1978-)
(1995), 126, 61-66 .

CHAPITRE III
SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DU COMPOSE MIXTE A
BASE D'ETAIN IV
 $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$

I- Introduction :

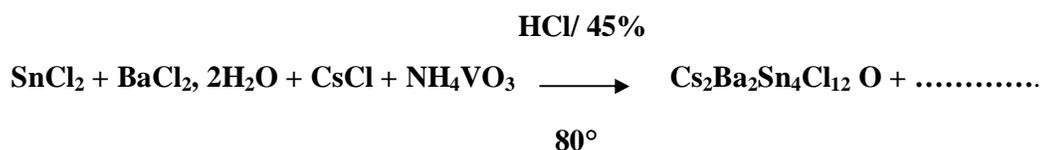
Les composés à base d'étain (II) présentent la particularité de l'influence de la paire libre sur son environnement quand celle-ci est stéréoactive.

On décrit dans ce chapitre un composé à base d'étain (II) , de césium et de baryum de formule $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$. La géométrie des différents atomes étain est fortement déformée à cause de l'influence de la paire libre E. Notons que c'est la première structure trinuécléaire à base d'étain et de baryum et de Chlore.

II- Synthèse :

La méthode de synthèse est celle illustrée par G. Denes, décrite dans le chapitre II de cette partie. Ces cristaux ont été obtenus dans les rapports :

$SnF_2/CsCl/BaCl_2, 2H_2O/NH_4VO_3 = 1$, selon la réaction suivante :



Ils sont transparents, de forme quelconque et cristallisent dans le système orthorhombique.

III- Enregistrement des données cristallographiques :

L'enregistrement des intensités diffractées, qui serviront comme données cristallographiques de base, a été effectué à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles du type ENRAF-NONIUS-CAD4 Figure1, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène filtré par un monochromateur à lame de graphite.

La recherche automatique des paramètres de la maille ainsi que leur affinement ont été réalisés en utilisant 25 réflexions collectées avant l'enregistrement.

Le tableau I récapitule les conditions de l'enregistrement et toutes les informations nécessaires concernant l'échantillon étudié.

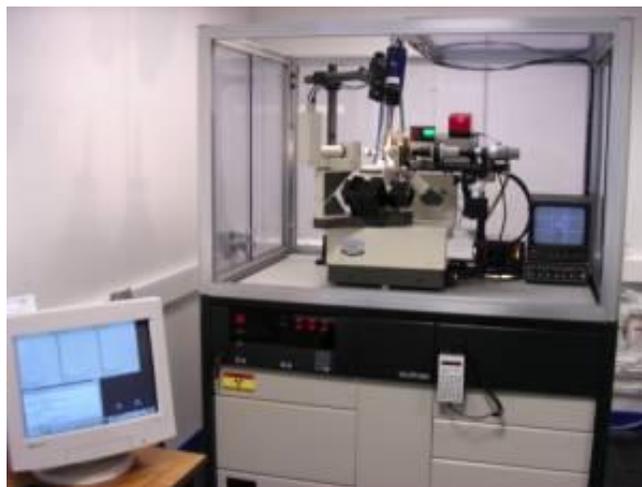


Figure1 : le 4 cercles ENRAF-NONIUS-CAD4

IV- Détermination de la structure :

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd en utilisant le programme SIR 2002. L'exploitation de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de localiser les atomes lourds (Ba, Sn, Cs). Les atomes plus légers (Cl, O) ont été positionnés par l'interprétation des séries de Fourier tridimensionnelles successives à l'aide du programme SHELXL[1].

L'affinement des positions de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope et une correction d'absorption atomique semi-empirique avec le programme DIFABS ont amélioré les résultats d'affinements :

(R = 3.8%, R_w = 9.9%, GOF = 1.086). La série de Fourier finale (tableau1, annexe IV) ne révèle aucun pics significatif.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitations thermique anisotropes équivalents, les principales valeurs des distances inter atomiques et les principaux angles de liaisons, sont consignés dans les tableaux 3, 4 et 5 respectivement (annexeIV).

V- Techniques utilisées :

Comme les produits utilisés sont nombreux, et dans le but de gagner le temps pour la résolution, nous avons préféré de faire des analyses qualitatives des éléments contenus dans notre cristal par le moyen de la spectroscopie fluorescence X.

Comme la quantité des cristaux n'était pas suffisante pour former une pastille, on a pu analyser quelques cristaux (voir Chapitre IV).

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Paramètres de la maille :

Conditions d'enregistrement

$Ba_2Cs_2Sn_4Cl_{12}O$

Diffractomètre ENRAF-NONIUS CAD4

Mr = 1978.6

La maille à partir des 25 réflexions

Orthorhombic

balayage $\omega/2\theta$

Cc2m (63)

$\theta_{\max} = 2.4^\circ$

$a = 9.2860(2) \text{ \AA}$

$\theta_{\min} = 25^\circ$

$b = 17.1140(1) \text{ \AA}$

radiation $K\alpha$ Mo

$c = 17.2470(3) \text{ \AA}$

$\lambda = 0.71073$

$\alpha = 90.00(2)^\circ$

$h = 0 - 11$

$\beta = 90.00(2)^\circ$

$k = 0 - 20$

$\gamma = 90.00(2)^\circ$

$l = 0 - 20$

$V = 2740.90 \text{ \AA}^3$

1296 réflexions mesurées

Z = 4

$D_x = 4.79$

Dimension (mm): 0.1 0.3 0.7

Couleur: transparent

Forme : plaquettes fines

Affinement

R = 3.6 %

correction d'absorption DIFABS

Rw = 9.9%

$\mu = 10.196 \text{ mm}^{-1}$

GOF = 1.086

$\Delta\rho_{\max} = 1.091 \text{ e \AA}^{-3}$

106 paramètres

$\Delta\rho_{\min} = -1.871 \text{ e \AA}^{-3}$

1182 Réflexions observées ($I > 2\sigma(I)$)

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.0136$

La méthode de Wilson est une méthode qui ramène les intensités observées d'une échelle arbitraire à une échelle absolue. Outre la détermination de B, elle permet d'accéder au coefficient de proportionnalité K entre les intensités observées $|F_{obs}|^2$ et les intensités absolues $|F|^2$.

$$|F|^2 = |F_{obs}|^2 / K$$

K est appelé *facteur d'échelle*.

La méthode de Wilson consiste à écrire $|F|^2$ sous forme :

$$|F_{obs}|^2 = K |F|^2 = K \sum_1^N f_r^2$$

La moyenne est effectuée dans une région du réseau réciproque où $\sin \theta$ est pratiquement constant. Cela revient à considérer les nœuds hkl dont la distance à l'origine du réseau réciproque est comprise entre r^* et $r^* + dr^*$.

Par suite :

$$K \sum_1^N f_r^2 = \sum_1^N f_{0r}^2 \exp(-2B \sin^2 \theta) / \lambda^2$$

Par conséquent:

$$|F_{obs}|^2 / \sum_1^N f_{0r}^2 = K \exp(-2B \sin^2 \theta) / \lambda^2$$

et

$$\text{Log } |F_{obs}|^2 / \sum_1^N f_{0r}^2 = \text{Log } K - 2B (\sin^2 \theta) / \lambda^2$$

Les facteurs K et B étant des constantes, le premier membre de la relation est une fonction linéaire de $\sin^2 \theta / \lambda^2$. D'où la méthode de détermination des facteurs K et B :

- on divise le réseau réciproque en zones concentriques : les nœuds dans chacune d'elles sont pratiquement équidistants de l'origine. On déduit $\sin^2 \theta / \lambda^2$ pour chaque zone ainsi que l'expression

$$\frac{\text{Log} |F_{\text{obs}}|^2}{\sum_1^N f_{0r}^2}$$

- on trace la droite de variation de

$$\frac{\text{Log} |F_{\text{obs}}|^2}{\sum_1^N f_{0r}^2} \quad \text{en fonction de } (\sin^2 \theta / \lambda^2)$$

On obtient une droite de pente négative, soit $-2B$, et une ordonnée à l'origine Log K (Figure2).

La méthode de Wilson permet ainsi d'accéder directement au facteur de température B et au facteur d'échelle K.

- Les facteurs sont effectués sur ordinateur.

```

-6.115 -5.773 -5.430 -5.088 -4.745 -4.403
  *   *   *   *   *   *
*****
*
*
0.031*          w * **
  *           * w *
  *           * w *
  *           *w  *
  *           x   *
0.093*          * w  **
  *           *w   *
  *           x    *
  *           w *  *
  *           w *  *
0.155*          w *  **
  *           *w   *
  *           * w *****
  *           * w * y = s**2 *
  *           * w * x = ln <i> / sigfsq *
0.217*          * w * ( w ) = wilson *
  *           * w * ( * ) = calc *
  *           *w *****
  *           w * intercept = -4.23115 *
  *           w * slope = -5.53626 *
0.278* w *          * b(iso) = 2.76813 *
  * w *          * u(iso) = 0.03506 *
  * x          * scale = 68.79631 *
  * * w          * scale*f(obs.)**2 = f(abs.)**2 *
  * * w          *****
0.340* *w          **
  *
  *
*****
  *   *   *   *   *   *

```

Figure2: le teste de Wilson du $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$

VI- Description de la structure :

On distingue des couches (Sn₃, Cs, O) parallèles au plan (a,c). Ces couches se répètent périodiquement le long de l'axe c.

Chaque couche (Sn₃, Cs, O) est formée en zigzag par des files (SnCl₃E) se développent parallèlement à l'axe c à ½ de l'axe a Figure 3a. Entre ces couches s'intercalent en zigzag des files de (Cs, O) liés entre eux par des interactions Cs...O. Figure 3b.

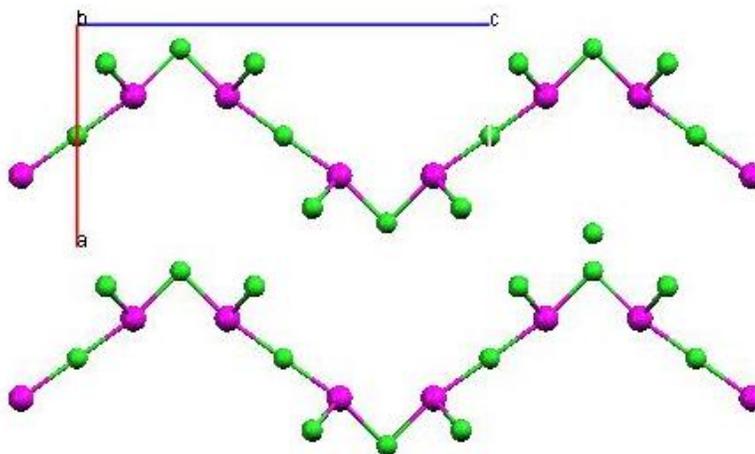


Figure 3a : projection des files (SnCl₃E)_n sur le plan (a,c)

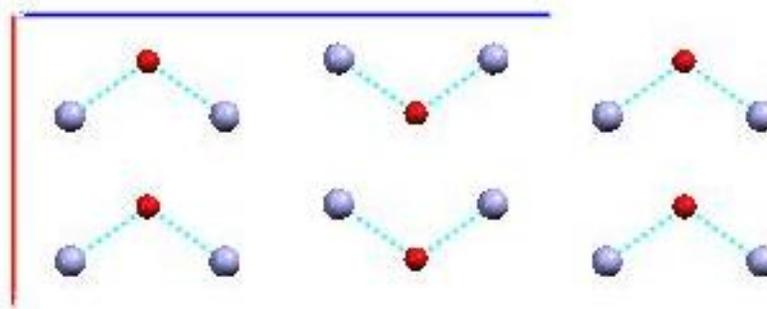


Figure 3b : projection des files (Cs, O)_n sur le plan (a,c)

La cohésion entre les deux couches est maintenue par une autre interaction O-Sn(3). L'ensemble des files (SnCl₃E) et (Cs, O) est cimenté par des interactions Cs ...O, Sn ...O. (Figure 3c).

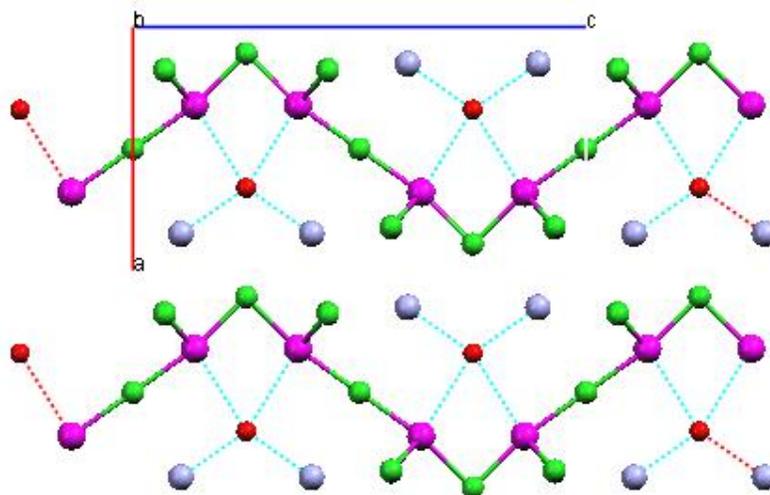


Figure 3c : projection des files $(SnCl_3E)_n$, $(Cs, O)_n$ sur le plan (a,c)

La figure suivante montre que l'oxygène interagit également avec le Cl(8) et le Cl(5) appartenant au polyèdres de coordination de l'étain Sn(2) et l'étain Sn(1) voisins. Figure 3d.

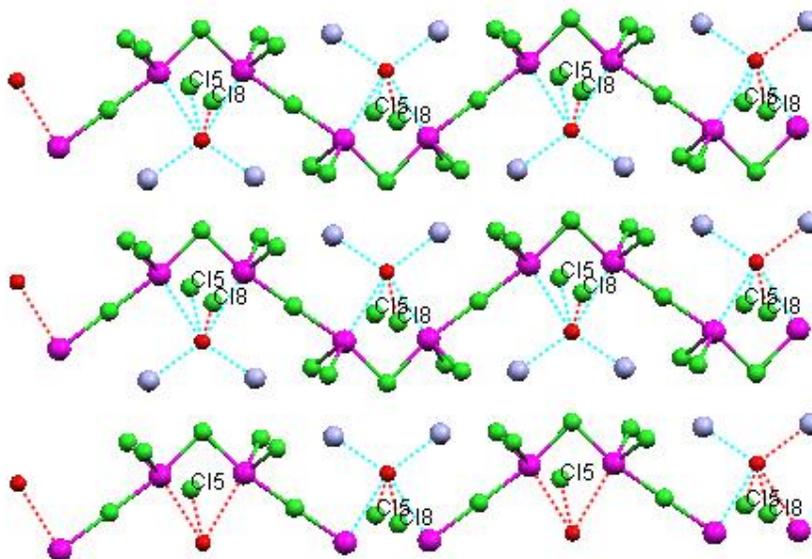


Figure 3d : les interactions Cs-O – Sn-O – Cl-O.

Par contre sur le plan (b,c), deux files $(SnCl_3E)_n$ se développent à $1/6$ et $4/6$ de l'axe b
Figure 4a séparés alternativement par les tétraèdres $SnCl_3E$ à $1/4$ et $3/4$ de c Figure 4b.

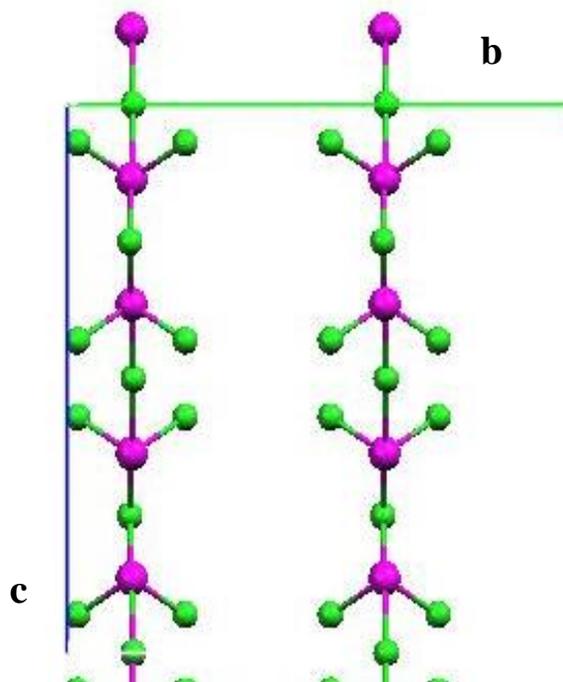


Figure 4a : projection des files $(SnCl_3E)_n$

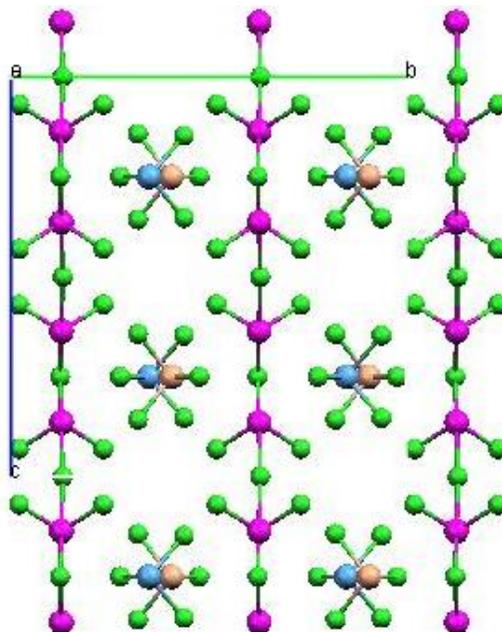


Figure 4b : projection des files $(SnCl_3E)_n$ et des tétraèdres $SnCl_3E$

De leur tour, les atomes de baryum s'insèrent à 0 et $\frac{1}{2}$ de l'axe c, dans le vide engendré par la succession des tétraèdres $SnCl_3E$ suivant cet axe Figure 4c.

