

- [37] H. J. DAUBEN, priv. Mitteilung.
 [38] D. H. WILLIAMS & N. S. BHACCA, *Tetrahedron* 21, 2021 (1965); J. H. BOWIE, D. W. CAMERON, P. E. SCHÜTZ & D. H. WILLIAMS, *ibid.* 22, 1771 (1966).
 [39] G. CULBERTSON & R. PETTIT, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 741 (1963).
 [40] N. C. DENO in «Progress in Physical Organic Chemistry», Band 2, Intersc. Publ. 1964.
 [41] G. S. REDDY, J. H. GOLDSTEIN & L. MANDELL, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1300 (1961).
 [42] A. D. CROSS & I. T. HARRISON, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3223 (1963).
 [43] A. LÜTTRINGHAUS, E. FUTTERER & H. PRINZBACH, *Tetrahedron Letters* 1963, 1209; A. LÜTTRINGHAUS, H. BERGER & H. PRINZBACH, *ibid.* 1965, 2121; H. PRINZBACH & E. FUTTERER, «The 1,2- and 1,3-Dithiolium Ion», in «Advances in Heterocyclic Chemistry» (A. R. KARITZKY ed.), Vol. 7, Academic Press, New York 1967.

113. Fonte zonale et analyse de pureté dans les iodures alcalins¹⁾

par Daniel Ecklin

(19 X 66)

1. Introduction. – Les méthodes qui permettent l'obtention d'un cristal *pur et parfait* revêtent une très grande importance pour l'étude de l'état solide. Dans les halogénures alcalins en particulier, l'étude de la conductivité et des propriétés optiques en relation avec la nature et la concentration en différentes impuretés exige des substances purifiées à l'extrême.

Le but du présent travail était de produire des cristaux d'*iodures alcalins* les plus purs possibles et d'analyser les impuretés résiduelles afin de mettre en relief l'importance spécifique de chaque impureté dans les phénomènes de conductibilité ionique et de luminescence.

Une méthode de purification des solides fusibles sans décomposition est la *fonte zonale*. Différents essais avaient été tentés sur le chlorure et le bromure de potassium, mais on n'avait pas encore abouti à une méthode sûre et applicable à tous les iodures alcalins. C'est que la grande agressivité chimique de ces sels fondus exige des conditions particulières de travail, que nous allons préciser.

2. Technique de purification des iodures alcalins. – Si l'on fond à l'air un halogénure alcalin dans un récipient en quartz fondu, ce dernier est fortement attaqué par la matière fondue. Quand le sel se solidifie, il colle inébranlablement à la paroi du contenant. Lors du refroidissement, et le récipient et le cristal se brisent.

WARTENBERG [1] explique le collage par l'échange d'oxygène – contenu à l'état de traces dans l'halogénure alcalin – entre la matière fondue et la paroi. On supprime ce phénomène par un traitement à l'halogène qui, dans le cas du CsI p. ex., élimine l'oxygène selon l'équation



En outre, il suffit de traces d'eau dans l'air pour introduire dans le sel de l'oxygène par hydrolyse selon l'équation

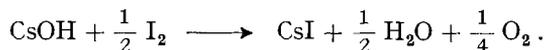


¹⁾ Extraits condensés d'une thèse de doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel.

Ici également, la présence d'iode contrebalance cette réaction par formation de HI selon :



mais probablement aussi par action directe :



Au contact d'oxydes et d'hydroxydes alcalins, le quartz fondu se dévitrifie rapidement. La cristobalite ainsi formée se brise dès qu'elle est refroidie au-dessous de 275°C, par suite d'un saut dans la courbe de dilatation. Il est encore possible d'utiliser les objets en quartz ainsi dévitrifiés, à condition de ne jamais redescendre au-dessous de 275°.

Dès lors la fonte zonale d'un iodure alcalin devra être exécutée en l'absence rigoureuse d'air, d'eau et de poussières (qui contiennent du calcaire particulièrement indésirable) et en présence d'un peu d'iode.

Nous avons choisi d'opérer dans une nacelle en verre de silice (v. fig. 1) scellée sous vide. Dans un vide très poussé ($p < 10^{-3}$ Torr) la matière sublime au lieu de fondre (état proche du point triple) et il n'y a pas de zone fondue. Il faut alors créer une contre-pression à la pression de vapeur propre du sel en traitement, ce que nous avons réalisé précisément par l'introduction d'un peu d'iode.

Pendant toute la durée de l'expérience, le corps de la nacelle est maintenu à une température légèrement supérieure à 300°, sauf dans la région de la zone fondue où elle atteint 650–750° selon les sels en traitement.

De la nacelle part un tube qui aboutit à une région maintenue à la température ambiante; c'est là que se condense l'iode en excès. La pression de la vapeur d'iode dans un tel système est celle de l'iode à la température la plus basse. Dans notre cas la pression de la vapeur d'iode égale à peu près la pression de vapeur de l'halogénure fondu. Les pressions de vapeur des trois iodures envisagés et de l'iode atteignent 1 Torr: à 747° pour KI (F. 723°); à 749° pour RbI (F. 642°); à 737° pour CsI (F. 621°); à 39,45° pour I₂.

