

50 326  
1966  
36

N° d'Ordre 148

50376  
1966  
36

# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel THOMAS

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES  
INGÉNIEUR E.N.S.C.L.  
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

---

## PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude Chimique et Cristallographique des combinaisons  
entre les sulfures de silicium ou de bore et les sulfures de cuivre ou d'argent.

Analogie structurale.

---

## DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 26 Novembre 1966, devant la Commission d'examen.



MM. J. HEUBEL

Président

G. TRIDOT

F. MARION

J. PROUVOST

} Examineurs

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN,  
KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET,  
MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG,  
ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKI, KAMPE DE FERRET,  
ROUELLE.

---

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSESEURS :

MM. DURCHON, Professeur de Zoologie  
HEUBEL Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Astronomie, Calcul Numérique.
BECART	Physique.
BERKER	Mécanique des Fluides;
BLOCH	Psychophysiologie.
BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-chimie industrielle.
BONTE	Géologie appliquée.
BOUGHON	Mathématiques.
BOUISSET	Physiologie animale.
BOURIQUET	Botanique.
CELET	Géologie.
CORSIN	Paléobotanique.
DECUYPER	Mathématiques.
DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques.
DEFRETIN	Biologie Marine.
DEHORS	Physique industrielle.

MM.	DELATTRE	Géologie.
	DELEAU	Géologie.
	DEIHAYE	Chimie Minérale.
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral.
	FOURET	Physique.
	GABILLARD	Radio-électricité et électronique.
	GIACET	Chimie.
	GONTIER	Mécanique des Fluides.
	HEIM DE BALZAC	Zoologie.
	HOOQUETTE	Botanique Générale et Appliquée.
	LEBEGUE	Botanique (Amiens).
Mme	LEBEGUE	Physique (Amiens).
	LEBRUN	Radio-électricité et électronique.
Mlle	LENOBLE	Physique.
MM.	LIEBAERT	Radio-électricité.
	LINDER	Botanique.
	LUCCUIN	Chimie Minérale.
	MARION	Chimie (Amiens)
Mlle	MARQUET	Mathématiques.
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides.
	MENESSIER	Géologie (Amiens).
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée.
	MONTREUIL	Chimie Biologie.
	MORIAMEZ	Physique.
	PARREAU	Mathématiques.
	PEREZ	Physique Expérimentale.
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale.
	POUZET	Calcul Numérique.
	PROUVOST	Géologie.
	SAVARD	Chimie Générale.
	SCHALLER	Zoologie.
	SCHILTZ	Physique.
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure.
MM.	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée.
	VIVIER	Biologie Animale.
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie.
	WERTHEIMER	Physique.

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	BEUFILS	Chimie Appliquée.
	BLANCHARD	Chimie Organique.
	BOILLET	Physique.
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques.
	CHASTRETTE	Chimie Générale (Amiens).
	CHERRUAULT	Mathématiques.
	COMBET	Mathématiques.
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie.
	DEVRAINNE	Chimie Minérale.

Mme DIXMIER	Mathématiques (Amiens).
DRAN	Chimie Appliquée.
MM. FOATA	Mathématiques.
GAVORET	Physique.
GUILLAUME	Botanique.
HENRY	Physique (Amiens).
HERZ	Calcul Numérique.
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique.
LACOMBE	Mathématiques.
MAES	Physique.
METTETAL	Zoologie (Amiens).
MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin).
NGUYEN PHONG CHAU	Physique.
PANET	Electromécanique.
RAUZY	Mathématiques.
SAADA	Physique.
SEGARD	Chimie biologique.
TUDO	Chimie Minérale (Amiens).
VASART	Botanique.
VAILLIANT	Mathématiques.
VIDAL	Physique industrielle.

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS.

ATTACHES D'ADMINISTRATION : Messieurs COLLIGNON  
 FACON  
 JANS  
 LEROY

-----

A M O N M A I T R E

Monsieur GABRIEL TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Directeur de l'E.N.S.C.L.

A LA MEMOIRE DE MON PARRAIN

Le Docteur ALBERT DEGAND

Sans lui, ce travail n'eût pas été.

A MA MARRAINE

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES FRERES ET SOEURS

Témoignage d'affection.

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur TRIDOT.

Nous désirons exprimer tout particulièrement notre profonde reconnaissance à notre Maître. Ses conseils avertis et sa bienveillante sollicitude nous ont permis de surmonter les difficultés rencontrées au cours de nos recherches. Qu'il veuille bien trouver ici la preuve de notre déferente gratitude.

Monsieur le Professeur HEUBEL nous fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Nous lui en sommes profondément reconnaissant.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur MARION notre profonde gratitude pour nous avoir parrainé auprès du C.N.R.S. et accepté de faire partie de notre jury.

Monsieur le Professeur PROUVOST a bien voulu examiner ce travail. Nous lui exprimons notre respectueuse gratitude.