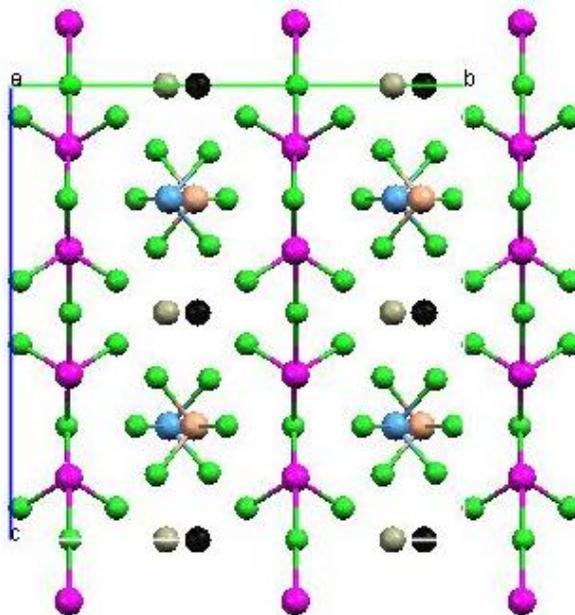


Figure 4c : projection des files $(SnCl_3E)_n$, les tétraèdres $SnCl_3E$ et les atomes de baryum

Les Figures 5a, 5b, 5c montrent la succession des atomes suivant les trois axes

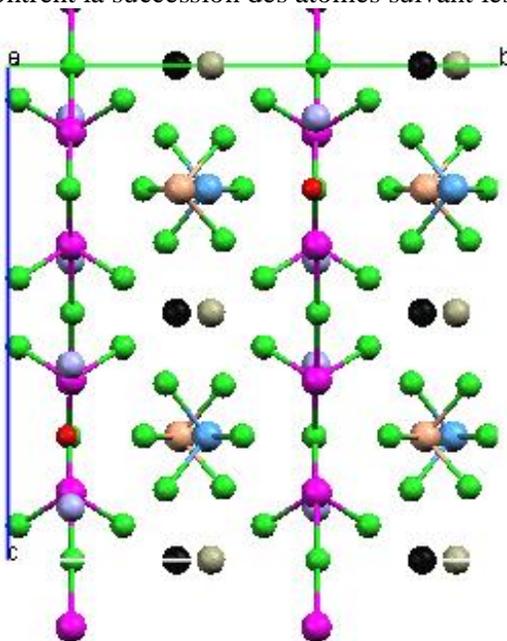


Figure 5a : projection du réseau sur le plan (b,c)

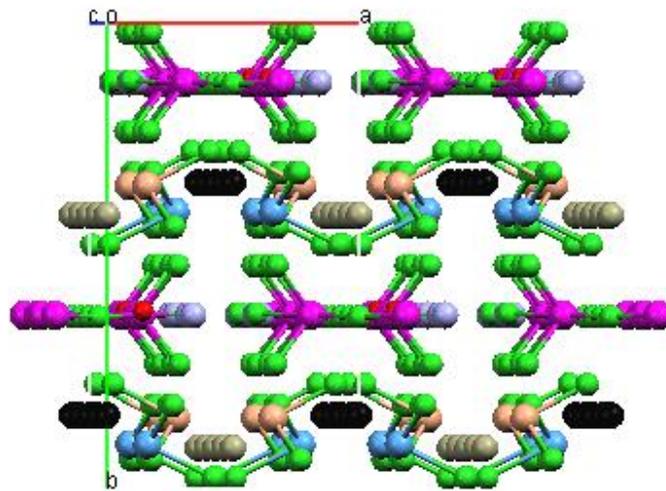


Figure 5b : projection du réseau sur le plan (b,a)

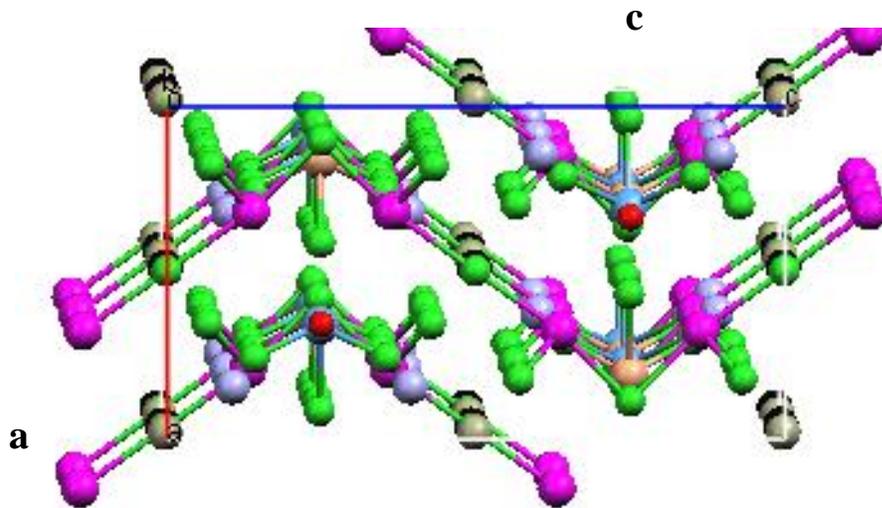


Figure 5c : projection du réseau sur le plan(a,c)

La maille élémentaire se présente comme suit.

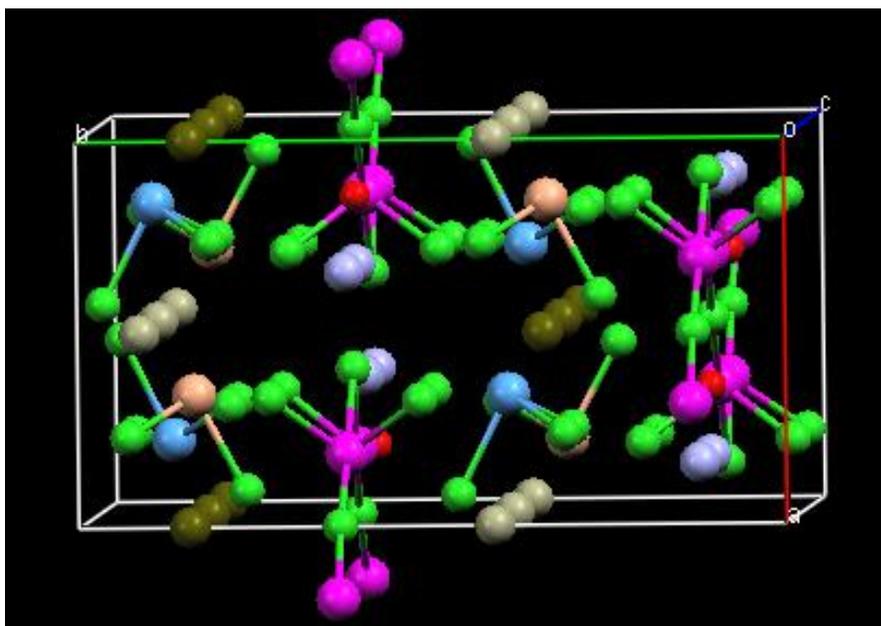


Figure6 : la maille en perspective

V-Environnement des atomes :**VI-a Environnement de l'étain (Sn3) :**

L'atome d'étain Sn(3) est entouré par quatre atomes de chlore (Figure7) Cl(1), Cl(2), Cl(3) et Cl(4)) et une paire libre E. L'ensemble forme une bipyramide fortement déformée tableau 4 (annexe IV).

En considérant les interactions Sn...Cl, l'environnement de l'étain devient du type $SnCl_6E$ Figure 8.

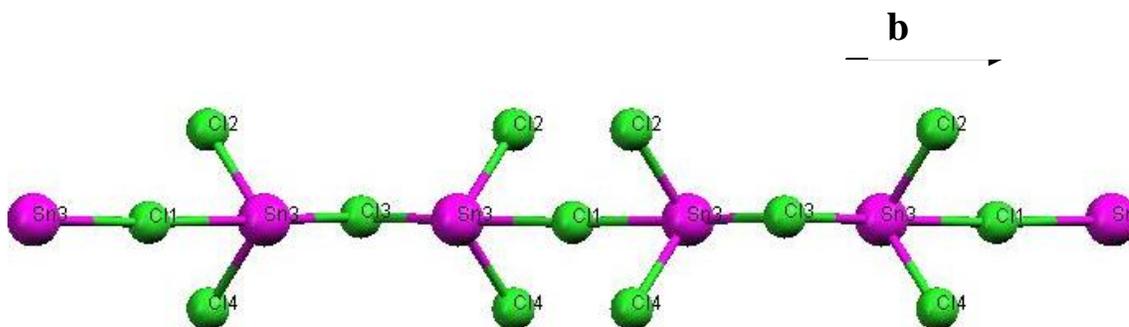


Figure7 : environnement de l'étain Sn(3)

En consultant le tableau 3 (annexe IV), on remarque l'existence de deux liaisons Sn-Cl moyennes (2.543Å, 2.528 Å), deux liaisons longues (2.787Å et 2.875Å) et deux interactions Sn...Cl (3.350 Å, 3.427 Å).

Cette variation dans les distances est due à l'influence de la paire libre qui se trouve décalée entre les atomes Cl(2) et Cl(3) tableau 4 (annexe IV).

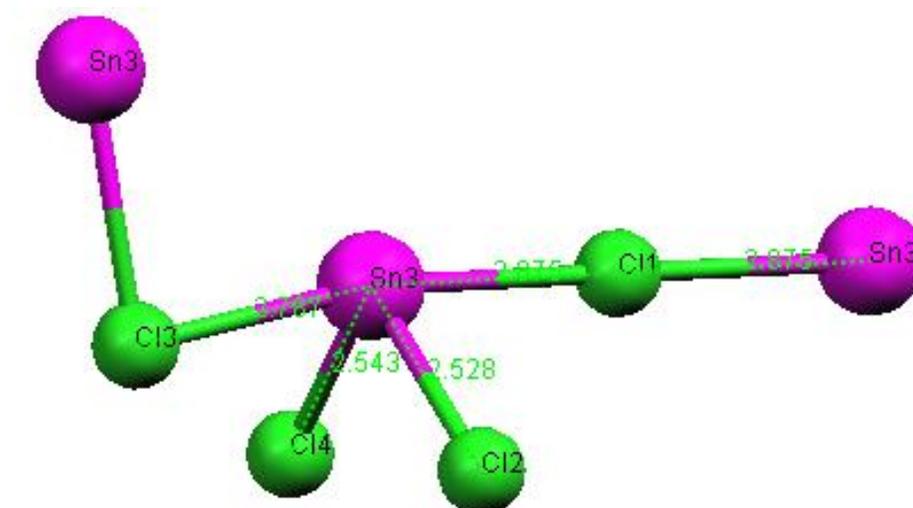


Figure8 : les différentes interactions de l'étain Sn(3)

L'entité $SnCl_4E$ s'enchaîne suivant l'axe c du cristal par l'intermédiaire des atomes de chlore ponteurs Cl(3) et Cl(1) et donne ainsi des chaînes infinies $[(SnCl_3E)^{1-}]_n$ le long de cet axe .

VI-b- Environnement de l'étain Sn(1) :

L'atome d'étain Sn(1) est entouré par trois atomes de chlore Cl(5), Cl(6) et Cl(6') à des distances de 2.613 et 2.519 Å. Les angles Cl₆-Sn-Cl_{6'} et Cl₆-Sn-Cl₅ sont de 89.7°, 87.63°. Cette disposition suggère que la paire libre E de l'étain est stéréoactive et occupe le sommet d'une pyramide à base triangulaire (type SnX₃E) Figure 9a.

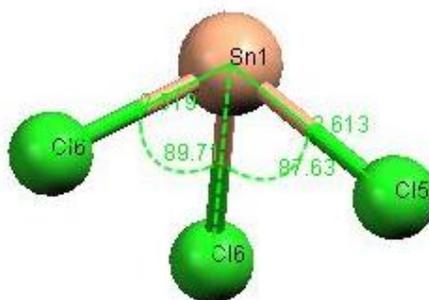


Figure 9a : Environnement de l'étain Sn(1)

La différence entre les deux longueurs de liaison Sn-Cl (0.106 Å) est significativement large, (environ 10.6% de la longueur de liaison; ceci s'explique par le fait que le doublet E de l'étain est incliné du côté de Cl(6) Figure 9b).

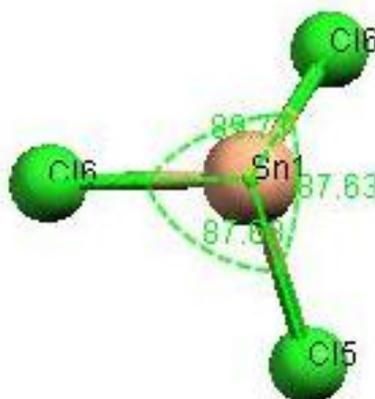


Figure 9b : Environnement de l'étain Sn(1)
- angles de liaisons

A plus longue distance, l'atome d'étain interagit avec d'autres atomes de chlore à des distances (3.099 Å, 3.901 Å) appartenant aux polyèdres $[SnCl_4E]^{-2}$ voisins Figure 9c .

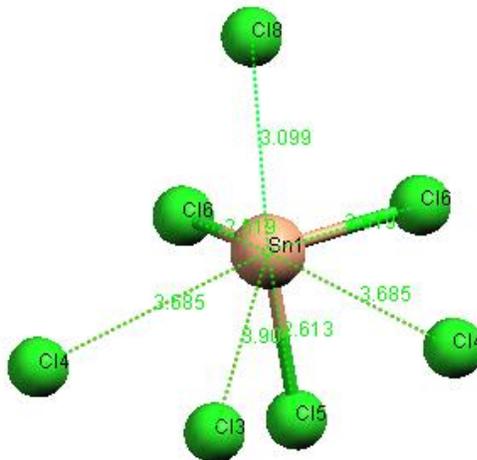


Figure 9C : L'environnement de l'étain Sn(1)

Dans $SnCl_2$ anhydre^[2,3], l'atome d'étain forme une pyramide trigonale avec trois atomes de chlore à 2.67, 2.78 et 2.78Å. Trois autres atomes de chlore à 3.06, 3.18 et 3.28Å complètent l'environnement octaédrique déformé de l'étain. Ce qui montre que la liaison Sn-Cl est moins ionique dans $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$ que dans $SnCl_2$ anhydre. La forte ionicité des liaisons Sn-Cl dans $SnCl_2$ anhydre et la quasi-absence de stéréoactivité de la paire libre de l'étain est montré par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn , qui donne un pic unique à 4.07 mm/s alors que lorsque la paire est stéréoactive, un doublet est obtenu avec $\delta \approx 2.0-3.5$ mm/s et $\Delta \approx 1-1.7$ mm/s.

La comparaison de ces distances met en évidence la stéréoactivité de la paire libre dans notre complexe. En effet dans $SnCl_2$ anhydre la paire E n'est pas stéréoactive et les contacts Sn..Cl sont moins longues dans notre complexe car la stéréoactivité du doublet E les repoussent plus loin.

Les angles de liaisons de la pyramide trigonale sont plus faibles que les valeurs du tétraèdre régulier requises pour la configuration hybridée sp^3 rencontrée dans beaucoup de composés de l'étain. La coordination trois à géométrie pyramidale de l'étain peut être expliquée par la forte répulsion entre la paire libre de l'atome d'étain et les liaisons formées.

VI-c- Environnement de l'étain Sn(2) :

De même l'étain Sn(2) est entouré par trois atomes de chlore à des distances de 2.506 Å et 2.712 Å. Les angles Cl₇-Sn-Cl_{7'} et Cl₇-Sn-Cl₈ sont de 95.1(5), 86.9(4) Figure 10a.

A plus longue distance l'étain Sn(2) interagit avec d'autres atomes de chlore à des distances (3.194 , 3.239 et 3.653 Å) appartenant aux polyèdres [SnCl₃E]⁻¹ et [SnCl₄E]⁻² voisins

Figure 10b.

On comparant les distances interatomique et les angles de liaisons, on déduit que la paire libre de l'étain Sn(2) est plus stéréoactive que celle de l'étain Sn(1) Figure 10c.

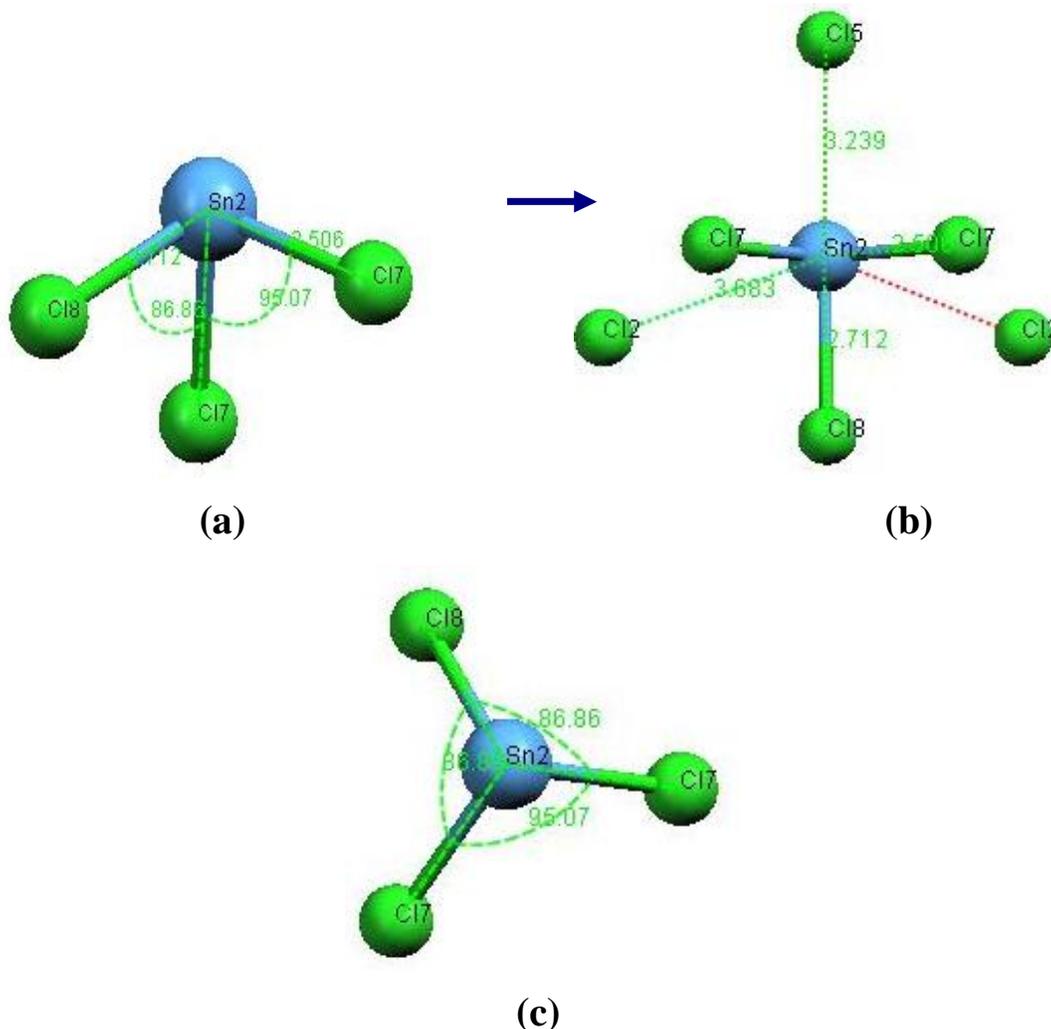


Figure 10 : Environnement de l'étain Sn(2)

a- environnement tétraédrique, b- environnement octaédrique

c- Angles de liaisons

VI-d Environnement du césium :

Le Césium est entouré par huit atomes de chlore à des distances entre 3.393Å et 3.3.719Å et un atome d'oxygène à une distance de 3.044Å, cette distance est comparable à celle trouvée par Willett, R.D.;Peterson, S.W.;Coyle, B.A [4], (3.045 Å) et Reynolds, P.A.;Henning, R.W.;Schultz, A.J.[5] (3.057 Å) et légèrement comparable à celle trouvé par Figuregis, B.;Sobolev, A.;Reynolds, P.[6](3.078 Å) et Reckeweg, O.;Meyer, H.-J[7](3.065 Å), ce qui crée une coordination de neuf pour cet atome Figure11a.