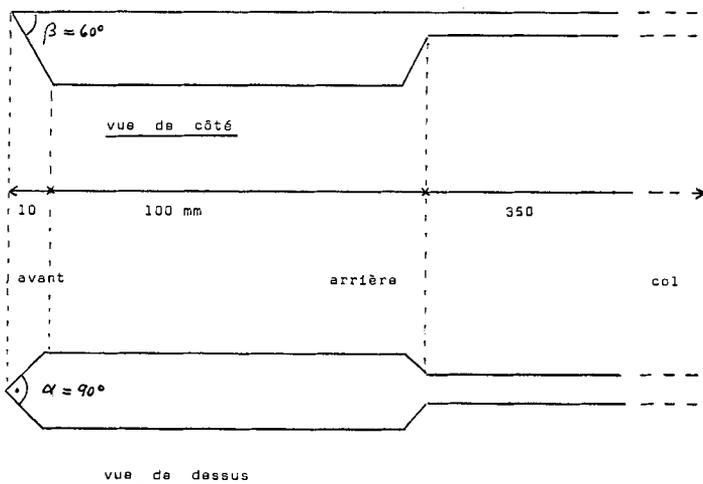


Fig. 1. Nacelle

La vapeur d'iode présente durant la fonte, joue également le rôle d'entraîneur («sink»). Les ions alcalino-terreux Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} , si difficiles à extraire des halogénures alcalins, sont en effet plus facilement éliminés à l'état d'iodure (fusible et assez volatil) qu'à l'état de carbonate ou d'oxyde par exemple.

La nacelle (fig. 1) présente à l'avant la forme d'un bec afin d'assurer une formation progressive de la première zone. Sans cette précaution, la grande différence entre les volumes du sel à l'état liquide et à l'état solide fait éclater la nacelle. Largeur de la zone fondue: env. 10 mm.

La présence à l'avant, d'un dièdre à 90° favorise la cristallisation, au début de la première zone, d'un germe d'orientation définie.

Mode opératoire. Après introduction de sel spectroscopiquement pur, additionné d'un peu d'iode de même pureté, on évacue l'ensemble par la pompe à diffusion d'huile. On chauffe petit à petit la nacelle, à la flamme, jusqu'à fusion complète de l'halogénure, afin d'éliminer jusqu'au bout les traces d'air et d'eau dans la masse fondue. On laisse ensuite la masse se solidifier à nouveau. Cette opération est répétée trois fois. Ensuite on introduit une dernière fois, par sublimation sous vide, quelques parcelles d'iode dans le col de la nacelle, scelle le col au chalumeau, place la nacelle dans l'appareil de la fig. 2/2 et procède aux passages de la zone fondue.

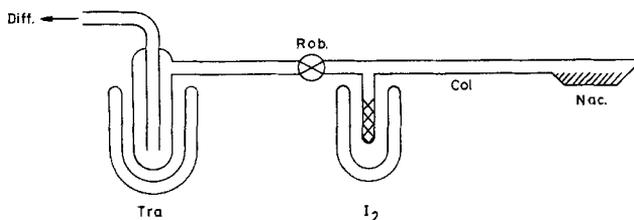


Fig. 2/1. Montage pour sceller les nacelles sous vide partiel

Diff vers la pompe à diffusion d'huile
Tra trappe à azote liquide
Rob robinet

I_2 cristaux d'iode réfrigérés dans un Dewar
Nac nacelle en verre de silice ultra-pur

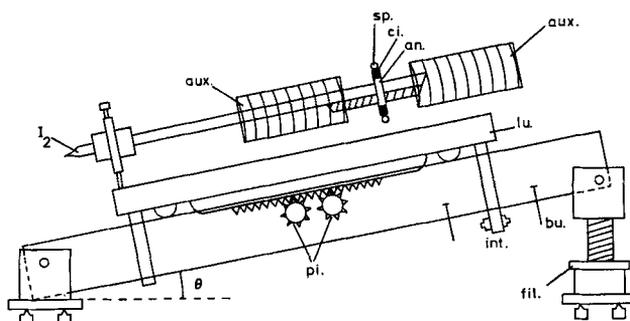


Fig. 2/2. Appareil de fonte zonale

I_2 fragments d'iode resublimé
aux. fours auxiliaires
sp. spire d'induction
ci. ciment
an. anneau chauffant en silibore
lu. luge mobile sur roulement à bille
 θ angle d'inclinaison 12° pour CsI
et RbI; 10° pour KI
Vitesse de translation 16,8 mm/h

pi. pignons d'entraînement actionnés alternativement par un seul moteur au moyen de deux embrayages magnétiques
int. interrupteur double pour commande des embrayages magnétiques
bu. butée qui bascule l'interrupteur en fin de course
fil. anneau fileté pour ajuster l'inclinaison θ
Vitesse de retour (descente) $\sim 10,0$ mm/s

Après vingt passages la nacelle est portée immédiatement dans un four à programme, chauffé préalablement à 500 °C. On laisse redescendre la température jusqu'à 20° en une quinzaine d'heures. Cette lenteur du refroidissement est importante pour diminuer autant que possible les tensions à l'intérieur du cristal.

La nacelle est brisée, le lingot traité est scié au fil mouillé puis poli sur une polisseuse, d'abord à l'alcool éthylique puis à l'alcool isopropylique. Un piston en teflon et un petit étai en teflon permettent d'obtenir un parallélépipède rectangle bien régulier.

Pour définir la provenance des cristaux, on divise le lingot en cinq tronçons qui sont appelés, dans l'ordre de pureté décroissante: tête, milieu 1, milieu 2, queue et talon.

Dans l'appareil de fonte zonale (fig. 2/2) la nacelle est inclinée d'un certain angle θ pour compenser l'augmentation de volume des sels fondus. Si on laisse le lingot horizontal durant la fonte zonale, on constate en effet un déplacement de matière vers la pointe de la nacelle. Ce mouvement s'explique par la contraction de matière dans la face arrière de la zone lors de la cristallisation et par l'apport de liquide qui en résulte. En inclinant la nacelle, la pesanteur empêche cet apport de liquide. Plus le rapport ρ_S/ρ_L des densités respectives du solide et du liquide est grand, plus θ doit être grand. En déterminant – expérimentalement – l'angle θ optimum et en connaissant la densité ρ_S du solide, on peut calculer la densité ρ_L du liquide juste au-dessus du point de fusion. PFANN [2] donne la relation suivante pour un lingot de section carrée, en négligeant les effets de tension superficielle:

$$\frac{\rho_S}{\rho_L} = 1 + \frac{l}{2 h_0} \operatorname{tg} \theta,$$

où l = longueur de la zone et h_0 = hauteur du lingot solide.