Nous remercions Monsieur HERPIN, Chef du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du C.E.N. - Saclay, Monsieur TOURNARIE, les chercheurs et techniciens du Laboratoire de Rayons X de ce service, pour nous avoir initié aux techniques de la radiocristallographie.

Nous adressons à Messieurs les Professeurs BACCHUS et POUZET qui ont bien voulu mettre à notre disposition les machines du Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille, à Messieurs SUCHER et RAUCH qui nous ont grandement aidé, nos respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur TUDO, Madame LEMAN, Monsieur BOIVIN nous ont prodigué aide et conseils. Qu'ils soient assurés de notre sincère reconnaissance.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il nous a apportée.

Mademoiselle OLIVIER a réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence. Qu'elle en soit remerciée.

Que tous nos camarades et le personnel du Laboratoire soient ici assurés du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

L'étude de la substitution de l'oxygène par le soufre dans les sels oxygénés: phosphates (1,2), tungstates et molybdates (3), vanadates (4) constitue une des orientations du Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.

Un travail similaire sur les borates et les silicates a été envisagé, mais ces sels, extrêmement stables, ne se prêtent pas à une substitution directe. Des composés sulfurés correspondants peuvent néanmoins être obtenus à partir des sulfures. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des systèmes : sulfure de bore ou de silicium et sulfures métalliques et essayé de connaître la structure de ces composés et leur comportement pour tenter de dégager leur nature saline, ionique ou covalente.

Le bore et le silicium présentent, dans leurs composés, de nombreuses analogies : le bore est plus proche du silicium que de l'aluminium, et, inversement, le silicium s'apparente plus au bore qu'au carbone. Leurs halogénures, leurs oxydes et leurs sels oxygénés ont souvent des propriétés physiques et chimiques voisines. C'est seulement du point de vue structural qu'ils se différencient sensiblement : le silicium se trouve toujours en position tétraédrique tandis que le bore, à quelques exceptions près, affecte les positions trigonales.

Les connaissances sur les sulfures de bore et de silicium sont peu étendues. Cela tient sans doute aux difficultés de manipulation. Il est pourtant intéressant de vérifier si les analogies relevées dans les composés oxygénés se retrouvent dans les combinaisons sulfurées. L'étude entreprise recherche ce but.

Pour le sulfure métallique, notre choix s'est porté sur les sulfures de cuivre (monovalent) et d'argent : le cuivre a un rayon ionique faible, celui de l'argent est, au contraire, élevé, ce qui permet d'observer l'influence de la grosseur de l'ion métallique.

Les méthodes générales appropriées à l'étude de tels systèmes : analyse radiocristallographique, analyse thermique différentielle et enfin analyse chimique, renseignent sur la nature, la stabilité et la composition des phases isolées.

Les résultats et les conclusions de nos expériences sont rassemblés dans les chapitres suivants :

Chapitre I TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES.

Chapitre II ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES  $Cu_2S - SiS_2$  ET  $Ag_2S - SiS_2$ .

- Système binaire  $Cu_2S - SiS_2$  : diagramme d'équilibre au-dessus de  $600^\circ$ .
  - mise en évidence des différentes phases.
  - étude chimique.
  - étude cristallographique.
- Système binaire  $Ag_2S - SiS_2$  : diagramme d'équilibre au-dessus de  $600^\circ$ .

Chapitre III ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES  $Cu_2S - B_2S_3$  ET  $Ag_2S - B_2S_3$ .

- Préparation du sulfure de bore à partir de l'acide thioborique.
  - préparation de  $B_2S_3$ .
  - étude chimique de l'acide thioborique.
  - étude cristallographique.
- Conditions expérimentales pour l'étude des combinaisons du sulfure de bore.
- Système  $Cu_2S - B_2S_3$ .
- Système  $Ag_2S - B_2S_3$ .

Chapitre IV ANALOGIE STRUCTURALE DANS LES SYSTEMES ETUDIES.

---

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

L'établissement d'un diagramme d'équilibre nécessite une technique capable de mettre en évidence les phases du système : l'analyse radiocristallographique est la plus appropriée.

Nous avons fait appel à la plupart de ses aspects : la méthode Debye-Sherrer aux fins d'identification ; la méthode de Laue pour mettre en évidence les éléments de symétrie des phases monocristallines isolées ; la méthode du cristal tournant pour le réglage fin de l'orientation des monocristaux ; et enfin la méthode de Weissenberg pour la détermination des paramètres de la maille élémentaire et du groupe d'espace, et pour les études structurales qualitatives que nous avons tentées. L'analyse thermique différentielle s'est révélée indispensable pour la détermination des températures de transition.