Les interactions entre l'atome de césium et les différents atomes de chlore assurent la jonction entre les différentes entités $SnCl_3E$. Car il interagit avec tout les atomes de chlore de l'étain Sn(3), avec le Cl6 de l'étain Sn(1) et le Cl7 de l'étain Sn(2).

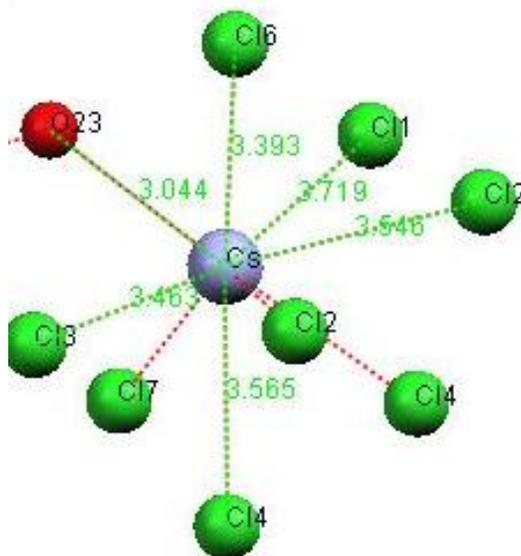


Figure 11a : Environnement du césium

La Figure suivante montre le rôle important joué par les atomes de Césium.

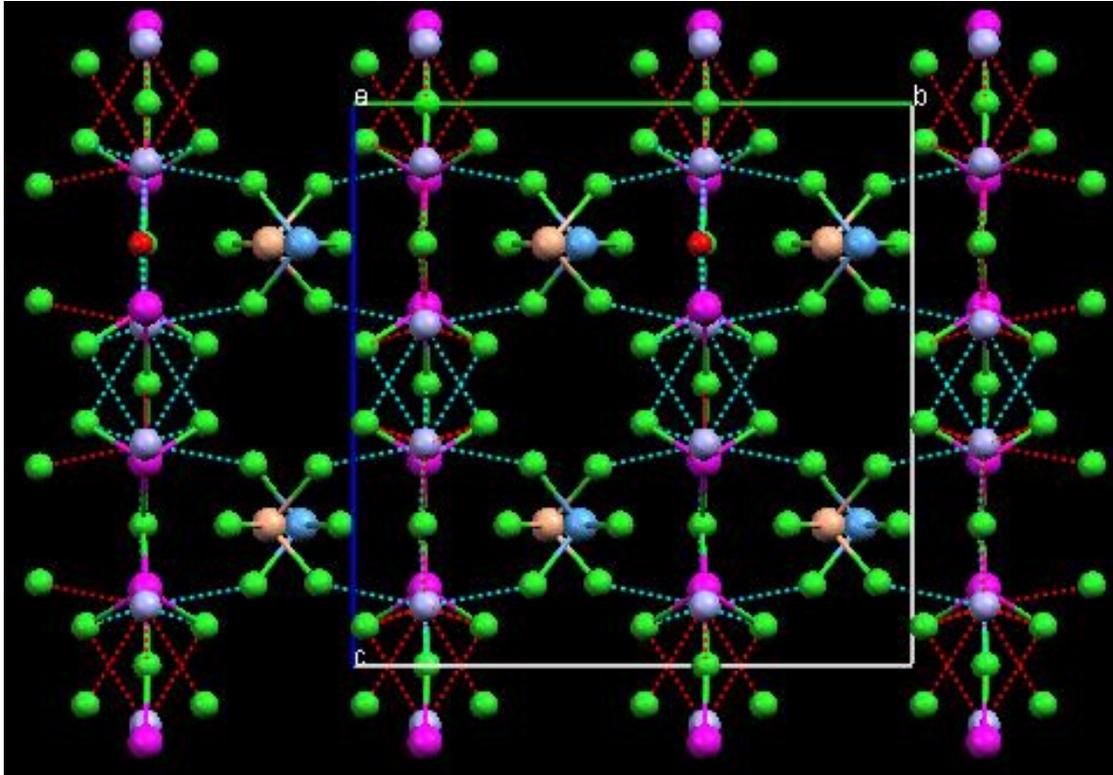


Figure 11b : Le rôle du césium dans la cohésion cristalline

VI-e- Environnement du baryum :

Le baryum Ba(2) est entouré également par neuf atomes de chlore à des distances entre 3.606 Å et 3.735 Å, cette distance est relativement longue par rapport à celles du BaCl₂[8] trouvé par Leger, J.M.;Haines, J.;Atouf, A le baryum et l'étain distant entre 2.422 Å et 3.417 Å.

Les interactions entre l'atome de baryum et les différents atomes de chlore assurent la jonction entre les différentes entités SnCl₃E Figure 12a. Car il interagit avec les deux atomes de chlore Cl(2), Cl(2') et les deux atomes Cl(4), Cl(4') de l'étain Sn(3), avec le Cl(6'),Cl(6) de l'étain Sn(1) et le Cl(7), Cl(7') de l'étain Sn(2), et enfin le chlore penteur Cl(1) de l'étain Sn(3)

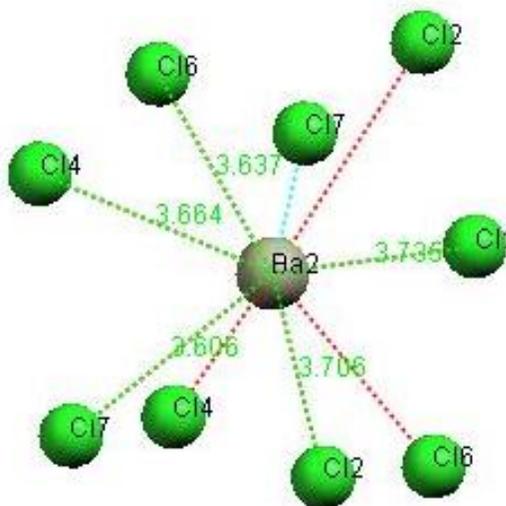


Figure 12a : Environnement du baryum Ba(2)

A la différence du Ba(2), le Ba(1) possède une coordination sept Figure 12b, et ces distances sont plus proches de celles du $BaCl_2$.

Il interagit par un seul atome de chlore de l'étain Sn(3) qui est Cl(1) à une distance de 3.637, avec les trois atomes Cl(2), Cl(7), Cl(7') de l'étain Sn(2) et enfin avec deux atomes de chlore Cl(6), Cl(6') de l'étain Sn(1).

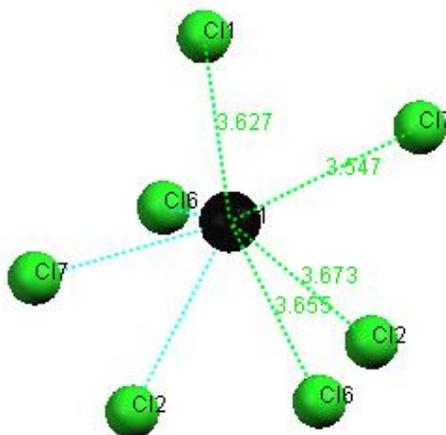


Figure 12b : Environnement du baryum Ba(1)

Cela se traduit par le fait que le Ba(1) se trouve du côté de Sn(2) à distance de 4.739 Å (avec une paire libre plus stéréoactive que celle de Sn(1)), sa paire libre éloigne les atomes de Chlore, tandis que le Ba(2) se trouve à une distance de 5.252 Å de Sn(2). Figure 12c.

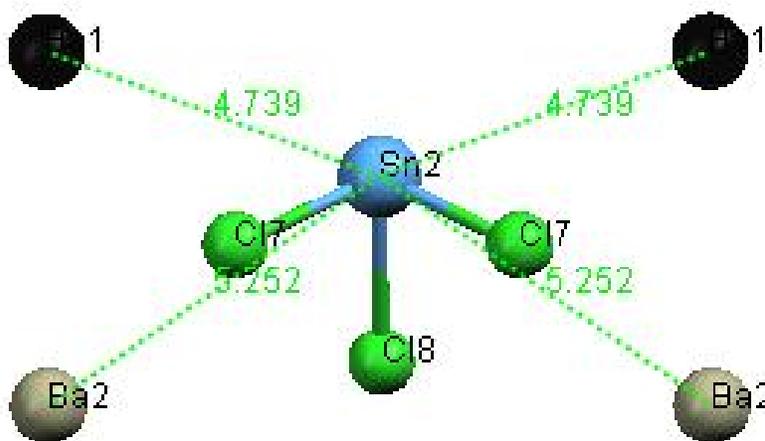


Figure 12b : distances Ba₁.... Sn₂, Ba₂ Sn₂

La Figure suivante montre le rôle important joué par les atomes de Baryum.

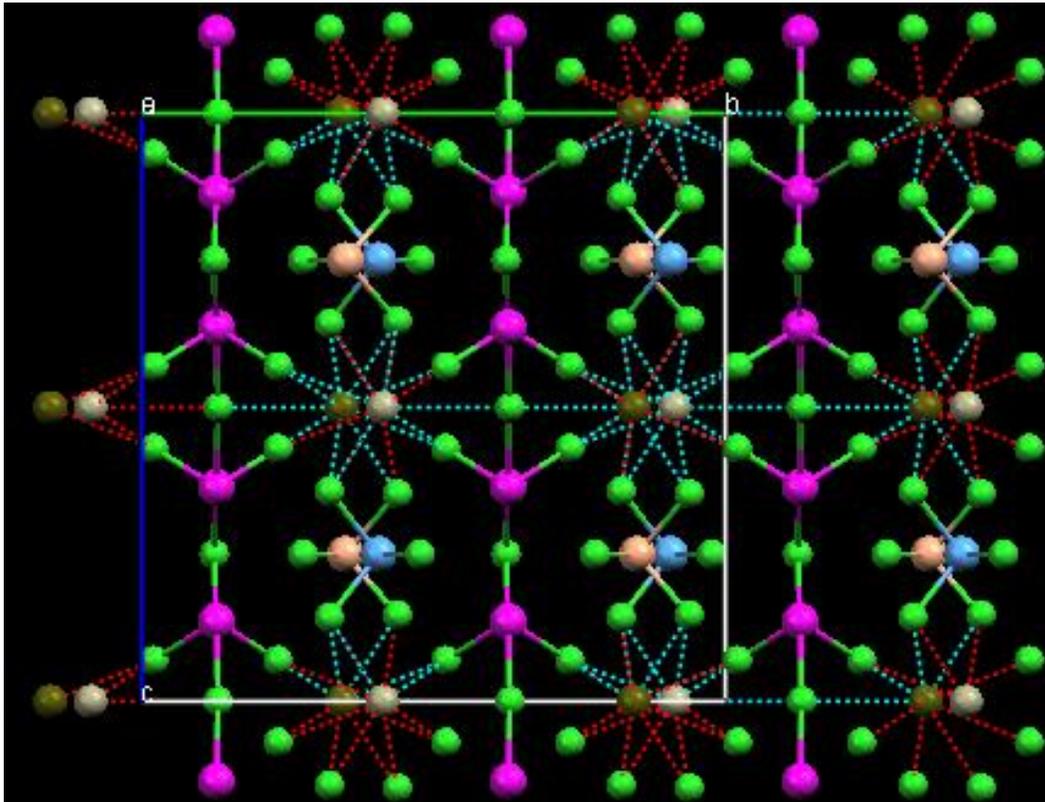
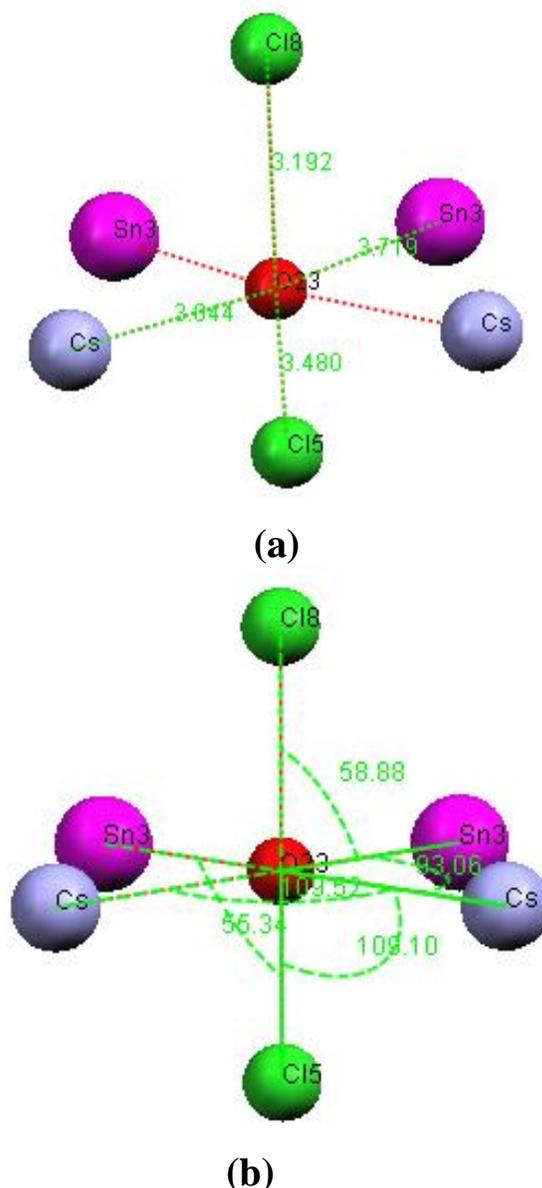


Figure 12c : Le rôle des atomes de Baryum dans la cohésion cristalline

VI-f- Environnement de l'oxygène:

L'oxygène est entouré par deux atomes de césium (symétriques) à une distance de 3.044Å et deux atomes d'étain Sn(3) à une distance de 3.719 Å et deux atomes de chlore Cl(8) lié à l'étain Sn(2) à 3.192Å et Cl(5) à 3.480Å lié à l'étain Sn(1). Figure 14a l'ensemble forme un environnement octaédrique très déformé. Figure 14b .

**Figure 14 : environnement d'oxygène****(a) – distances interatomiques, (b) – angles de liaisons.****VI- Géométrie :**

L'application de la théorie de VSEPR (Valence Shell Electron Paire Répulsion) [11], [12] prédit une géométrie non plane pour les composés à base d'étain (II). Ces composés adoptent des structures dans lesquelles le métal a un nombre de coordination supérieur à deux, soit par complexation, chélation ou par des ponts.

La géométrie de base est généralement une pyramide à base triangulaire (Figure 15a), mais, les liaisons additionnelles ou les contacts existants conduisent à une bipyramide pseudo-trigonale déformée (Figure 15b), pyramide à base carrée (Figure 15c), octaèdre déformé (Figure 15d). Les géométries observées sont en général la pyramide à base triangulaire,

La bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée. Les distorsions de la géométrie idéale sont fréquemment rencontrées et la distinction entre la coordination deux et la coordination quatre est quelquefois sémantique, quant aux coordinations supérieures à quatre, elles sont rarement observées.

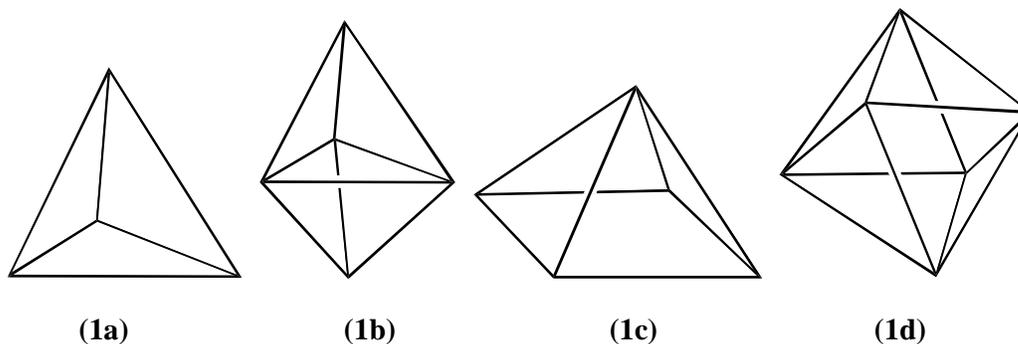


Figure 15_: Différentes géométries de l'étain (II)

La coordination tétraédrique n'est observée que pour les composés de type R_4Sn (où R est un radical organique) et les dérivés R_nSnX_{4-n} qui sont soit encombrés stériquement ou dans lesquels les ligands sont faiblement électronégatifs et pauvres en électrons. L'étain dans ce cas tend à compléter sa coordination à 5 ou 6. Les coordinations les plus élevés généralement observées sont de 5 et 6, cependant quelques exemples de coordination 7 et 8 sont citées dans la littérature [13][14]. Dans les composés où l'étain a une coordination 5 la géométrie qui prédomine est la bipyramide à base triangulaire.