Si la section du lingot est semi-circulaire la relation devient:

$$\frac{\rho_S}{\rho_L} = 1 + \frac{2}{\pi} \frac{l}{h_0} \operatorname{tg} \theta.$$

On voit dans le tableau 1 ci-dessous que les densités des sels fondus calculées ainsi juste au-dessus du point de fusion correspondent assez bien avec les rares observations publiées, si l'on tient compte des températures des mesures.

Tableau 1. Densités de sels fondus, au F., calculées et comparées aux données publiées

Matière	KI $\theta = 10^\circ$	RbI et CsI $\theta = 12^\circ$		F. °C
	ρ_S g cm ⁻³	ρ_L calculée au F. g cm ⁻³	ρ_L Litt. g cm ⁻³	
KI	3,13	2,80 ± 0,09	—	723
RbI	3,55	3,14 ± 0,11	2,873 à 825°/40°	642
CsI	4,510 à 25°/4°	4,00 ± 0,14	3,114 à 690°/40°	621

Grâce à la technique du *nivellement par zone* on peut, en introduisant à la pointe des nacelles une impureté spécifique (CaI₂ par exemple), préparer des *cristaux dotés en divers ions bivalents*. Un passage ou deux suffisent pour répartir l'impureté choisie dans le lingot. A l'aide de ce procédé, nous avons doté un lingot de KI de Mn²⁺ (4 passages) ainsi que différents lingots de CsI, de Tl⁺, de Mg²⁺, de Ca²⁺, de Sr²⁺, d'Eu²⁺ ou de Mn²⁺.

Le nivellement par zone fournit des lingots dont certains segments sont homogènes en impuretés, ce que les méthodes de diffusion ne permettent pas d'obtenir. Les lingots ne sont pas aussi monocristallins que ceux que fournit la méthode classique de KYROPOULOS. L'enceinte fermée en quartz fondu les protège cependant mieux contre les contaminations.

3. Méthodes d'analyse des traces d'ions résiduels. – Vu le degré de pureté des cristaux purifiés par fonte zonale, l'analyse doit porter sur des traces de substances étrangères. On pourrait, à première vue, soupçonner la présence de tous les ions du système périodique. Cependant les éléments alcalino-terreux étant chimiquement les plus voisins des alcalins, ils sont aussi les plus difficiles à éliminer (voir aussi DREYFUS [3] et GRÜNDIG [4]).

D'autre part, les éléments les plus fréquents dans la croûte superficielle terrestre sont, après l'oxygène, le silicium, l'aluminium et le fer, les éléments *Ca*, *Na*, *K*, *Mg*. Notre effort d'analyse s'est donc porté plus spécialement sur les éléments alcalino-terreux. Par ailleurs leur bivalence exclusive conduit à une interprétation, par un modèle simple d'association, de phénomènes de l'état cristallin tels que: conductibilité, propriétés optiques, luminescence et nature des centres colorés.

Nous avons laissé de côté les méthodes chimiques habituelles telles que la complexométrie ou la colorimétrie. Elles exigent des réactifs d'une pureté supérieure à celle de la matière à analyser, ce qui est extrêmement difficile à réaliser dans notre cas. Dans le domaine particulier des alcalino-terreux on manque d'ailleurs d'un réactif assez sélectif.

a) Nous avons essayé la *spectrophotométrie d'arc* dans le domaine 2400 Å à 3300 Å selon la méthode des raies ultimes. (On préfère les raies ultra-violettes aux visibles parce que la grande dispersion des spectrographes à prisme dans ce domaine augmente considérablement la précision et la sûreté de détection d'un élément.) Malheureusement les ions alcalino-terreux n'ont pas de raies très sensibles dans ce domaine (sauf *Mg* à 2852 Å). En outre la méthode est essentiellement *qualitative*. On ne connaît rien de l'influence de la matrice (iode, métal alcalin) sur l'intensité de la raie observée. Enfin les meilleures électrodes de graphite obtenues dans le commerce fournissent des spectrophotographies qui présentent souvent de très faibles raies de *Fe*, *Cu*, *Si* et *Mg*. On n'arrive plus alors à distinguer les impuretés des électrodes de celles du cristal purifié. Toutefois la méthode a permis de mettre en évidence, pour le *KI*, le déplacement, avec la zone, des éléments *Fe*, *Cu*, *Zn*, *Ag* et *Si*.

b) L'analyse par *activation aux neutrons*, basée sur la spectrométrie des radiations gamma, présente certaines difficultés: ^{133}Cs donne lieu, avec une grande section efficace, à la radioactivité de grande période du ^{134}Cs ($\tau_{1/2} = 2,3$ a), inutilisable; la séparation du Cs^+ par échangeur d'ions est très difficile. D'autre part l'analyse des radionuclides ^{139}Ba et ^{41}Ca n'est pas praticable avec la faible quantité de matière utilisable dans notre cas.

c) La méthode la plus sensible et la plus précise est la *dilution isotopique* suivie d'une *analyse au spectrographe de masse*.

Pratiquement on opère comme suit: 1. Une portion pesée d'échantillon à analyser est mise en solution dans un solvant approprié. 2. On ajoute à cette première solution une portion aliquote d'une solution étalon d'un isotope différent des isotopes de l'élément à analyser, présents dans l'échantillon. Cet isotope traceur («spike») joue le rôle d'un étalon interne. 3. Par une agitation

soigneuse et suffisamment longue on s'assure que l'équilibre du mélange est atteint. A partir de cette solution, l'élément à doser (mélange d'isotopes naturels et du traceur) est séparé chimiquement des autres éléments constitutifs du cristal. Cette séparation n'a besoin ni d'être quantitative ni d'aboutir à une forme chimiquement pure. 5. On détermine au spectrographe de masse le rapport des concentrations isotopiques de l'élément étudié. De ce rapport, on déduit la concentration initialement présente de cet élément.