L'étain (IV) présente une géométrie octaédrique légèrement déformée. La plus courte distance est dans le plan équatorial (Figure 16).

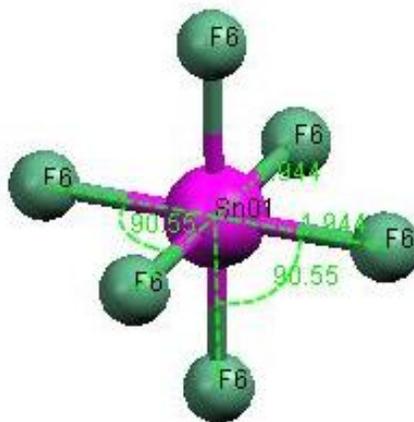


Figure 16: Modèle éclaté de $[SnF_6]^{2-}$

Les problèmes concernant la stéréoactivité des éléments à paire libre ont fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années.

La géométrie de l'environnement de l'étain divalent dans les fluorures, chlorofluorures et oxyfluorures de l'étain (II) montre que la paire d'électrons libre nécessite un volume comparable à celui d'un anion.

Si les paires libres sont localisées sur certains sites du réseau, l'arrangement des doublets libres et des anions correspond à un empilement hexagonal compact. Dans d'autres cas ces paires libres se regroupent dans des plans et forment des clusters donnant ainsi une forte texture au matériau.

les études des différentes structures de composés halogéno-stanneux ont montré que l'atome d'étain présente différentes géométries selon son environnement. En effet, nous avons rencontré plusieurs types d'environnement [15][16] de l'étain parmi lesquelles on peut citer la pyramide trigonale, la bipyramide à base triangulaire, la pyramide à base carrée et l'octaèdre. Ces différentes géométries sont très influencées par la présence de la paire libre de l'étain et aussi par les différents ligands liés à l'étain. Nous avons rassemblé dans le tableau 1, tous les complexes Fluoro-stanneux et fluoro-chlorures stanneux (étudiés dans notre laboratoire par M^{er} H. Merazig [15]) et notre structure. Nous discuterons l'influence des différents paramètres sur la géométrie de l'étain.

**Tableau 2: Géométrie de l'étain dans nos
Complexes fluorés ,chlorofluorés
et chlorés**

N°	Composés	SnX3E	SnX4E	SnX5E	SnX6
1	(M) ₃ Sn ₅ Cl ₃ F ₁₀ M=(NH ₄),K	---	X(2)	X(1)	---
2	(NH ₄)SnCl ₂ F	X(1)	---	---	---
3	(NH ₄)Sn ₂ ClF ₄	---	X(4)	---	---
4	MSnCl ₄ .H ₂ O M=(NH ₄),K	X(1)	---	---	---
5	Na ₃ Sn ₄ Cl ₅ F ₆ .2H ₂ O	X(2)	---	---	---
6	Cs ₂ Sn ₆ Cl ₃ F ₁₁	---	X(2)	---	---
7	Cs ₂ Ba ₂ Sn ₄ Cl ₁₂ O	X(2)	X(1)	---	---
8	Sn ₄ F ₇ Cl	X(1)	X(1)	---	---
9	MSnF ₆ .6H ₂ O	---	---	---	X(1)
10	MgSnF ₆ .6H ₂ O	---	---	---	X(1)
11	KNaSnF ₆	---	---	---	X(1)
12	KSnCl ₃ F ₂ .4H ₂ O	---	---	---	X(1)
13	Na ₃ SnF ₇ .HF	---	---	---	X(1)
14	Li ₃ SnF ₇ .HF	---	---	---	X(1)
15	MSnF ₆ .6H ₂ O M=(Mg,Mn,Fe,Co,Ni,Zn)	---	---	---	X(1)
16	Sn ₇ F ₁₆	X(2)	X(1)	---	X(1)

L'analyse du tableau 2, nous permet de remarquer que tous les composés à l'étain(IV), (y compris ceux étudiés au chapitre II) présentent une géométrie octaédrique de l'atome d'étain. De plus, ils présentent tous un seul site d'étain [X(1)].

Le seul autre composé qui exhibe cette géométrie octaédrique est le complexe Sn(IV)Sn(II)₆F₁₆ pour l'étain Sn(1). Il est également important de remarquer que c'est le seul composé qui montre trois géométries différentes pour quatre types d'étain.

Les huit premiers complexes du tableau aucun d'eux ne possède de géométrie octaédrique à courtes distances.

Le premier complexe cité dans le tableau 1, en l'occurrence $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$ est le seul à avoir un site d'étain avec une géométrie SnX_5E ; il possède en plus de ce site, deux autres sites d'étain à géométrie SnX_4E (bipyramide à base triangulaire).

Les composés numérotés de 2 à 8 dans le tableau 1, présentent la géométrie SnX_3E ou SnX_4E ou les deux en même temps, comme c'est le cas de Sn_4F_7Cl . On peut aussi remarquer que le composé $NH_4Sn_2ClF_4$, possède quatre site d'étain différents ayant tous la même géométrie (SnX_4E).

Deux méthodes d'approche et de compréhension de la cristallographie de l'étain divalent, comportant une paire libre stéréoactive, semblent particulièrement adaptées aux cas de notre complexe:

- L'approche de GALY-ANDERSSON^[17] ^[18], basée sur la théorie de GILLESPIE et NYHOLM^[19].

- L'approche de I.D.BROWN^[20], basée sur la théorie de la valence de liaison.

Nous allons examiner l'apport de chacune des deux approches à la compréhension des structures de nos complexes.

les études des différentes structures de composés halogéno-stanneux ont montré que l'atome d'étain présente différentes géométries selon son environnement. En effet, nous avons rencontré plusieurs types d'environnement ^[13]^[14] de l'étain parmi lesquelles on peut citer la pyramide trigonale, la bipyramide à base triangulaire, la pyramide à base carrée et l'octaèdre. Ces différentes géométries sont très influencées par la présence de la paire libre de l'étain et aussi par les différents ligands liés à l'étain. Nous avons rassemblé dans le tableau 1, tous les complexes Fluoro-stanneux et fluoro-chlorures stanneux. Ainsi que notre complexe. Nous discuterons l'influence des différents paramètres sur la géométrie de l'étain.

1- Model de Galy-Andersson: Galy et Andersson ont montré que la paire libre stéréoactive occupe un volume comparable à celui d'un anion. La comparaison du volume par anion dans les structures compactes et dans les structures comportant des paires libres non liées E, permettait de mettre en évidence l'activité stéréochimique de cette paire libre.

Sur la base de cette hypothèse, nous avons dressé trois tableaux, résumant chacun un type de géométrie. Le tableau 3 rassemble les composés ayant des sites d'étain à géométrie SnX_3E , c'est à dire tétraгонаle ou «pyramidale trigonale». La valeur a correspond à la distance moyenne anion-anion (X-X) (Figure 17).

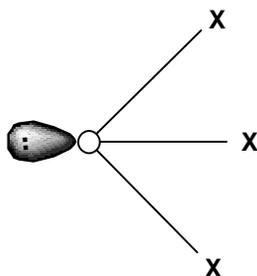


Figure 17 : Géométrie du tétraèdre SnX_3E .

Tableau 3: Géométrie du tétraèdre SnX_3E
dans quelques complexes fluorés
et (ou) chlorofluorés de l'étain (II)

Composés	$a(A)$	$d(A)$	$n(^{\circ})$
$(NH_4)SnCl_2F$	3.34	2.407	87.6
$Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$	3.598	2.587	89.85
$M = (NH_4, K)$	3.58	2.563	88.85
Sn_7F_{16}	2.783 (Sn4)	2.132	81.50
	2.830 (Sn3)	2.114	83.06
Sn_4F_7Cl	2.823	2.178	81.33
$Na_3Sn_4Cl_5F_6 \cdot 2H_2O$	3.073	2.353	81.07
$\alpha-SnF_2$	2.80	2.10	83.4
$NaSn_2F_5$	2.86	2.16	84.9

a = Distance moyenne X-X.

n = Moyenne des trois angles X-Sn-X.

d = Distance moyenne Sn-X.

Le tableau 3 nous permet d'affirmer que les étain contenus dans notre composé et ayant un environnement du type SnX_3E , suivent parfaitement le modèle de Galy-Andersson. De plus, on peut remarquer que les valeurs a et d sont fonction de la nature de l'anion entourant l'atome d'étain.

Dans notre complexe ($Cs_2Ba_2Cl_{12}O$), où tous les anions sont des chlore, les valeurs de a et d sont les plus élevées, ensuite vient NH_4SnCl_2F qui présente l'entité $SnCl_2F^-$, c'est à dire un fluor et deux

chlore. Donc en général plus l'anion est gros plus la distance Sn-X est grande et plus les valeurs α et β sont élevées. A quelque exception près, la moyenne des angles X-Sn-X suit également cette règle, car plus l'anion est volumineux, plus les répulsions entre anions sont importantes et plus l'angle β doit être élevé.

Tableau 4: Géométrie de la pyramide à base triangulaire SnX₄E dans quelques composés fluorés et (ou) chlorofluorés de l'étain (II)

Composés	a1(A)	a2(A)	d1(A)	d2(A)	α (°)	β (°)
Cs₂Ba₂Sn₄Cl₁₂O	3.715	3.63	2.535	2.787	175.27	91.76
NH₄Sn₂ClF₄	2.92	2.56	2.15	2.37	132.2	86.9
M₃Sn₅Cl₃F₁₀ (M = NH ₄ ,K)	2.83	2.69	2.21	2.42	131.4	86.3
Cs₂Sn₆Cl₃F₁₁	2.85	2.72	2.25	2.45	122.7	88.8
Sn₇F₁₆	2.72	2.85	2.15	2.33	151.1	78.6
Sn₄F₇Cl	2.80	2.71	2.17	2.40	134.0	80.6
TeO₂ (HP)	2.90	2.70	1.92	2.09	163.9	98.9
α-SnF₂	3.25	3.45	2.13	2.37	140.0	99.0
KSnF₃.1/2H₂O	2.80	2.81	2.02	2.27	155.1	87.5
NaSn₂F₅	2.91	2.77	2.07	2.37	142	89

a1=Distance équatoriale anion-anion

d2=Distance moyenne cation-anion axial

a2=Distance moyenne anion axiale-anion équatorial

α = angle axial anion-cation-anion

d1=Distance moyenne cation-anion équatoriale

β = angle équatorial anion-cation-anion

A travers le tableau 4, on peut remarquer que le modèle de Galy-Andersson s'adapte très bien à notre complexe.

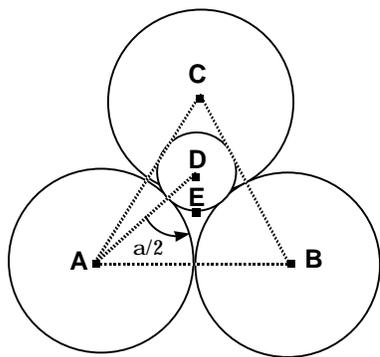


Figure 18a

$$AB = AC = BC = a_1$$

$$AE = EC = EB = a_2$$

$$AD = BD = d_1$$

$$DE = d_2$$

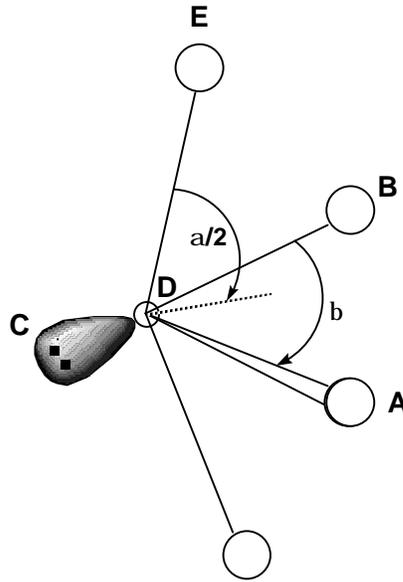


Figure 18b

2- **Model de I. D. Brown** : I. D. Brown a fait remarquer que le rapport des rayons ioniques cation/anion, pour les oxydes et fluorures de cations Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) et Xe(VI) était de

l'ordre de 0.5 à 0.7, ce qui signifie que ces cations devraient se trouver en coordinance six (6). Les écarts à la symétrie octaédrique sont dues à l'activité stéréochimiques de la paires libre, qui, occupant un des sommets du polyèdre de coordination, repousse les anions, d'où une baisse de la coordinance et une distorsion des polyèdres. I. D. Brown a classifié ces distorsions en cinq catégories, notées A, B, C, D, E (Figure 7).

La forme A correspond à la bipyramide trigonale MX₄E, C au tétraèdre MX₃E et E à l'octaèdre MX₅E.

Les configurations B et D sont des formes intermédiaires entre les trois premières configurations.

La présence de deux liaisons fortes, deux liaisons moyennes et deux liaisons très faibles est en bon accord avec la configuration A: (2F, 2M, 2tf).

Exemples: $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$, $-SnF_2$, Sn(2) de Sn_2OF_2 , TeO_2 , Sn(2) de $Na_4Sn_3F_{10}$ et $KSnF_3 \cdot 1/2H_2O$.

La présence de deux liaisons très fortes, une liaison forte, une liaison moyenne et deux liaisons très faibles, correspond à la configuration B (2TF, 1F, 1M, 2tf). Ces polyèdres intermédiaires entre le tétraèdre et la bipyramide trigonale.

Exemples: $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$.

Donc notre composé suit parfaitement le modèle de I.D.Brown.

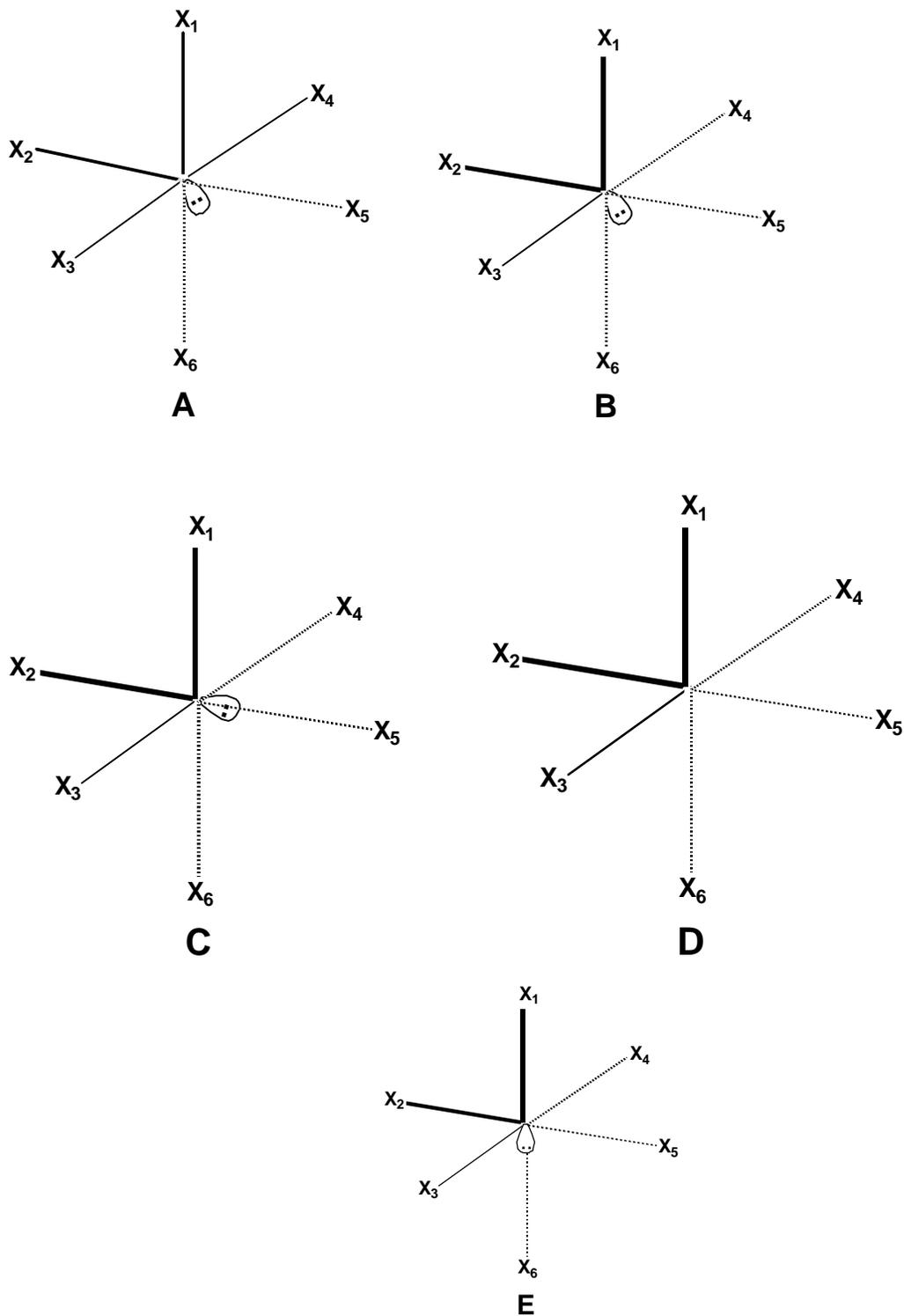


Figure 19 : Arrangement de X (X = O, F) se trouve entouré de Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) et Sb(VI)

VII- Conclusion :

Dans les complexes $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$, l'unité de base est: $(SnCl_3E)_n$.