Le plus souvent la solution à analyser et la solution traceuse forment toutes deux un mélange d'isotopes. Prenons l'exemple du *calcium*:

Ca naturel: ^{40}Ca : 97%; ^{42}Ca : 0,7% Ca traceur: ^{40}Ca : 5% p.ex.; ^{42}Ca : 94% p.ex.

On définit:

$$R_1 = \left[\frac{[^{40}\text{Ca}]}{[^{42}\text{Ca}]} \right]_{\text{naturel}} \quad \text{et} \quad R_2 = \left[\frac{[^{40}\text{Ca}]}{[^{42}\text{Ca}]} \right]_{\text{traceur}}$$

L'analyse au spectrographe de masse fournit:

$$R_3 = \left[\frac{[^{40}\text{Ca}]}{[^{42}\text{Ca}]} \right]_{\text{mélange}}$$

On connaît encore: M_2 = quantité de Ca ajoutée comme traceur. On cherche: M_1 = quantité de Ca initialement présente dans l'échantillon.

En résolvant pour M_1 on trouve:

$$M_1 = \frac{(R_1 + 1)(R_2 - R_3)}{(R_3 - R_1)(R_2 - 1)} M_2.$$

Il faut encore effectuer une correction pour tenir compte de la différence des poids atomiques des isotopes.

La limite de détection de l'instrument atteint 10^{-12} g pour la plupart des éléments et même 10^{-14} g pour certains métaux alcalins. Mais les problèmes de pollution deviennent alors inextricables!

Une analyse en Ca^{++} et en Sr^{++} selon cette méthode a été faite pour quatre échantillons, provenant de lingots de KI et CsI purifiés par 20 passages de fonte zonale²⁾. Il en résulte que, pour le KI, la teneur en Ca^{++} a passé de 10 ppm à 2,3 ppm et celle de Sr^{++} de 0,52 à 0,005 ppm. Pour le CsI, la teneur en Sr^{++} a passé de max. 5 ppm à 0,03 ppm. L'analyse s'est révélée longue et fastidieuse. Il a fallu presque un mois de travail pour les mises au point. La technique de séparation au moyen d'une colonne échangeuse d'ions Dowex 50 W exige une discipline de propreté extraordinaire. Les poussières en suspension dans l'air amènent toujours du calcaire indésirable. Les résines désorbent malgré tout toujours un peu de Ca^{++} , malgré de nombreux lavages à l'eau ultra-pure.

d) Nous nous sommes tourné finalement vers une méthode en plein développement, la *spectrophotométrie d'absorption atomique dans une flamme*. Cette technique se fonde sur quelques principes essentiels que nous rappelons sommairement. (Pour plus de détails dans la théorie voir: MAVRODINEANU & BOITEUX [5], pages 513 et suivantes.)

Un faisceau lumineux homogène, de longueur d'onde donnée, traversant un nuage d'atomes (une flamme p. ex.) subit une absorption qui se traduit par une diminution de l'intensité observée. *Les atomes présentent un spectre d'absorption constitué par leurs raies caractéristiques.*

Lorsqu'on introduit, par pulvérisation, dans une flamme de température fixe, une solution d'un sel métallique donné, il s'établit un équilibre thermique entre le nombre N_0 d'atomes à l'état fondamental, responsables du phénomène d'absorption

²⁾ Cette analyse a été exécutée par le Dr HIRTH, attaché au laboratoire du professeur GEISS de Berne, que nous remercions sincèrement de leur appui.

atomique, et le nombre N_i de ceux parvenant à un état d'excitation déterminé. Leur rapport vaut:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp(-\Delta E/kT)$$

ΔE = différence des niveaux d'énergie respectifs, g_i et g_0 = poids statistiques des états impliqués.

Pour les températures des flammes ordinaires, le nombre d'atomes excités est, pour la plupart des éléments, négligeable, si bien que la mesure de l'absorption optique fournit une mesure de la concentration des atomes dans la flamme. Comme la largeur des raies d'absorption est trop étroite pour qu'on puisse en mesurer convenablement l'intensité pour un rayonnement incident continu, on est amené à utiliser des radiations ayant exactement la longueur d'onde de la raie d'absorption mesurée. (Tube à cathode creuse.)

On définit, pour un atome donné, placé dans des conditions précises, un *coefficient d'absorption atomique* K par la relation:

$$\log I_0/I = K \cdot b \cdot c.$$

- où I_0 intensité de la radiation monochromatique incidente, de même longueur d'onde que la raie d'absorption mesurée
 I intensité de cette même radiation après la flamme
 c concentration des atomes dans la flamme
 b épaisseur de la flamme

Pour nos mesures nous avons choisi un appareil du type JARRELL-ASH à réseau optique, avec monochromateur EBERT à 0,5 m de distance focale et une ouverture effective de $f/8,6$. La résolution atteint 16 Å/mm dans le premier ordre. Les fentes d'entrée et de sortie sont larges de 25 μm . Le réseau porte 1180 traits/mm. Les tubes à cathode creuse – un pour chaque élément – sont alimentés à volonté en courant continu ou en courant alternatif modulé à 50 Hz. S'ils sont alimentés en continu, un hâcheur mécanique module le courant lumineux qui sort du tube. Le rayon lumineux hâché traverse trois fois les trois brûleurs-nébuliseurs du type ВЕСКМАН à alimentation directe. Le brûleur direct, sans chambre à brouillard intermédiaire, est préférable pour l'analyse de traces d'éléments, car il est beaucoup plus facile à nettoyer et consomme beaucoup moins de solution à la minute.

La flamme est alimentée en hydrogène et air comprimé; on évite ainsi une trop grande production d'oxydes dans celle-ci. Des flammes alimentées par l'acétylène présentent un trop grand bruit de fond (communication du constructeur).

Le photomultiplicateur choisi est l'EMI 6256 S qui présente un excellent rapport signal-bruit (0,3 nA de courant d'obscurité à 1300 V). L'enregistreur est du type MOSELEY, dont la sensibilité extrême a été utilisée par déplacement du zéro au moyen d'une tension de compensation. Cet artifice permet d'agrandir dix fois le sommet des pics.

Dès les premières mesures, il s'est révélé un fait caractéristique: si l'anion iodure favorise un peu l'absorption atomique, *les ions alcalins la diminuent dans de fortes proportions.*

On constate en effet que certains solvants organiques exaltent l'absorption: en particulier les alcools propyliques et isobutyliques (voir ALLAN [6] et LOCKYER [7]). La raison exacte de cette exaltation est encore très controversée. Il ne s'agit en tout cas pas de l'effet de la chaleur de vaporisation (voir les auteurs ci-dessus et MAVRODINEANU [5]). Nous avons tenté d'utiliser le méthanol, sans succès: les iodures alcalins si typiquement hydrophiles, certains même hygroscopiques, ne se sont pas révélés assez solubles dans le méthanol. Ils sont naturellement encore moins solubles dans les alcools de plus longue chaîne. D'autre part, quand la solution est presque saturée, les nébuliseurs sont obstrués par la matière cristallisée.

Une *séparation* quantitative des métaux alcalins d'avec les alcalino-terreux présente de grandes difficultés. Avec un échangeur d'ions, les problèmes de désorption,

de pollution et de récupération sont considérables. Avec les *agents complexants*, il faudrait des réactifs de pureté supérieure à celle de nos cristaux et très sélectifs. On est donc amené à établir des *courbes d'étalonnage* en prenant comme référence la poudre de départ. Celle-ci est livrée avec une bande de garantie indiquant la concentration maximum des impuretés. A cette poudre, on ajoutera une quantité donnée d'impuretés connues. L'analyse consiste maintenant en une mesure relative à la poudre de départ. Les conditions seront celles qui existent lors de l'analyse des cristaux purifiés. Ceux-ci pèsent environ 300 mg. En les dissolvant dans 2 ml d'eau, on obtient une solution qui suffit pour une analyse qui dure 20 à 25 secondes.

Les *solutions étalons* ont été préparées de la manière suivante: nous prendrons l'exemple du Ca^{++} en présence de Cs^+ .

1. On prépare une solution en Cs^+ de même concentration que pour l'analyse d'un cristal purifié, soit 15 g de CsI dans 100 ml d'eau déminéralisée. Teneur de la solution en Cs^+ : 76700 ppm (solution A).

2. Dans 20 ml de A on dissout la quantité de CaI_2 qui fournit une concentration de 100 ppm de Ca^{2+} (solution B).

3. On mélange 5 ml de solution B avec 10 ml de solution A, ce qui donne une solution C.

4. On ajoute 5 ml de C à 10 ml de A, ce qui donne D.

5. Et ainsi de suite pour E, F, G, etc.

Tous les pipetages ont été pratiqués au moyen de pipettes en polyéthylène et dans des éprouvettes de même matière.

On obtient de la sorte une *série de solutions* dont la *concentration en Ca^{++} diminue* tandis que *celle du Cs^+ reste constante*. Dans les calculs on tiendra compte du Ca^{++} présent dans la poudre de CsI de départ, et dont la concentration est indiquée sur la bande de garantie. Toutes ces solutions ont été analysées au spectromètre d'absorption.

On a procédé de même avec MgI_2 , CaI_2 , SrI_2 et BaI_2 successivement en présence de KI , RbI et CsI , en outre avec MnI_2 en présence de CsI .

Le résultat est donné dans les fig. 3/1 à 3/5, où 1 ppm = 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ et 1 ppb = 1 ng/ml.