L'étude de la structure met en évidence deux types différents d'atome d'étain avec trois sites différents :

- Sn(3) avec une géométrie bipyramidale à base trigonale $(SnCl_4E)$.
- Sn(1) et Sn(2) possèdent la forme $(SnCl_3E)$ à géométrie pyramidale trigonale. En considérant les interactions à plus longue distance avec les atomes de chlore, l'environnement devient $(SnCl_6E)$ ou $(SnCl_7E)$.
- Les entités $(SnCl_4E)$ s'enchaînent le long de l'axe c du cristal par l'intermédiaire des atomes de chlore ponteurs Cl(1) et Cl(3) formant des files de type $(SnCl_3E)_n$.
- Les atomes de baryum s'intercalent dans le vide faisant seulement des interactions Ba...Cl, cela est comparable avec tous les structures à base de baryum trouvées jusqu'à maintenant comme le $BaCaAlF_7$ [9] et $BaTbF_6$ [10].
- La structure est maintenue par des interactions de type : Sn..Cl, Cs..Cl, Ba..Cl, Cl-O, Cs-O, Sn-O.
- Les distances Cs-O, Ba-Cl et Sn-Cl et les angles correspondants sont en bon accord avec la littérature.
- Les angles de liaisons et les distances interatomiques mettent en évidence la stéréoactivité de la paire libre.
- L'étude de la géométrie prouve une deuxième fois que cette dernière dépend de la stéréoactivité de la paire libre de l'étain II et la nature des ligands.
- Ce composé s'adapte bien aux modèles de Galy-Andersson et I.D.Brown.

VII - Bibliographie :

-
- [1] : A. Bridja Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine 2000, Algérie
- [2]: J. M. Van Den Berg, Acta.Cryst., 14, 1002 (1961).
- [3] : H. Kiriyaama, K. Kitahama, O. Nakamura and R. Kiriyaama, Bul. of Chem. Soc. Jap, Vol. 46, 1389-1395 (1973).
- [4]: Willett, R.D.;Peterson, S.W.;Coyle, B.A . Journal of the American Chemical Society, (1977), 99, 8202-8207
- [5]: Reynolds, P.A.;Henning, R.W.;Schultz, A.J.[Journal of Solid State Chemistry, (2000), 149, 60-67
- [6]: Figuregis, B.;Sobolev, A.;Reynolds, P.Acta Crystallographica B (39,1983-), (1998), 54, 613-625
- [7] : Reckeweg, O.;Meyer, H.-J. Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie (42,1987-), (1995), 50, 1377-1381
- [8]: Leger, J.M.;Haines, J.;Atouf . Journal of Applied Crystallography, (1995), 28, 416-423
- [9]: Werner and Weil. Acta Crystallographica E , Structure Reports Online. (2003), 59, 17-19
- [10]: Largeau, E.;El-Ghozzi, M.;Metin, J.;Avignant, D.Acta Crystallographica C (39,1983-). (1997), 53, 530-532 .
- [11]: G.S Brownlee, A.Walker, S.C Nyburg and J.T Szymanski, chem.Commun, 1971,1073
- [12]: C.D.Garner, P.Sutton and S.C Wallwork, J.chem.Soc (A) 1967,1949
- [13]: G.Denes , R.Bugeno-Valesquez , G.Corrales , A.Niggebrugge , A.Mousser and H.Merazig. " Réaction of stannous fluoride and 3d Transition Metal salts in aqueous solution "
- 77th Canadian Society for Chemistry Conference , Winnipeg , Monitoba , Canada , May 29-june 2, 1993.
- [14]: G.Denes , A.Mousser and H.Merazig , Hyp. inter ,90,243,247 (1994).
- [15]: H.Merazig. Thèse d'état, Université Mentouri de Constantine 1999, Algérie
- [17]J. Galy, G. Meunier, S. Andersson & A. Astrom, J. Sol. State Chem, 13, 142 (1975)
- [18] S. Andersson & A. Astrom, NBS special publication 364, Sol. State Chem, Proceedings of Materials Research Symposium (1972).
- [19] R. J. Gillespie & R. S. Nyholm, Quarterly Rev, Chem. Sos; 11, 339, (1957)
- [20] I. D. Brown, J. Sol. State Chem; 11, 214, (1974)

CHAPITRE IV
ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE X

I- Introduction :

L'analyse par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRFA) est relativement une nouvelle technique analytique. Comme son nom l'indique, elle sépare les rayons X caractéristiques sur la base des énergie de leur photons, Pour cela nous disposons dans notre laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'environnement et Des Mesures Physico-chimiques, du département de chimie de l'Université Mentouri de Constantine l'une des techniques les plus sophistiquées , il s'agit du spectromètre Philips Pw 2400 Figure1 lié à un ordinateur via une interface, dans lequel est implanté deux programmes permettant la mesure des intensités diffractées et leur énergies, il s'agit des programme IQ+[1] et Super Q [1] respectivement.



Figure1 : le spectromètre Pw 2400

[1] : Magix Pro et SuperQ Version 3.0 System User's Guide. Panalytical. (Philips analytical).

II- Pratique de l'analyse :

les cristaux obtenus sont broyés et tamisés dans le but d'avoir une poudre fine et homogène, puis comprimés sous forme de pastille (Figure2) à l'aide de la presse hydraulique. Et enfin, l'échantillon est analysé par le spectromètre.



Figure2 : forme de pastilles

1)-L'analyse du produit de départ SnE₂ :

L'analyse du produit de départ est nécessaire pour connaître les impuretés qu'il contient, dont il ne faut pas prendre en considération l'ors de l'analyse des résultats du produit d'arriver.

1-1) Conditions d'enregistrements :

Sn	Scan	raie	Cristal analyseur	Collimateur (µm)	détecteur	2θ (°)	Pas	V (s/pas)	I (mA)	V (Kv)
	6	Lα	LiF200	150	Flow	76 – 146	0.08	0.16	125	60

F	Scan	raie	Cristal analyseur	Collimateur (µm)	détecteur	2θ (°)	Pas (°2θ)	V (s/pas)	I (mA)	V (Kv)
	10	Kα	Px1	300µm	Flow	20 – 60.5	0.15	0.5	125	32

1-2) Les résultats :

Element	Concentration (%)
O	<<
F	12.2
Na	17.5
Mg	0.815
Al	48.2
Si	5.97
S	5.32
Cl	10.0
Fe	<<
As	<<
Nb	0.295
Sn	81.6
Pb	0.931

- L'apparition du Pb, Nb, Mg, Na, et des traces d'O, S, Fe, As, Cl, nous montre que le produit de départ contient des impuretés.
- L'apparition de la raie (RhL_1) est attribuée à l'anode du tube à RX (tracé 1, annexe V)
- les tables sont écrit par l'ordinateur, ce qui ne permet pas d'imprimer les lettres grec ex : $K\alpha$ s'écrit KA, $K\beta$ s'écrit KB.....(tracé 1, annexe V).

1-3) Etude comparative :

D'après le tracé 1

Sn	Raie (référence)	Raie (observée)
Kα_1	25.27	25.29
Kα_2	25.04	25.58
Kβ_1	28.49	29.16
L α_1	3.43	3.443
L β_1	3.65	3.662
L β_2	3.89	3.903
L β_3	3.73	3.748
L β_4	3.71	3.706
Lγ_1	4.11	4.129

- Ce tableau nous montre que les résultats obtenue par le spectromètre sont fiables.

2)-l'analyse des composés de type $M\text{SnF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$:

2-1) l'analyse de $\text{ZnSnF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$:

Eléments	Concentration (%)
O	17.9
F	14.3
Na	0.475
Si	0.00727
Zn	18.6
Sn	48.7

2-1) l'analyse de $\text{NiSnF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$:

Element	Concentration (%)
O	18.8
F	11.8
Si	0.0300
S	0.0163
Ni	15.3
Sn	54.0

2-1) l'analyse de $\text{CoSnF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$:

Element	Concentration (%)
O	20.1
F	10.9
Si	0.0107
S	<<
Co	16.5
Sn	52.5

2-1) l'analyse de $\text{FeSnF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$:

Element	Concentration (%)
O	19.4
F	17.2
Si	<<
Fe	14.3
Sn	49.1

- Ces tableaux nous montre que les élément obtenus par la diffraction des rayons X sont vrais .
- Les traces de S, Si, Na sont dus à l'impureté du produit de départ désigné avant.

La variation des concentrations en fonction de Z (annexe V) nous montre une diminution régulière depuis le manganèse jusqu'au nickel, suivi d'une augmentation pour le Zinc. Ce résultat a déjà été mis en évidence dans d'autres séries contenant des ions M^{2+} de transition et en particulier dans la série des pérovskites fluorées $\text{AgM}^{\text{II}}\text{F}_3$ [2] ; il est conforme aux prévisions du champ cristallin pour les ions à spin fort, qui indique un maximum de l'énergie de stabilisation pour la structure électronique (d^8), quand les ions M^{2+} se trouve hexacoordinés. Du fait de cette stabilisation maximale, l'ion Ni^{2+} se trouve avoir un rayon effectif relativement petit.

- La courbe qui représente la variation du pourcentage massique en fonction de de Z est représenté en annexe V. Elle est comparable à la variation du volume en fonction de Z.

[2] : J. Portier, A. Tressaud et J. L. Dupin, C. R. Acad. Sci., 270c, 216-218, 1970

3)-l'analyse du composé $\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{12}\text{O}$:

Element	Concentration (%)
Si	<<
Cl	12.2
K	17.5
V	0.815
Br	48.2
Sn	5.97
Cs	5.32
Ba	10.0

- Ces résultats sont en bon accord avec la formule trouvée par la diffraction des RX.
- Les traces de V correspondent au produit de départ NH_4VO_3 .
- Les traces du K, Br correspondent au KBr utilisé lors de la formation de la pastille.

4)- l'analyse de l'échantillon B101 :

Element	Concentration (%)
Na	<<
Al	1.17
Si	<<
Cl	11.8
K	16.2
Br	42.0
Sn	1.51
Ba	27.3

5)-l'analyse de l'échantillon B71 :

Element	Concentration (%)
Na	<<
Si	<<
Cl	31.5
K	<<
Ca	0.536
Sn	2.42
Ba	65.6

6)-l'analyse de l'échantillon CC81 :

Element	Concentration (%)
Na	<<
Al	1.51
Si	0.0164
Cl	5.95
K	24.9
Br	57.3
Ba	9.24
Ce	1.03

7)-l'analyse de l'échantillon CC91 :

Element	Concentration (%)
Na	1.454
Si	0.008
Cl	6.474
K	24.041
Br	56.312
Ba	11.393
Sc	0.317

8)-l'analyse de l'échantillon CC101 :

Element	Concentration (%)
Si	0.018
Cl	7.236
K	20.118
Br	54.352
Ba	18.276

9)-l'analyse de l'échantillon CC121 :

Element	Concentration (%)
Na	0.758
Si	0.018
Cl	4.975
K	26.702
Br	58.917
Ba	8.630

10)-l'analyse de l'échantillon CC141 :

Element	Concentration (%)
Si	0.018
Cl	6.914
K	23.821
Br	53.693
Ba	15.555

11)-l'analyse de l'échantillon CC21 :

Element	Concentration (%)
Na	<<
Al	1.23
Si	<<
Cl	7.60
K	22.8
Fe	<<
Br	56.9
Sn	<<
Ba	11.5

Ces résultats nous prouvent une deuxième fois qu'il s'agit du $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est le produit de départ cristallisant dans le système monoclinique (voir annexeI).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la recherche de nouvelles phases de fluorures et chlorures de l'étain, de métaux alcalino-terreux et de métaux de transition dans les systèmes



Au cours de cette étude, nous avons identifié quatre phases, toutes originales. Nous les avons réparties en trois groupes:

- ▶ Composés contenant de l'étain tétravalent Sn(VI) : Trois nouvelles phases ont été étudiées. Nous les avons rassemblés en deux études structurales à cause de l'isotypie des complexes $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}$ et Mn). Toutes ces phases sont des fluorures purs.

- ▶ Un composé contenant de l'étain divalent Sn(II) : Il s'agit du composé $\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{12}\text{O}$ qui présente une structure en couches. Elle est caractérisée par un regroupement des paires libres dans des plans généralement ondulés. Les différentes couches ne sont retenues entre elles que par des interactions $\text{Sn}\dots\text{Cl}$, $\text{Cs}\dots\text{Cl}$, $\text{Ba}\dots\text{Cl}$, $\text{Cs}\dots\text{O}$, $\text{Sn}\dots\text{O}$ et $\text{Cl}\dots\text{O}$. C'est ce qui explique peut-être la morphologie des cristaux rencontrés dans ces composés et qui sont des plaquettes très fines et larges. Le caractère fragile des liaisons entre les différentes couches leur donne des propriétés lubrifiantes, comme c'est le cas dans le carbone graphite.

Enfin, des analyses qualitative et semi-quantitative de nos cristaux par la fluorescence X a permis de caractériser les éléments présents.

ANNEXES

ANNEXE I

SYNTHESES

Système : $MCl_2/SnCl_2/BaCl_2, 2H_2O/M'Cl_x /FeCl_3, 6H_2O, (x = 1)$

$M : Ni, Mn, Co, Fe$

$M' : Mg, Ca, Li, Na, K, Cs,$

Code	REACTIONS	ACIDE	MAILLE	COMPOSES
CC81	$NiCl_2/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/MgCl_2/FeCl_3,$ $6H_2O$	HCl	a= 6.7188, b=10.8927, c=7.1256 $\alpha=90.018, \beta= 90.98,$ $\gamma= 90.06$ a= 5.8740, b=7.1607, c=8.3844 $\alpha=90.08, \beta= 109.71,$ $\gamma= 89.96$	$BaCl_2, 2H_2O$ [1] $H_8Cl_2FeO_4$ [2]
CC91	$MnCl_2/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/CaCl_2/ FeCl_3,$ $6H_2O$	HCl	a= 5.8999, b=7.1846, c=8.4309 $\alpha=89.9334, \beta= 109.5982,$ $\gamma= 90.078$	$H_8Cl_2FeO_4$ [2]
CC101	$ZnCl_2/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/MgCl_2/FeCl_3,$ $6H_2O$	HCl	a= 6.7236, b=7.1376, c=10.8996 $\alpha=90.1221, \beta= 89.8897,$ $\gamma= 91.1801$	$BaCl_2, 2H_2O$ [1]
CC121	$CoCl_2/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/MgCl_2/FeCl_3,$ $6H_2O$	HCl	a= 5.904, b=7.339, c=8.347 $\alpha=90.00, \beta= 110.1, \gamma= 90.00$	$CoCl_2 (H_2O)_4$ [2]
CC141	$FeCl_2/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/MgCl_2/FeCl_3,$ $6H_2O$	HCl	a= 6.7191, b=7.1286, c=10.900 $\alpha=90.051, \beta= 89.958,$ $\gamma= 91.0845$	$BaCl_2, 2H_2O$ [1]
CC21	$MnCl_2/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/NaCl/FeCl_3,$ $6H_2O$	HCl	a= 5.92, b=7.206, c=8.447 $\alpha= 90.006, \beta= 109.835,$ $\gamma= 90.029$ a= 9.3353, b=10.9028, c=18.9094 $\alpha= 87.776, \beta= 77.6466,$ $\gamma= 85.4608$	$H_8Cl_8FeO_4$ [3] nouveau

- Notons que dans cette série de synthèse, le chlore a plus d'affinité pour les métaux de transition que pour l'étain cela se traduit par le fait que l'étain est moins électro-négatif que les métaux de transition.
- Lors du retrait des cristaux de la solution, on a remarqué que la spatule réagit avec la solution, cela se traduit par la réaction suivante :



- on a obtenu des composés $\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (ou $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) [2] qui sont isostructuraux.
- Donc pour synthétiser des composés binucléaires et trinucéaires à base d'étain ou de baryum (qui est notre but) il faut changer les stéchiométries.