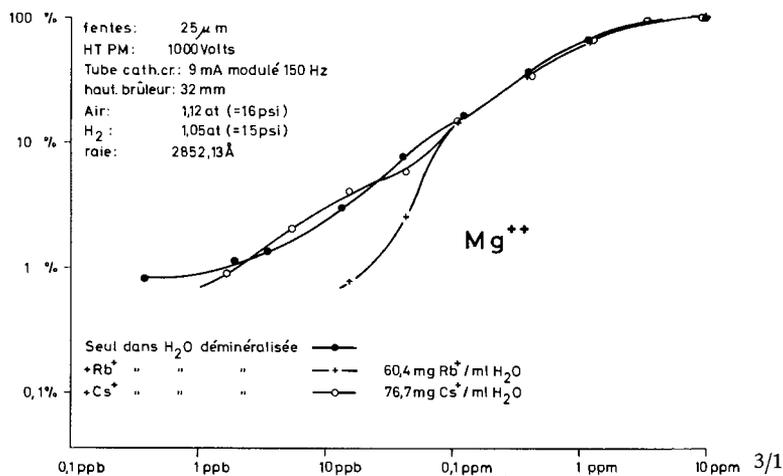
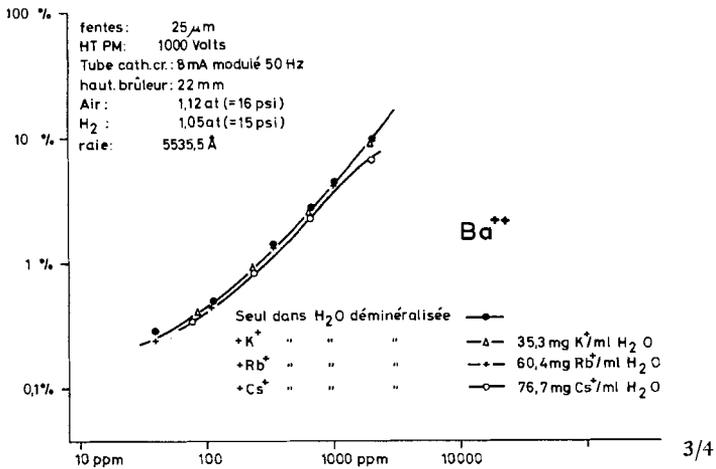
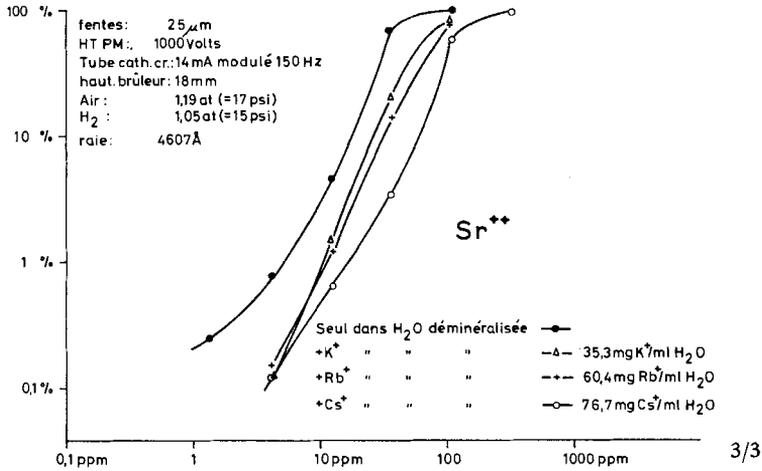
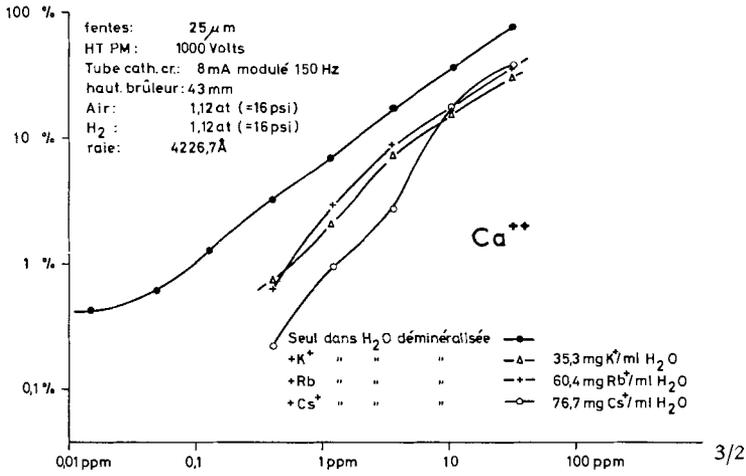
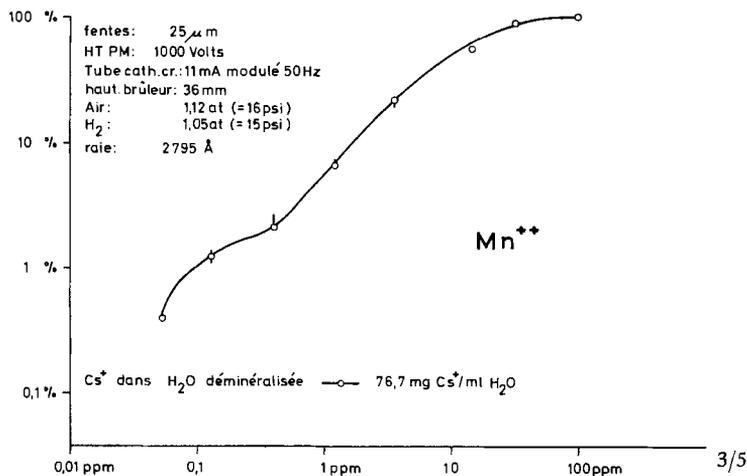


Fig. 3. Influence des ions alcalins sur la détection des ions alcalino-terreux et de manganèse (II) par spectrophotométrie d'absorption atomique

3/1: Mg^{++} ; 3/2: Ca^{++} ; 3/3: Sr^{++} ; 3/4: Ba^{++} ; 3/5: Mn^{++}





Ces courbes expriment une détection d'alcalino-terreux dans les iodures alcalins dans des limites d'erreur raisonnables, c'est-à-dire où le rapport signal-bruit de fond est nettement supérieur à deux. Ces graphiques permettent également de déterminer facilement la quantité d'alcalino-terreux ajoutée dans un cristal doté.

Les *cristaux purifiés* par vingt passages de fonte zonale ont été soumis à la spectrophotométrie. L'analyse des têtes et des queues des lingots n'a donné aucun signal visible. Dans ces conditions, on peut dire que la concentration en impuretés a été réduite par fonte zonale à des valeurs nettement inférieures aux limites de détection données dans le tableau 2.

Tableau 2. *Limite de détection de divers ions bivalents dans les cristaux d'iodures alcalins par spectrophotométrie d'absorption*

(Solution de 300 mg du cristal en question dans 2 ml d'eau)

Ion alcalin présent	(concentration ppm)	Mg ²⁺ ppm	Ca ²⁺ ppm	Sr ²⁺ ppm	Ba ²⁺ ppm	Mn ²⁺ ppm
K ⁺	(35300)		2,7	27	400	
Rb ⁺	(60400)	0,073	2,7	27	270	
Cs ⁺	(76700)	0,010	2,7	27	400	0,37

4. Contrôles de pureté. — L'utilisation de cristaux purifiés et dotés pour des études de phénomènes de physique du solide fournit une série importante de contrôles de la pureté obtenue. Nous avons utilisé dans ce but : a) la *conductibilité ionique*; b) la *luminescence*; c) la *résonance paramagnétique électronique*.

a) Le graphique du logarithme de la *conductivité ionique* σ en fonction de l'inverse de la température T (fig. 4/1 et 4/2) présente des segments linéaires ou quasi-linéaires (voir ECKLIN, NADLER & ROSSEL [8]). On observe quatre domaines: un domaine intrinsèque I, dominé par l'équilibre des paires de SCHOTTKY et la migration des ions par l'intermédiaire des lacunes (= migration des lacunes) (pour le cristal KI doté de Sr²⁺ la courbe a été légèrement déplacée vers la gauche, pour la commodité de lecture); un domaine extrinsèque II, dominé par la migration des lacunes exclu-

sivement; un domaine extrinsèque III, dominé par l'association ion bivalent – lacune cationique, et la migration des lacunes; enfin un domaine erratique IV où dominant les courants de surface, de polarisation etc. Dans un cristal purifié, les domaines II et III se déplacent vers des températures de plus en plus basses et sont successivement noyés dans le domaine IV.