Système MF_2/SnF_2 : ($\text{Sn}/\text{M} = 4$)

REACTIONS	ACIDE	COULEUR DES CRISTAUX	Durée	COMPOSES	MAILLE
$\text{MnF}_2/\text{SnF}_2$	HF	blanche	Un mois	$\text{MnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	a=9.851 b=9.851 c=10.175 $\alpha=90, \beta=90$ $\gamma=120$
$\text{ZnCl}_2/\text{SnF}_2$	HF	blanche	Un mois	$\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	a=9.733 b=9.733 c=10.051 $\alpha=90, \beta=90$ $\gamma=120$
$\text{MgF}_2/\text{SnF}_2$	HF	blanche	Trois jours	$\text{MgSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	a=9.771 b=9.771 c=10.070 $\alpha=90,$ $\beta=90, \gamma=120$

Système $MCl_2/SnCl_2/BaCl_2, 2H_2O/NH_4VO_3$: ($Sn/M = 1$)

Code	REACTIONS	ACIDE	COULEUR DES CRISTAUX	COMPOSES	MAILLE
B71	$CuCl_2/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/NH_4VO_3$	HCl	transparente	$BaCl_2, 2H_2O$	a=6.723 b=10.912 c=7.135 $\alpha=90,$ $\beta=91.095$ $\gamma=90$
B101	$LiCl/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/NH_4VO_3$	HCl	transparente	Au cour de résolution	a=5.892 b=7.181 c=8.430 $\alpha=90$ $\beta=109.564$ $\gamma=920$
B43	$CsCl/SnCl_2/BaCl_2,$ $2H_2O/NH_4VO_3$	HCl	transparente	$Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$	a=9.2860 b=17.1140 c=17.2470 $\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$

[1] : Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982) (1978), 34, 2290-2292

[2] : J. chemical. Philics (1972). 56, 3257-3264

[3] : Journal of Chemical Physics (1972), 56, 3257-3264

ANNEXE II

Tableau 2 : Fourier finale

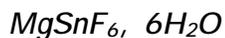
Pic N°	X	Y	Z	E/A**3
Q1	0.4983	0.0298	0.5229	0.76
Q2	0.8036	0.1541	0.3046	0.44
Q3	0.7539	0.2460	0.4430	0.43
Q4	0.6113	0.2070	0.4177	0.42
Q5	0.5079	0.1384	0.4635	0.39
Q6	0.5534	0.1455	0.5475	0.38
Q7	0.5254	0.0546	0.6068	0.37
Q8	0.7120	0.2381	0.3748	0.37
Q9	0.7743	0.2028	0.3745	0.36
Q10	0.5479	0.1129	0.3692	0.36

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atome	X	Y	Z	B (Å ²)
Sn	0	0	0.5	0.0224(2)
Mg	0.6667	0.3333	0.3333	0.0256(5)
F	0.8667(3)	0.0464(4)	0.3875(2)	0.0526(7)
O	0.6758(4)	0.1665(3)	0.4505(3)	0.0399(6)
H 1	0.6474	0.1396	0.5168	0.050
H 2	0.7298	0.1177	0.4491	0.050

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	0.0248(3)	0.0248(3)	0.0176(3)	0.000	0.000	0.01239(13)
Mg	0.0278(9)	0.0278(9)	0.0209(14)	0.000	0.000	0.0139(4)
F	0.092(2)	0.0331(13)	0.0285(13)	-0.0057(11)	0.0007(14)	0.0296(14)
O	0.0567(19)	0.0444(17)	0.0292(15)	0.0072(13)	0.0057(14)	0.0349(16)

Tableau 4 : Principales distances inter atomiques (Å) dans le composé



Atome1	Atome2	Distance (Å)
Sn	F	1.944(2)
Mg	O	2.050(2)

Tableau 5 : Principaux angles de liaisons (°) dans le composé $\text{MgSnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$

Atome1	Atome2	Atome3	Angle
F1	Sn	F3	180.00 (10)
F1	Sn	F2	90.56 (9)
F2	Sn	F3	89.44 (9)
F1	Sn	F4	89.44 (9)
F1	Sn	F5	89.44 (9)
F4	Sn	F3	90.56 (9)
F1	Sn	F6	90.56 (9)
F5	Sn	F6	180.00(10)
O1	Mg	O3	180.00
O1	Mg	O2	90.20 (10)
O2	Mg	O3	89.80 (10)
O1	Mg	O4	89.80 (10)
O1	Mg	O5	89.80 (10)
O4	Mg	O3	90.20 (10)
O1	Mg	O6	90.20 (10)
O5	Mg	O6	180.00

ANNEXE III A

Tableau 2 : Fourier finale

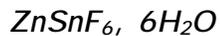
Pic N	X	Y	Z	E/A**3
Q1	0.2211	-0.0210	0.2340	0.41
Q2	0.3967	0.0600	0.0889	0.40
Q3	0.2203	-0.0806	0.2905	0.35
Q4	0.1310	-0.1432	0.2228	0.31
Q5	0.2570	0.1019	0.2742	0.31
Q6	0.3256	0.2650	0.1294	0.31
Q7	0.1876	0.1742	0.1937	0.28
Q8	0.2864	0.1879	0.4469	0.23
Q9	0.3287	-0.0637	0.2668	0.22
Q10	0.1394	-0.0294	0.3041	0.22

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atome	X	Y	Z	B (Å ²)
Sn	0.0000	0.0000	0.5000	0.0153(6)
Zn	0.6667	0.3333	0.3333	0.0205(7).
F	0.1799(6)	0.0477(9)	0.3880(4)	0.0519(17)
O	0.4909(7)	0.1582(7)	0.4510(5)	0.0333(14)
H1	0.3741	0.1124	0.4316	0.040
H2	0.5341	0.0769	0.4146	0.050

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	0.0171(6)	0.0171(6)	0.0117(8)	0.000	0.000	0.0085(3)
Zn	0.0223(8)	0.0223(8)	0.0168(11)	0.000	0.000	0.0112(4)
F	0.033(2)	0.095(5)	0.0268(19)	-0.002(2)	0.0049(19)	0.031(2)
O	0.036(3)	0.047(3)	0.026(2)	-0.006(2)	-0.007(2)	0.027(3)

Tableau 4 : Principales distances inter atomiques (Å) dans le composé



Atome1	Atome2	Distance (Å)
Sn	F	1.933(4)
Zn	O	2.078(5)

Tableau 5 : Principaux angles de liaisons (°) dans le composé $\text{ZnSnF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$

Atome1	Atome2	Atome3	Angle
F1	Sn	F3	180.00 (0.16)
F1	Sn	F2	90.5 (0.15)
F2	Sn	F3	89.5 (0.15)
F1	Sn	F4	89.5 (0.15)
F1	Sn	F5	89.5 (0.15)
F4	Sn	F3	90.5 (0.15)
F1	Sn	F6	90.5 (0.15)
F5	Sn	F6	180.00 (1)
O1	Zn	O3	180.00 (0.16)
O1	Zn	O2	90.5 (0.15)
O2	Zn	O3	89.5 (0.15)
O1	Zn	O4	89.5 (0.15)
O1	Zn	O5	89.5 (0.15)
O4	Zn	O3	90.5 (0.15)
O1	Zn	O6	90.5 (0.15)
O5	Zn	O6	180.00

ANNEXE II B

Tableau 2 : Fourier finale

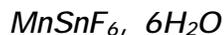
Pic N°	X	Y	Z	E/A**3
Q1	0.0362	0.0975	0.5542	0.58
Q2	0.0418	0.1560	0.5115	0.52
Q3	0.1168	0.1695	0.5948	0.50
Q4	0.0228	0.1948	0.5196	0.45
Q5	0.0877	0.0600	0.9377	0.43
Q6	0.0527	0.2046	0.6730	0.39
Q7	0.0978	0.1430	0.6623	0.38
Q8	0.2036	0.1675	0.5954	0.37
Q9	0.1276	0.2296	0.5750	0.34
Q10	0.0064	0.2334	0.6810	0.34

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atome	X	Y	Z	B (Å ²)
Sn	0.0000	0.0000	0.5000	0.0212(4)
Mn	0.0000	0.0000	1.0000	0.0263(5)
F	0.0389(6)	0.1765(4)	0.6119(4)	0.0560(11)
O	-0.0098(6)	0.1743(5)	0.8775(4)	0.0456(12)
H	-0.0705	0.2160	0.8938	0.050
H	0.0075	0.1954	0.8077	0.050

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	0.0234(4)	0.0234(4)	0.0168(5)	0.000	0.000	0.0117(2)
Mn	0.0289(7)	0.0289(7)	0.0210(10)	0.000	0.000	0.0145(3)
F	0.102(3)	0.0343(19)	0.0295(19)	-0.0060(14)	0.002(2)	0.032(2)
O	0.073(3)	0.057(3)	0.030(2)	0.0115(18)	0.011(2)	0.050(3)

Tableau 4 : Principales distances inter atomiques (Å°) dans le composé



Atome1	Atome2	Distance (Å°)
Sn	F	1.949(3)
Mn	O	2.162(4)

Tableau 5 : Principaux angles de liaisons (°) dans le composé $\text{MnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Atome1	Atome2	Atome3	Angle
F1	Sn	F3	180.00 (0.15)
F1	Sn	F2	90.68(15)
F2	Sn	F3	89.32(15)
F1	Sn	F4	89.32(15)
F1	Sn	F5	89.32(15)
F4	Sn	F3	90.68(15)
F1	Sn	F6	90.68(15)
F5	Sn	F6	180.00
O1	Mn	O3	180.00 (0.16)
O1	Mn	O2	90.09(16)
O2	Mn	O3	89.91(16)
O1	Mn	O4	89.91(16)
O1	Mn	O5	89.91(16)
O4	Mn	O3	90.09(16)
O1	Mn	O6	90.09(16)
O5	Mn	O6	180.00(17)

ANNEXE IV

Tableau 2 : Fourier finale

Pic N°	X	Y	Z	E/ A**3
Q1	1.3459	0.5767	0.4440	1.09
Q2	1.3492	0.6809	0.4444	0.99
Q3	1.1756	0.3056	0.2928	0.97
Q4	0.9814	0.4454	-0.0298	0.89
Q5	0.5027	0.3020	0.0379	0.87
Q6	0.6752	0.4426	0.2834	0.87
Q7	1.3473	0.6810	0.3492	0.84
Q8	0.8229	0.5811	0.1791	0.82
Q9	0.8202	0.6755	0.1791	0.79
Q10	1.4452	0.2985	0.2827	0.66

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atome	X	Y	Z	B (A^{o2})
Sn2	0.67728	0.40560	0.25000	0.03156
Ba2	1.00000	0.41258	0.00000	0.05085
Sn3	0.82093	0.62765	0.13595	0.02947
Sn1	1.17542	0.34910	0.25000	0.03068
Ba1	0.50000	0.34275	0.00000	0.04941
Cl2	0.67926	0.52073	0.06963	0.03613
Cl1	1.00000	0.63085	0.00000	0.04560
Cl4	0.67281	0.73340	0.06979	0.03485
Cl3	0.60841	0.62414	0.25000	0.03827
Cl7	0.77189	0.32112	0.14283	0.04816
Cl6	1.27689	0.43767	0.14699	0.06257
Cl5	1.42275	0.27618	0.25000	0.05150
Cl8	0.93836	0.47660	0.25000	0.08454
O	1.16036	0.61857	0.25000	0.04823
Cs	1.34889	0.62762	0.39417	0.03980

ANNEXE V

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn2	0.0306(19)	0.0291(18)	0.0350(16)	0.000	0.000	0.0074(13)
Ba2	0.0349(18)	0.0374(17)	0.080(2)	0.000	-0.0036(19)	0.000
Sn3	0.0315(5)	0.0282(4)	0.0287(4)	-0.0020(10)	-0.0047(3)	-0.0028(12)
Sn1	0.0344(19)	0.0238(16)	0.0338(15)	0.000	0.000	-0.0028(13)
Ba1	0.0386(19)	0.0423(18)	0.067(2)	0.000	-0.0016(18)	0.000
Cl2	0.042(5)	0.030(4)	0.036(4)	0.001(3)	0.000(4)	-0.011(3)
Cl1	0.038(2)	0.047(3)	0.051(3)	0.000	0.012(2)	0.000
Cl4	0.035(4)	0.029(4)	0.041(5)	0.009(3)	-0.003(4)	-0.005(3)
Cl3	0.032(2)	0.054(4)	0.029(2)	0.000	0.000	0.002(6)
Cl7	0.072(6)	0.037(5)	0.035(4)	-0.012(3)	0.007(4)	0.013(4)
Cl6	0.095(9)	0.043(6)	0.050(5)	-0.003(4)	0.025(5)	-0.016(5)
Cl5	0.022(5)	0.031(5)	0.102(9)	0.000	0.000	0.001(4)
Cl8	0.030(6)	0.038(6)	0.186(17)	0.000	0.000	0.000(5)
O23	0.046(9)	0.037(19)	0.061(10)	0.000	0.000	0.001(11)
Cs	0.0400(5)	0.0400(5)	0.0393(5)	-0.0103(11)	0.0020(3)	-0.0033(14)

Tableau 4 : Principales distances inter atomiques (Å°) dans le composé



Atome1	Atome2	Distance (Å°)	Atome1	Atome2	Distance (Å°)
Sn1	Cl6	2.518(11)	O	Cs	3.045(10)
Sn1	Cl5	2.614(13)	Cs	Cl6	3.394(10)
Sn2	Cl7	2.506(9)	Cs	Cl7	3.448(9)
Sn2	Cl8	2.712(16)	Cs	Cl3	3.463(4)
Sn3	Cl2	2.527(9)	Cs	Cl4	3.534(10)
Sn3	Cl4	2.543(9)	Cs	Cl2	3.546(9)
Sn3	Cl3	2.787(4)	Cs'	Cl4	3.565(9)
Sn3	Cl1	2.8750(10)	Cs'	Cl2	3.626(10)
Sn3	Cs	4.4141(12)	Cs	Cl1	3.7190(9)
Ba2	Cl7	3.606(11)	Cs	Sn3	4.4141(12)
Ba2	Cl6	3.636(15)	Cs'	Sn3	4.4581(12)
Ba2	Ba1	4.7944(4)	Cs	Cs'	4.6044(18)
Ba2	Cs	5.232(3)			
Ba1	Cl7	3.547(12)			
Ba1	Cl7	3.547(12)			
Ba1	Cl1	3.637(2)			
Ba1	Cl6	3.655(12)			
Ba1	Cl6	3.655(12)			
Ba1	Ba2	4.7944(4)			
Ba1	Cs	5.233(3)			

Tableau 5 : Principaux angles de liaisons (°) dans le composé $Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$

Atome1	Atome1	Atome1	Angles de liaisons
Cl2	Sn3	Cl4	91.76(11)
Cl2	Sn3	Cl3	86.3(4)
Cl4	Sn3	Cl3	87.1(3)
Cl2	Sn3	Cl1	86.9(4)
Cl4	Sn3	Cl1	86.2(4)
Cl3	Sn3	Cl1	170.25(8)
Cl2	Sn3	Cs	55.2(2)
Cl4	Sn3	Cs	53.9(2)
Cl3	Sn3	Cs	51.68(8)
Cl1	Sn3	Cs	118.58(3)
Cl2	Sn3	Cs'	52.6(2)
Cl4	Sn3	Cs'	52.4(2)
Cl3	Sn3	Cs'	114.18(8)
Cl1	Sn3	Cs'	56.067(19)
Cs	Sn3	Cs'	62.52(2)

Atome1	Atome2	Atome3	Angles de liaisons
Cl7	Sn2	Cl7'	95.1(5)
Cl7	Sn2	Cl8	86.9(4)

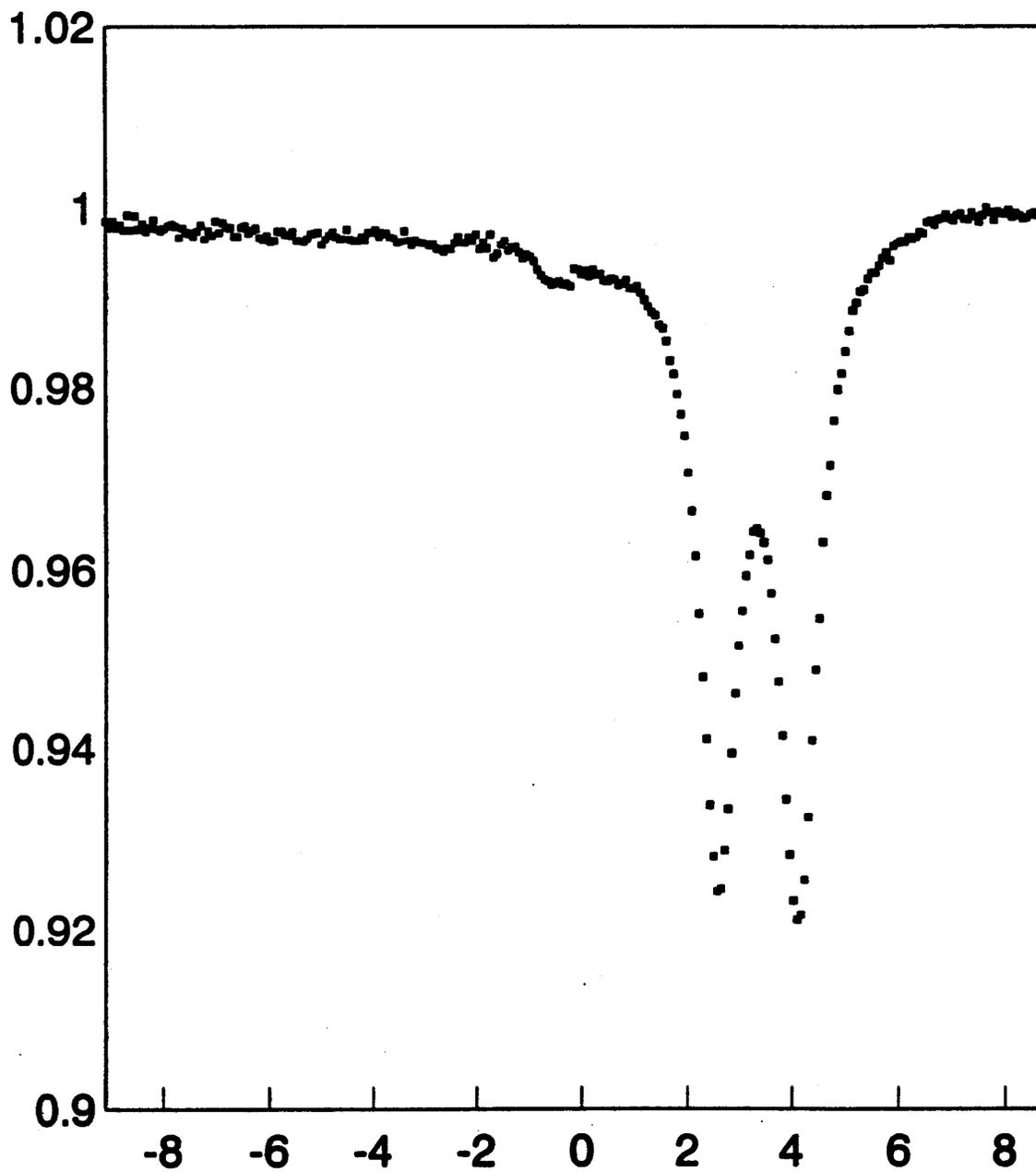
Atome1	Atome2	Atome3	Angles des liaisons
Cl6	Sn1	Cl6'	89.7(5)
Cl6	Sn1	Cl5	87.6(4)

Atome1	Atome2	Atome3	Angles des liaisons	Atome1	Atome2	Atome3	Angles des liaisons
Cl7	Ba2	Cl7'	128.6(3)	Cl7'	Ba2	Cs	115.51(16)
Cl7	Ba2	Cl6	89.4(3)	Cl6	Ba2	Cs	126.73(19)
Cl7'	Ba2	Cl6	96.4(3)	Cl6'	Ba2	Cs	40.17(16)
Cl7	Ba2	Cl6'	96.4(3)	Ba1	Ba2	Cs	140.81(3)
Cl6	Ba2	Cl6'	166.4(3)	Ba1	Ba2	Cs	64.89(3)
Cl7	Ba2	Ba1	117.43(19)	Cl7	Ba2	Cs	115.51(16)
Cl7'	Ba2	Ba1	47.4(2)	Cl7'	Ba2	Cs'	100.36(18)
Cl6	Ba2	Ba1	49.1(2)	Cl6	Ba2	Cs	40.17(16)
Cl6'	Ba2	Ba1	135.58(18)	Cl6'	Ba2	Cs	126.73(19)
Cl7	Ba2	Ba1	47.4(2)	Ba1	Ba2	Cs'	64.89(3)
Ba1	Ba2	Ba1	151.13(4)	Cs	Ba2	Cs'	90.59(7)
Cl7	Ba2	Cs	100.36(18)				

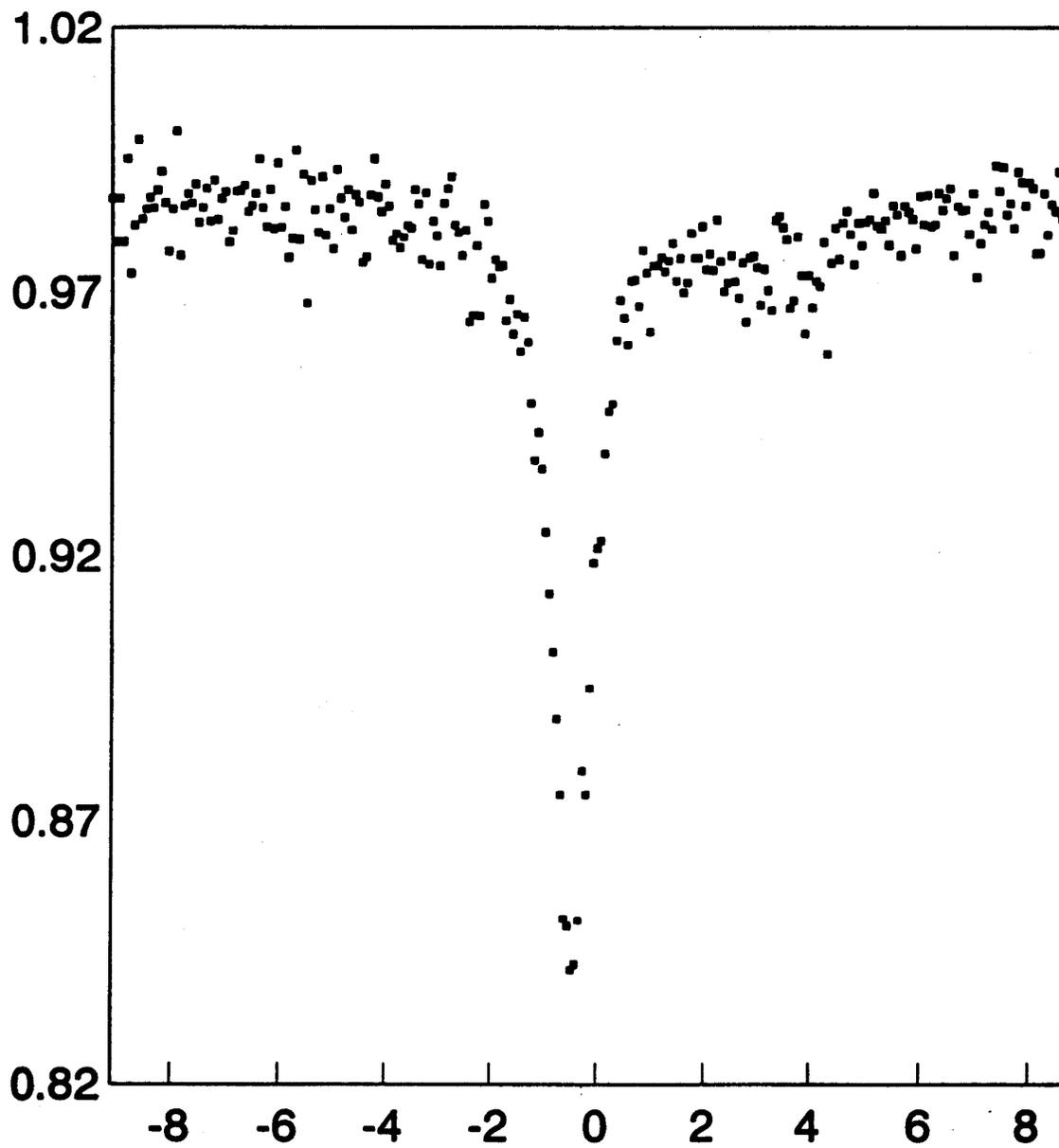
Atome1	Atome2	Atome3	Angles des liaisons
Cl7	Ba1	Cl7'	168.0(3)
Cl7	Ba1	Cl1	84.01(16)
Cl7'	Ba1	Cl1	84.01(16)
Cl7	Ba1	Cl6	88.2(3)
Cl7	Ba1	Cl6'	97.2(4)
Cl1	Ba1	Cl6	116.39(16)
Cl6	Ba1	Cl6'	127.2(3)
Ba2	Ba1	Ba2'	151.13(4)
Ba2	Ba1	Cs	64.90(3)
Ba2	Ba1	Cs'	140.80(3)
Cs	Ba1	Cs'	90.57(7)

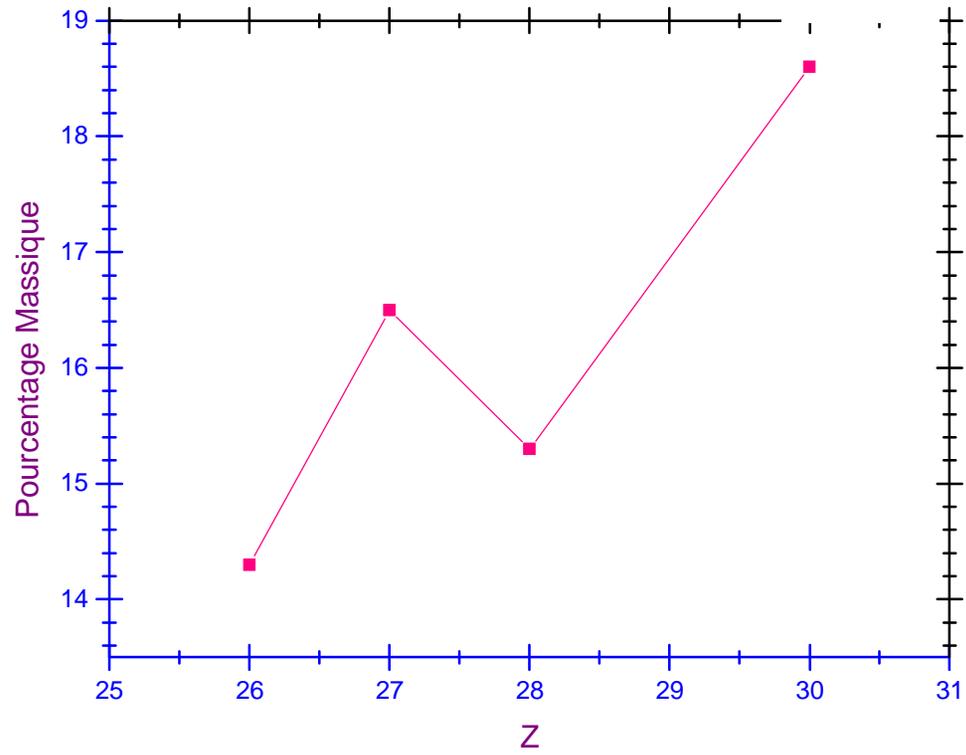
Atome1	Atome2	Atome3	Angles de liaisons
Cs	O23	Cs'	109.5(6)

Atome1	Atome2	Atome3	Angles de liaisons	Atome1	Atome2	Atome3	Angles de liaisons
O23	Cs	Cl6	70.6(8)	Cl6	Cs	Cl2	73.7(3)
O23	Cs	Cl7	77.2(8)	Cl7	Cs	Cl2'	133.8(3)
Cl6	Cs	Cl7	147.19(10)	Cl3	Cs	Cl2'	61.7(2)
O23	Cs	Cl3	79.2(3)	Cl4	Cs	Cl2'	99.2(2)
Cl6	Cs	Cl3	88.3(4)	Cl2	Cs	Cl2'	69.8(3)
Cl7	Cs	Cl3	91.6(4)	Cl4	Cs	Cl2'	60.81(7)
O23	Cs	Cl4	133.9(6)	O23	Cs	Cl1	84.3(3)
Cl6	Cs	Cl4	131.2(2)	Cl6	Cs	Cl1	86.9(4)
Cl7	Cs	Cl4	69.8(2)	Cl7	Cs	Cl1	84.0(4)
Cl3	Cs	Cl4	131.6(3)	Cl3	Cs	Cl1	163.50(7)
O23	Cs	Cl2	128.9(6)	Cl4	Cs	Cl1	61.5(2)
Cl6	Cs	Cl2	70.7(2)	Cl2	Cs	Cl1	61.6(2)
Cl7	Cs	Cl2	129.7(2)	Cl4	Cs	Cl1	129.9(3)
Cl3	Cs	Cl2	130.9(3)	Cl2	Cs	Cl1	131.3(3)
Cl4	Cs	Cl2	61.88(7)	O23	Cs	Cs'	176.2(6)
O23	Cs	Cl4	130.8(6)	Cl6	Cs	Cs'	106.61(19)
Cl6	Cs	Cl4'	133.6(3)	Cl7	Cs	Cs'	105.85(18)
Cl7	Cs	Cl4'	73.7(3)	Cl3	Cs	Cs'	98.34(7)
Cl3	Cs	Cl4'	63.1(2)	Cl4	Cs	Cs'	49.86(15)
Cl4	Cs	Cl4'	68.8(3)	Cl2	Cs	Cs'	50.83(16)
Cl2	Cs	Cl4'	100.1(2)	Cl4	Cs	Cs'	49.28(16)
O23	Cs	Cl2	127.0(6)	Cl2	Cs	Cs'	49.30(14)
Sn3	Cs	Cs'	58.27(2)				