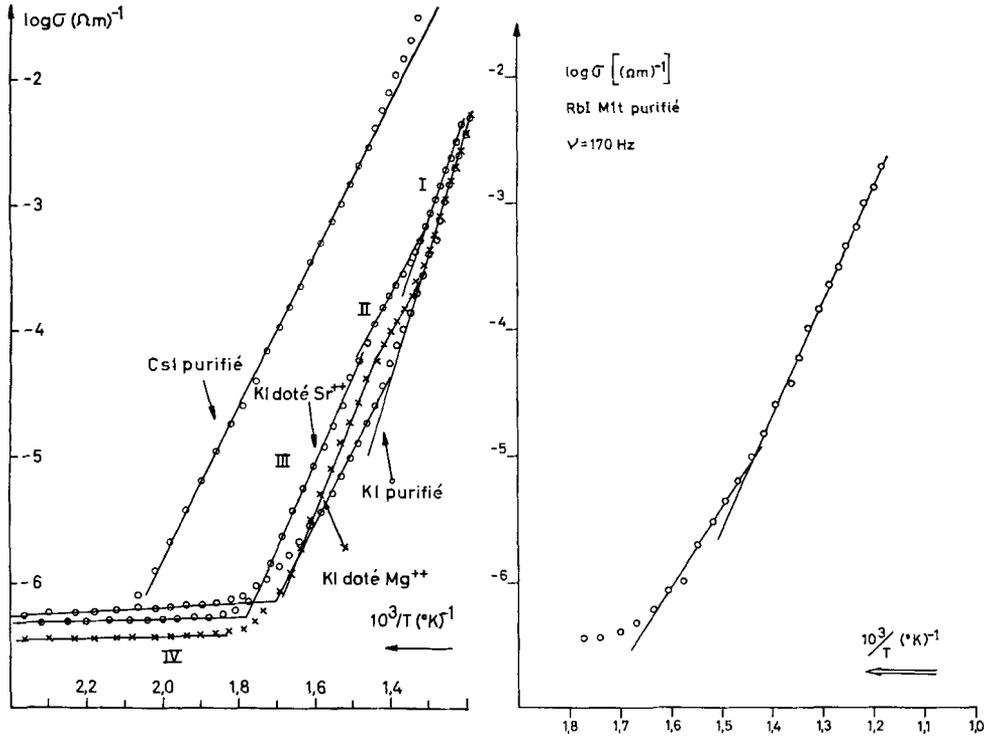


Fig. 4. Logarithme de la conductivité ionique σ en fonction de l'inverse de la température T pour divers cristaux d'iodures alcalins, purifiés ou dotés d'alcalino-terreux

On peut montrer (voir par exemple LIDIARD [9]) que les segments de droites correspondant aux domaines I et II se coupent en une température

$$T_{I \cap II} = \frac{E_s}{2k} \ln \frac{c}{K},$$

où

- k constante de BOLTZMANN
- E_s énergie d'activation pour la formation des paires de SCHOTTKY
- K constante caractérisant l'équilibre des paires de SCHOTTKY
- c fraction molaire cherchée des ions bivalents

La température $T_{I \cap II}$ peut fournir un contrôle quantitatif de la concentration; la valeur E_s peut se déduire de la pente des segments (voir [8]), et il est possible de fixer raisonnablement la valeur de la constante K en utilisant les données obtenues par ETZEL & MAURER [10] dans le cas des ions Cd^{++} dans $NaCl$.

En admettant des conditions d'équilibre de paires de SCHOTTKY voisines dans les deux cristaux, on part de la valeur trouvée [10] pour la concentration des lacunes:

$$n = 1,2 \times 10^{23} \exp(-\Phi/2 k T), \quad \text{avec } \Phi = 2,02 \text{ eV}.$$

Lorsque T tend vers la température de fusion, on doit s'attendre à ce que la concentration n des lacunes tende vers K . En prenant $T = 1000^\circ\text{K}$, on trouve $K = 1,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Utilisant notre valeur $E_s = 1,26 \text{ eV}$ pour KI et la température trouvée $T_{\text{I} \cap \text{II}} = 752^\circ\text{K}$, on obtient, pour la concentration c , la valeur de 14,2 ppm de Mg^{++} , ce qui correspond à la quantité de MgI_2 ajoutée lors du dotage du cristal. Compte tenu de l'effet de ségrégation des impuretés, cette valeur est satisfaisante.

b) La *luminescence* d'iodures alcalins non activés (principalement CsI) se manifeste sous deux types essentiels de composante (cf. AEGERTER, GUCKER, HEUBI & ROSSEL [11]):

1) Une *composante* γ_2 dite «froide» (à 3400 Å pour CsI) parce qu'elle présente une saturation aux basses températures (77°K). Elle est liée au cristal exempt de défauts.

2) Une *composante* γ_1 dite «chaude» (à 4300 Å dans CsI) dont l'intensité, mesurée en excitation par particules ionisantes, s'affaiblit aux basses comme aux hautes températures (intensité maximum vers 150°K). Elle semble dépendre des lacunes cationiques dans le cristal.

Il a été établi, depuis les travaux de BESSON, CHAUVY & ROSSEL [12], qu'une purification par fonte zonale entraîne une diminution de l'intensité de la composante «chaude» parallèle à la diminution de la concentration en impuretés bivalentes, grâce à la diminution simultanée du nombre de lacunes cationiques. Dans nos cristaux de CsI, cette composante disparaît complètement. Lorsque ces cristaux ont été ensuite dotés en Ca^{2+} , Sr^{2+} et Mn^{2+} , cette composante a réapparu très nettement. On observe également une diminution de la *thermoluminescence* comme conséquence de l'effet de purification. La thermoluminescence réapparaît dans les cristaux dotés, où le complexe ion-lacune sert de piège à électrons.

c) Un spécimen de CsI purifié a été examiné en *résonance paramagnétique électronique*³⁾ à 78°K , 20°K et 11°K pour déterminer sa teneur en ions moléculaires O_2^- . La substance a été examinée d'abord telle quelle, puis après chauffage durant 36 h à 600°C sous courant d'oxygène. On n'a trouvé aucune résonance. La sensibilité de l'appareillage aurait permis de déceler 10^{13} ions O_2^- par cm^3 .

5. Conclusions et commentaires. – La technique décrite de *fonte zonale* a fourni des cristaux d'iodures alcalins extrêmement purs, si bien que le *dosage des impuretés* a présenté des difficultés considérables.

La sensibilité de la spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme est limitée, comme nous l'avons montré (fig. 3/1 à 3/5), par l'influence défavorable des éléments alcalins sur l'absorption atomique des alcalino-terreux. Pour obtenir des valeurs limites absolues de grande précision, des moyens matériels considérables seraient nécessaires: spectrographe de masse, laboratoire type «chaud», réacteur atomique, etc.

³⁾ Cette étude a été réalisée à l'EPF (Zurich) par R. ZELLER, assistant du Professeur W. KÄNZIG, que nous remercions sincèrement de leur appui.

L'analyse par absorption atomique convient particulièrement bien aux cristaux dotés utilisés pour les recherches en physique du solide. Ses avantages sont: 1) une grande rapidité, une fois connue la courbe d'étalonnage (calculs simples); 2) une bonne sélectivité et une grande précision quantitative; 3) la possibilité de travailler avec de très petites quantités de solvant (1,5 à 2 ml) grâce au brûleur direct.

Dans les cristaux purifiés par vingt passages de fonte zonale, cette technique d'analyse a permis de déterminer que la concentration des impuretés résiduelles était certainement très inférieure à la limite de détection. Ce résultat remarquable est corroboré par les valeurs obtenues par la méthode de dilution isotopique ainsi que par la conductibilité ionique et par l'étude d'autres phénomènes très sensibles aux impuretés, tels que la luminescence et la résonance paramagnétique électronique.

J'aimerais remercier très vivement le Professeur JEAN ROSSEL qui m'a permis de réaliser ce travail et dont la compréhension et l'intérêt m'ont stimulé tout au long de cette étude. Mes remerciements s'adressent également à mes collègues du groupe de la physique du solide pour leur appui cordial, en particulier à MM. AEGERTER, NADLER et PORRET pour les fructueuses discussions en commun. – Ce travail a été réalisé grâce à l'aide du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE et du FONDS POUR L'ENCOURAGEMENT DES RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Alkalijodide KI, RbI und CsI wurden durch Zonenschmelzverfahren bis zu einem Gesamtrestgehalt an zweiwertigen Ionen von höchstens 1 ppm gereinigt. Die Kristalle wurden dann auch mit Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Eu^{++} oder Mn^{++} genau dotiert.

Mittels der Atomabsorptionsflammenphotometrie konnte festgestellt werden, dass der Grenzwert des Gehalts an verbliebenen Verunreinigungen unter der Nachweisgrenze von der Grössenordnung des ppm lag. Im Falle des Sr^{++} wurde dies durch die Isotopenverdünnungsmethode quantitativ bestätigt. Die Ergebnisse von Ionenleitfähigkeitsmessungen in Funktion der Temperatur und von Messungen der Lumineszenz sowie der elektronischen paramagnetischen Resonanz der Kristalle stimmten mit den obengenannten Resultaten überein.

Institut de Physique
Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. VON WARTENBERG, *Z. anorg. allg. Chem.* 273, 257 (1953); *Z. angew. Chem.* 69, 258 (1957).
- [2] W. G. PFANN, «*Zone melting*», 2e éd., John Wiley, New-York 1959.
- [3] R. W. DREYFUS, dans J. J. GLMANN, «*The Art and Science of Growing Crystals*», John Wiley, New-York 1963, p. 21.
- [4] H. GRÜNDIG, Thèse Göttingen 1959; *Z. Physik* 158, 577 (1960); 176, 293, 415 (1963).
- [5] R. MAVRODINEANU & H. BOITEUX, «*Flame spectroscopy*», John Wiley, New-York 1964.
- [6] J. E. ALLAN, *Spectrochim. Acta* 17, 467 (1961).
- [7] R. LOCKYER, J. E. SCOTT & S. SLADE, *Nature* 189; 830 (1961).
- [8] D. ECKLIN, C. NADLER & J. ROSSEL, *Helv. physica Acta* 37, 692 (1964).
- [9] A. B. LIDIARD, dans FLÜGGE, «*Handbook of Physics*» XX, Springer, Berlin 1957.
- [10] H. W. ETZEL & R. J. MAURER, *J. chem. Physics* 18, 1003 (1950).
- [11] M. AEGERTER, R. HEUBI & J. ROSSEL, *Int. Symposium on Luminescence*, Munich 1965, Ed. Riel & Kallmann, Munich, p. 283, 292 (1966).
- [12] H. BESSON, D. CHAUVY & J. ROSSEL, *Helv. physica Acta* 35, 211 (1962).