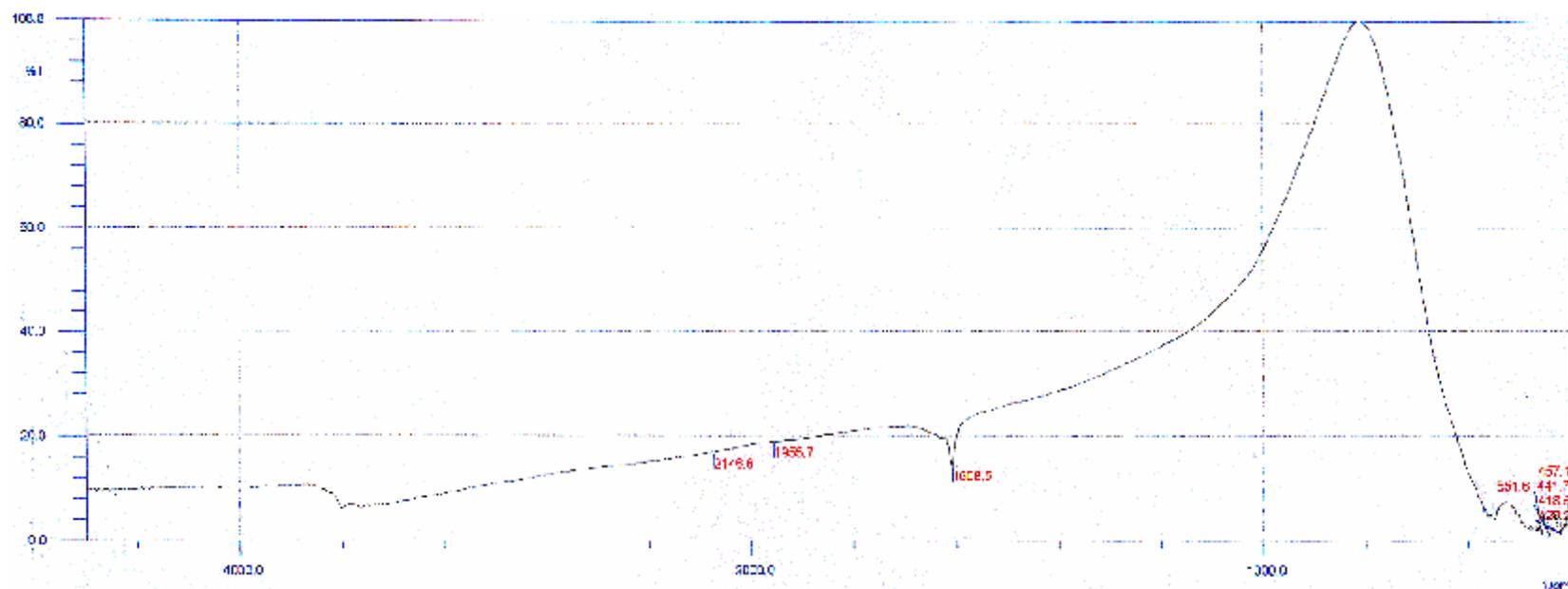


SnF_2

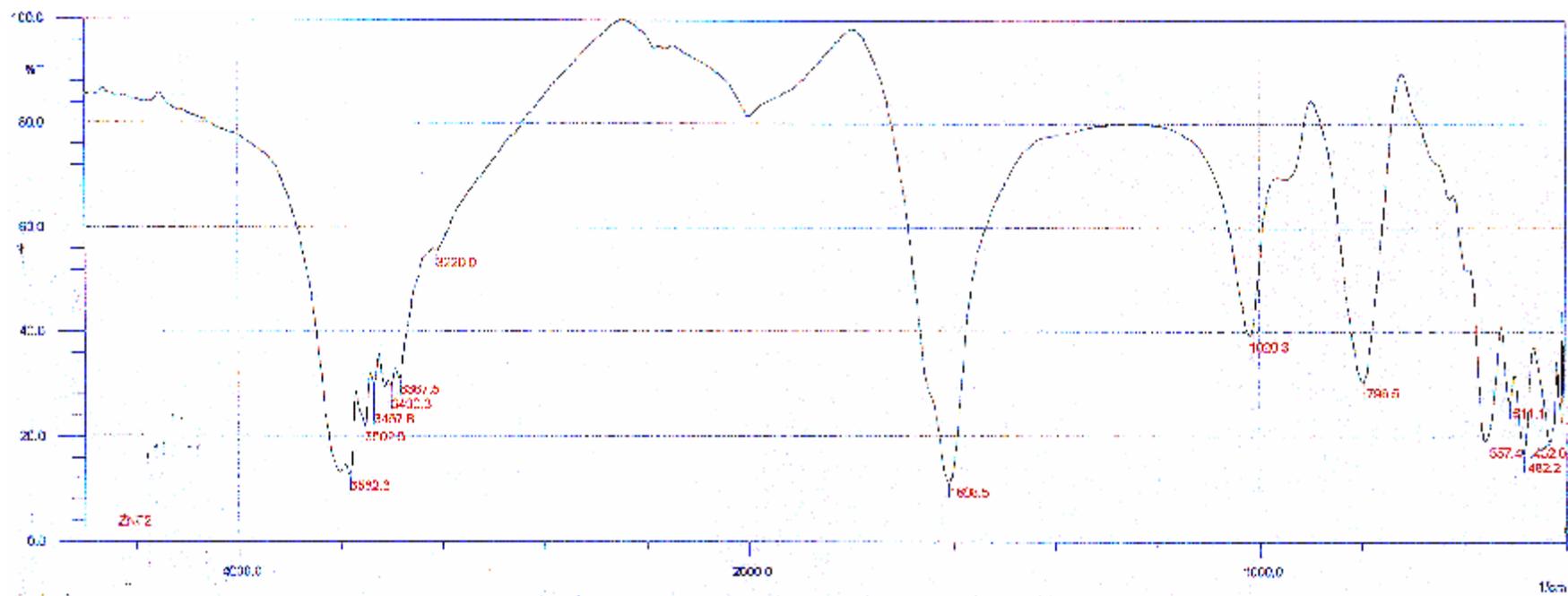


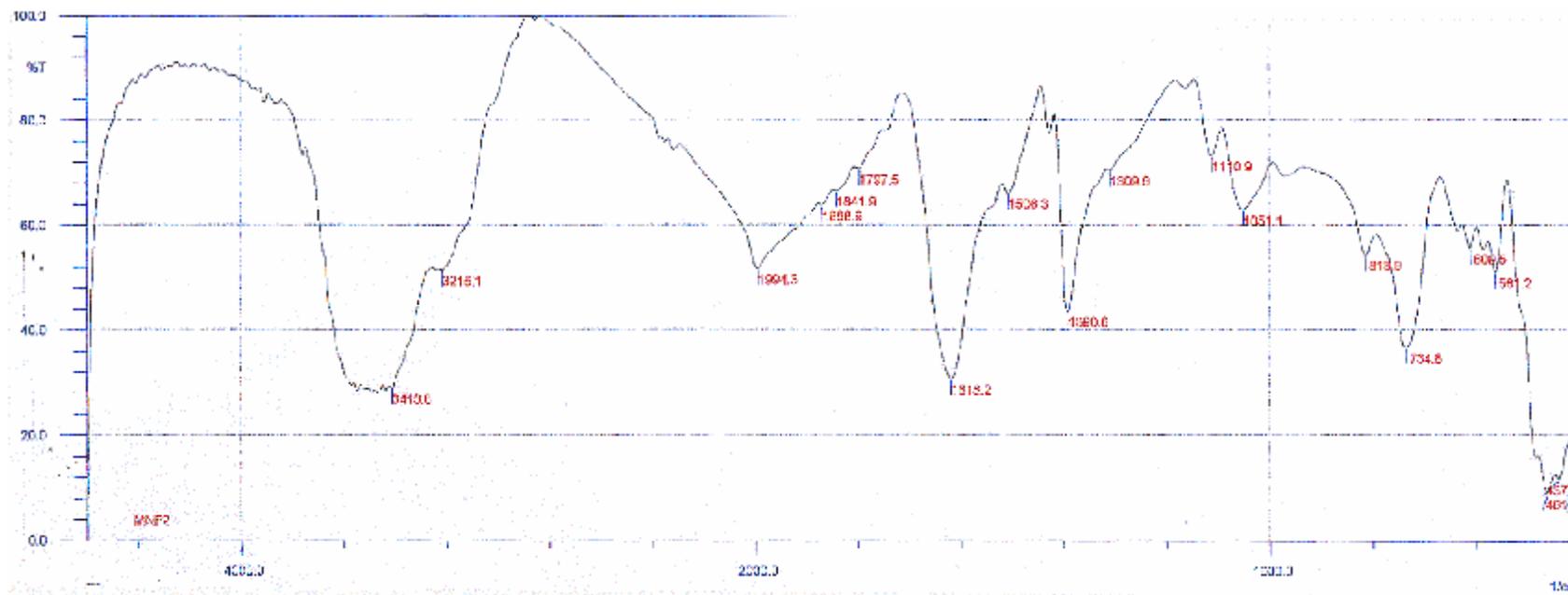


Variation du pourcentage massique
en fonction du nombre atomique Z

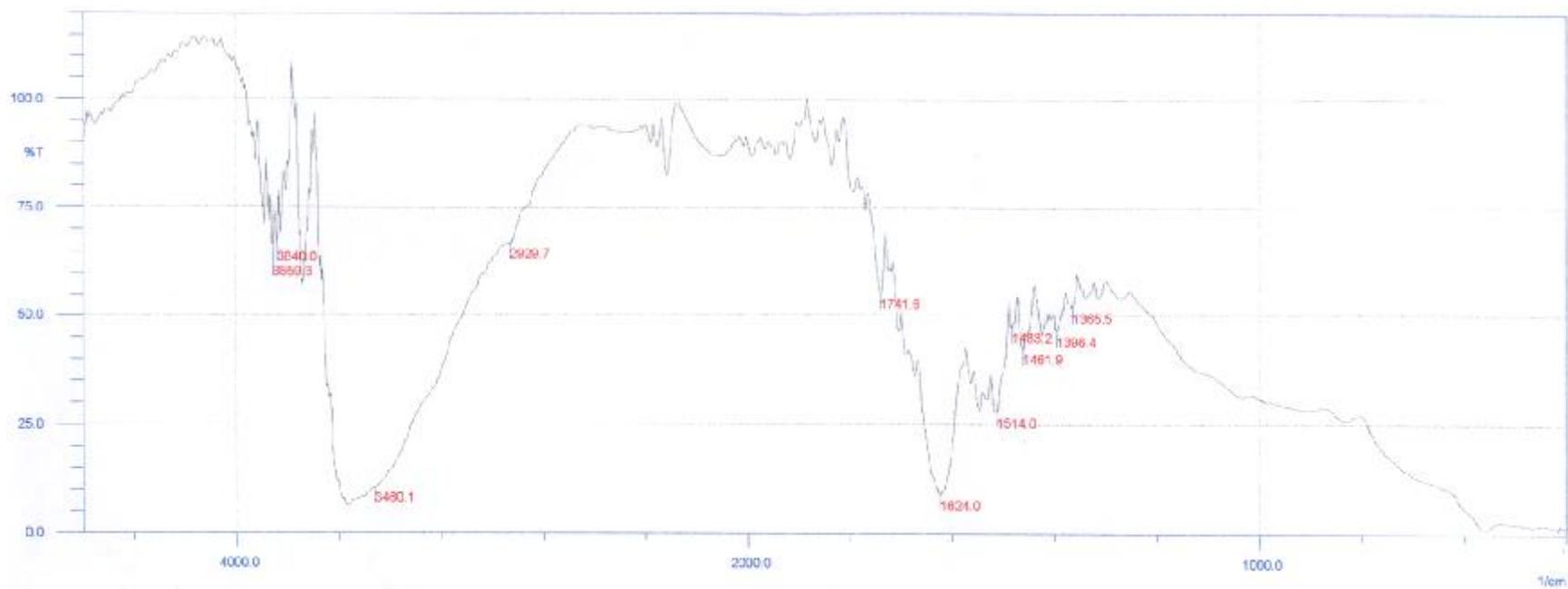


SnF₂

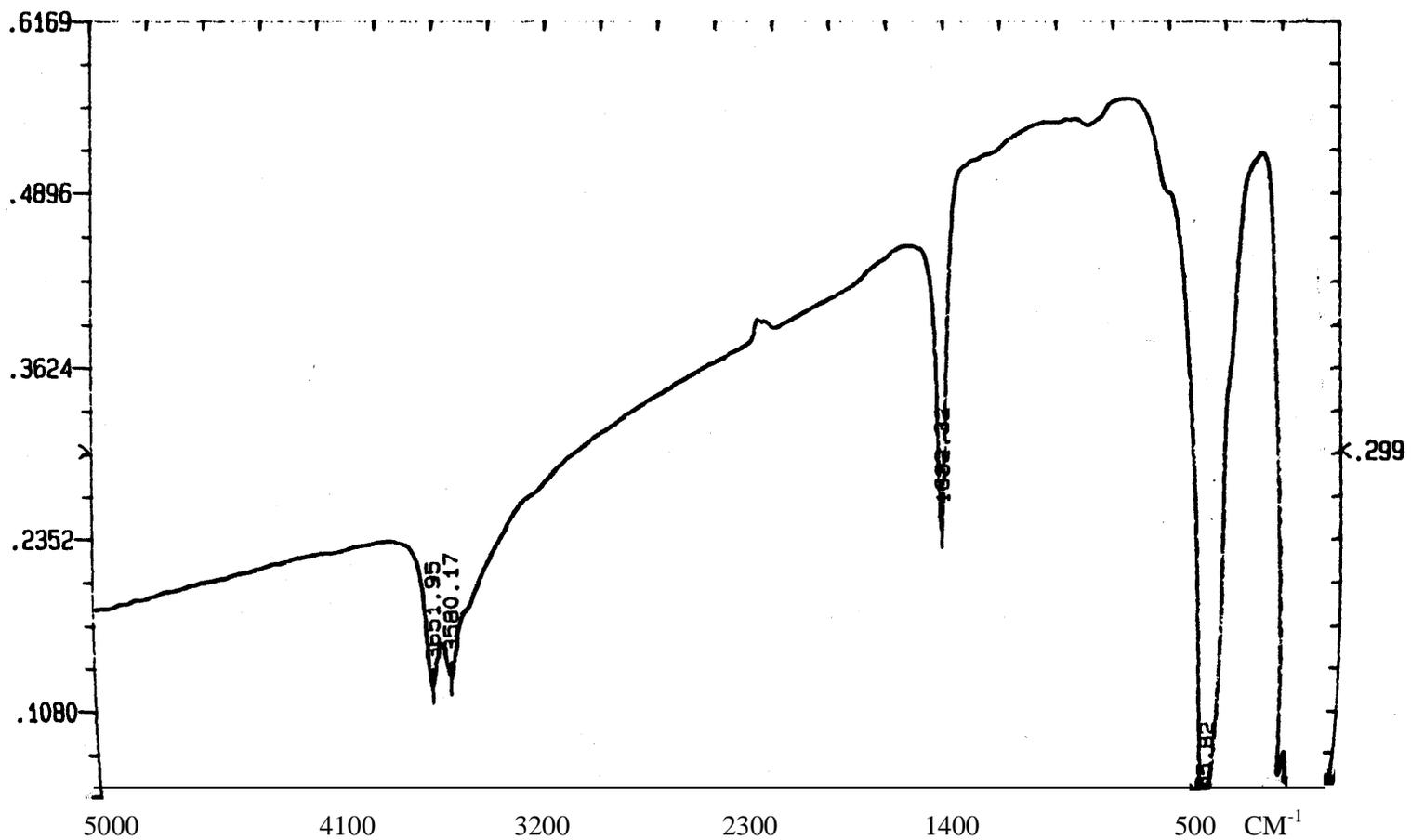


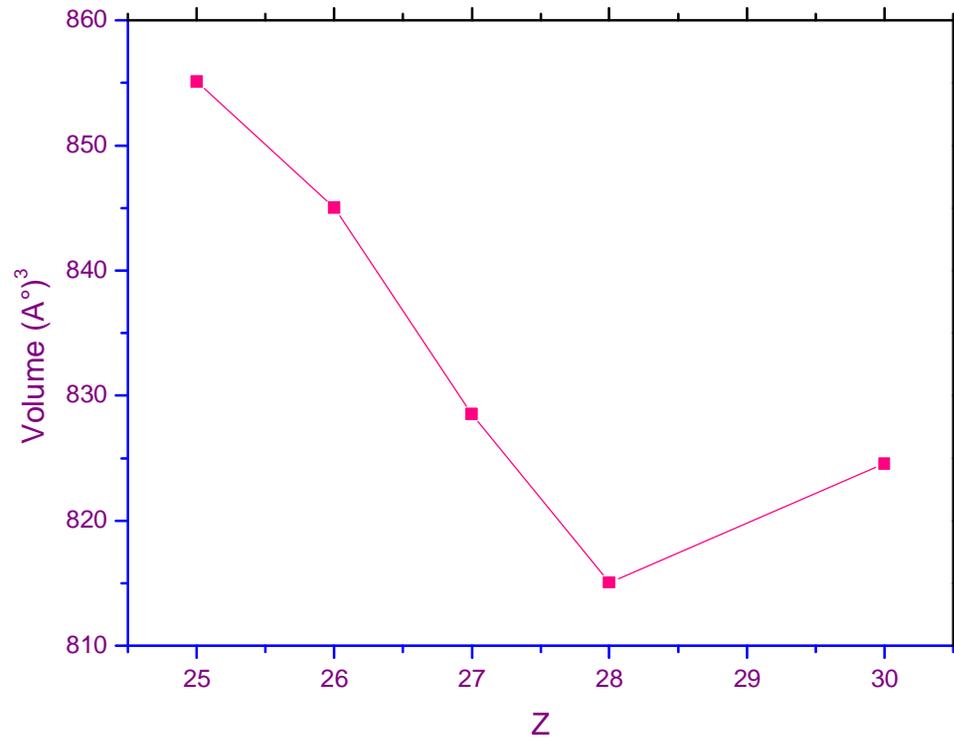


MnF₂

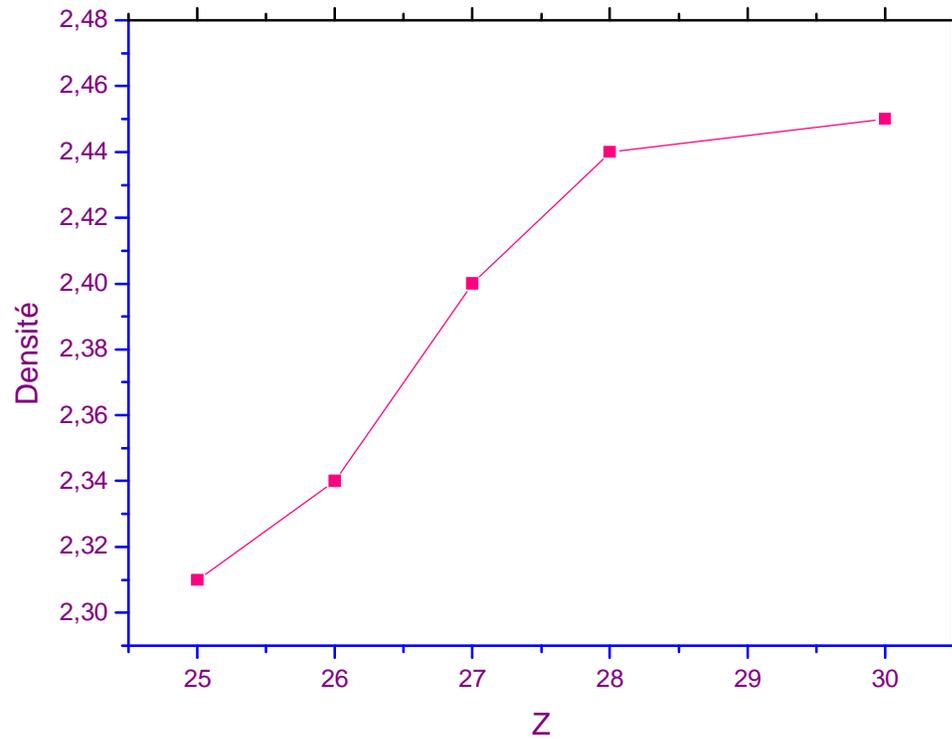


MnSnF₆·6H₂O

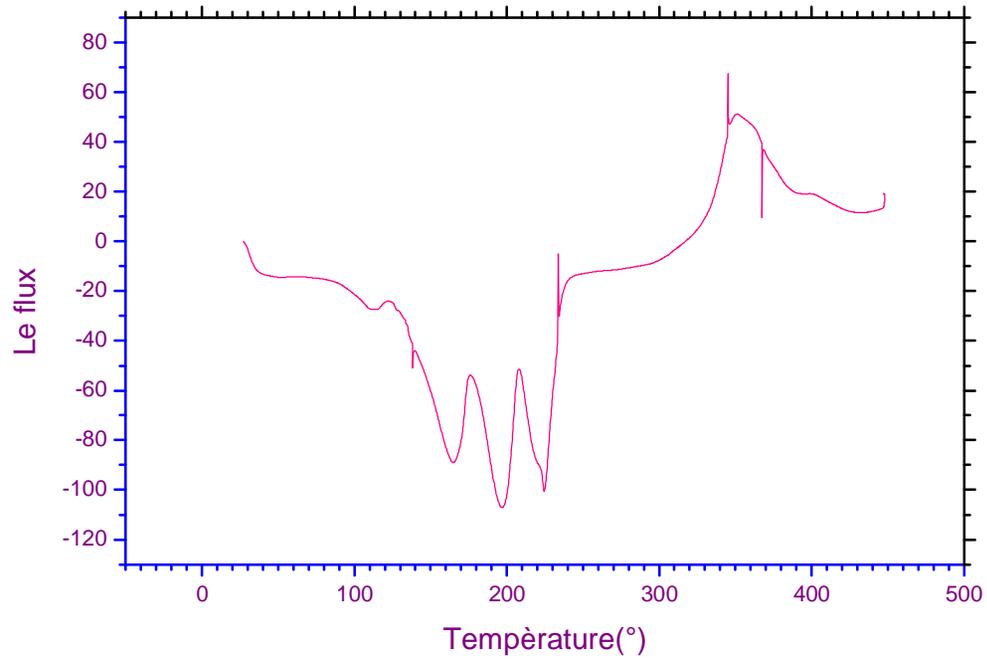




Variation du volume en
fonction du nombre atomique
Z



Variation de la densité en
fonction du nombre atomique Z



La courbe de la DSC

RESUME

Ce travail, organisé en quatre chapitres, un préambule des études structurales et des analyses par RFX, ont pour objet, la recherche de nouvelles structures minérales à base d'étain II et d'étain VI et leur analyses qualitatives et quantitatives.

- En préambule, on a rappelé la notion de la spectroscopie fluorescence X que nous avons utilisée pour l'analyse qualitative et semi-quantitative.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons rappelé les diverses propriétés des composés minéraux à base d'étainIV. La synthèse et la description structurale du composé $\text{MgSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont passées en revue, accompagné par une étude comparative avec les anciennes variétés cristalline.
- Le troisième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale de composés de type $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{M} = (\text{Zn}, \text{Mn})$, suivit d'une étude comparative avec les composés du même type avec $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$.
- Le quatrième chapitre relate l'étude structurale d'un nouveau composé à base d'étainII, de baryum et de césium. Notons que c'est le premier composé trinuéculaire qui contient l'étain et le baryum à la fois.
- Le dernier chapitre présente quelques résultats d'analyse par RFX.

En résumé, il semble permis de dire, que le concept de la chimie étant fort dans le domaine de la détermination structurale des substances minérales. Une étude des propriétés physiques est nécessaire pour remonter à l'importance de ces composés, surtout en ce qui concerne la conductivité électrique.

ABSTRACT

This work, organized in four chapters, a preamble to the structural studies and analyses by RFX, have as an aim, the search of new mineral structures based on tin II and for tin VI and their qualitative analyses and quantitative.

- In preamble, one recalled the notion of the spectroscopy x-ray fluorescence which we used for the qualitative and semi-quantitative analysis.
- In the second chapter, we recalled the various properties of the mineral compounds based on tin VI. The synthesis and the structural description of made up $\text{MgSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reviewed, accompanied by a comparative study with the old varieties crystalline.
- The third chapter relates to the synthesis and the structural study of composed of type $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{M} = (\text{Zn}, \text{mn})$, followed of a comparative study with the compounds of the same type with $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$.
- The fourth chapter reports the structural study of a new compound based on étainII, barium and cesium. Let us note that it is the first made up trinuélaire which contains tin and barium at the same time.
- The final chapter present some results of analysis by RFX.

In short, it seems made it possible to say, that the concept of chemistry being strong in the field of the structural determination of the mineral substances. A study of the physical properties is necessary to go up with the importance of these compounds, especially with regard to electric conductivity.

الملخص

تنقسم هذه الأطروحة إلى أربعة أجزاء:

دراسة نظرية، دراسة بنيوية و تحاليل بواسطة مطيافية انتشار الأشعة السينية ، وهذه المجموعة تهدف إلى البحث عن بنيات جديدة على أساس القصدير(II و IV) بالإضافة إلى تحاليل كمية و كيفية لبلوراتن

● في الجزء الاول وكدراسة نظرية، نذكر النقاط الأساسية لمطيافية انتشار الأشعة السينية والتي استعملناها للتحليل الكيفي ونصف الكمي.

- في الجزء الثاني قمنا بتذكير الخصائص المختلفة للمركبات المعدنية المركبة على أساس القصدير(VI). حيث تم التحضير و الوصف البنيوي للمركب $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$ مرفقا بمقارنة مع التركيبات البلورية السابقة.

● أما الجزء الثالث فهو مخصص لتحضير ودراسة بنية المركبات $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ حيث (M= Zn,Mn) مرفوقا بمقارنة مع المركبات من نفس النوع ذات الصيغة $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ (M= Fe, Co, Ni)

● الجزء الرابع: يتعلق بدراسة مركب جديد على أساس القصديرVI، الباريوم و السيزيوم. مع العلم أنها أول بنية ثلاثية النواة تحتوي على الباريوم و القصدير معا.

● الجزء الأخير يقدم بعض النتائج التحليلية بواسطة مطيافية انتشار الأشعة السينية. كملخص، يبدو أنه من الصالح بالذكر، أن النظرية الكيميائية قوية في مجال الدراسة البنيوية للمركبات المعدنية، ودراسة الخصائص الفيزيائية لازمة لإبراز أهمية هذه المركبات خاصة من حيث الناقلية الكهربائية.