Enfin la composition des phases isolées a été vérifiée par le dosage.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

#### La méthode de Debye-Sherrer.

Extrêmement répandue, elle est surtout utilisée comme moyen d'identification rapide des phases mais il est possible d'y avoir recours pour la détermination des paramètres et du système d'une poudre. Néanmoins, il s'agit là d'un travail ardu et peu sûr : le nombre de données expérimentales étant extrêmement restreint, il peut se trouver plusieurs solutions, surtout si la symétrie du système est basse et les paramètres grands. Aussi ne l'avons-nous utilisée que dans le but d'identifier les phases nouvelles des systèmes étudiés ou les phases présentes dans les résidus d'oxydation de nos composés.

La chambre utilisée est une chambre à focalisation NONIUS montée sur un générateur SIEMENS Kristalloflex IV. Elle présente plusieurs avantages :

- possibilité de faire quatre diagrammes à la fois.
- focalisation diminuant le temps de pose.
- rayonnement filtré par un monochromateur à lame de quartz courbe.

C'est ce dernier avantage qui est de loin le plus intéressant : bien qu'il entraîne une perte d'énergie X importante, ce système supprime une bonne partie du fond continu et il est possible d'apercevoir sur les clichés des raies aux angles  $\theta$  faibles, raies qui seraient invisibles dans le cas d'un filtre au nickel.

L'inconvénient majeur de ce type de chambre est l'imprécision sur les mesures qui résulte surtout d'un manque de précision sur la position du film.

Nous ne l'avons donc pas utilisée pour la détermination des paramètres, à quelques exceptions près, lorsque nous disposions de monocristaux. La poudre finement broyée au mortier d'agate est placée sur la plaquette support entre deux bandes de ruban adhésif "Scotch". La protection offerte par ce ruban est suffisante même lorsqu'il s'agit de poudres extrêmement fragiles, comme l'acide thioborique.

Les spectres Debye-Sherrer ont été indexés dans la mesure où nous avons déterminé les paramètres à l'aide de monocristaux. Il s'agit là en effet d'une bonne vérification. Il peut arriver que les paramètres, mesurés précisément sur un diagramme de Weissenberg, soient à remanier légèrement pour une indexation correcte du cliché de poudre : c'est ce qui a été généralement fait.

### La méthode de Laue.

C'est une méthode essentiellement qualitative. L'examen d'un monocristal en rayonnement polychromatique permet de déceler les axes de symétrie et les miroirs.

Au départ, le monocristal est orienté de telle sorte qu'une face bien développée soit perpendiculaire au faisceau de rayons X émis par un tube à anticathode de cuivre et non filtré. Tous les monocristaux étudiés de cette façon possédaient soit un axe  $[100]$  soit un axe  $[110]$  dans le plan de leur face principale. Les autres axes sont ensuite recherchés systématiquement de manière à déterminer la symétrie de Laue. Toutes les phases contenant les métaux Cu et Ag ont été examinées par la méthode de Laue en retour sur film plan, qui est la plus commode pour l'orientation. Seul  $\text{HBS}_2$ , de pouvoir diffractant faible, a été examiné en chambre cylindrique.

Lorsqu'un axe de la maille a été repéré, il est amené sensiblement vertical à l'aide d'une abaque de Greninger utilisable avec notre type de chambre (chambre UNICAM, distance cristal-film = 3 cm.).

### La méthode du cristal tournant.

Elle est d'abord utilisée pour le réglage fin de l'orientation. Deux clichés sont effectués alors que le cristal oscille de  $10^\circ$  de part et d'autre d'une position intermédiaire. Dans cette position, l'un des berceaux est parallèle au faisceau de rayons X filtré par du nickel. Ainsi, chaque cliché du cristal oscillant fait apparaître la correction à effectuer sur chacun des berceaux. Le réglage est effectué à 20 minutes d'angle près.

Ensuite, un cliché de cristal tournant (plus exactement oscillant sur  $200^\circ$ ) est effectué. Il permet de mesurer grossièrement la période d'identité dans les réseaux réciproque et direct, de déterminer les valeurs des angles d'équi-inclinaison et des positions de l'écran pour la méthode de Weissenberg.

La chambre utilisée est d'ailleurs celle de Weissenberg dont les caractéristiques sont les suivantes :

diamètre : 57,3 mm ; angle maximum d'oscillation du cristal :  $220^\circ$  ; angle d'équi-inclinaison maximum :  $40^\circ$  ; déplacement du film ; 1 mm pour  $1^\circ$  ou  $2^\circ$  de rotation ; système intégrant du Wiebenga en 144 parties.

### La méthode de Weissenberg.

La méthode du cristal tournant ne permet généralement pas de définir de façon précise l'allure du réseau réciproque. Dans notre cas, les paramètres des phases étudiées étant très grands, une série de clichés oscillants n'aurait pu permettre la reconstruction de ce réseau réciproque.

L'utilisation de la méthode de Weissenberg était donc particulièrement indiquée. Nous en rappellerons brièvement le principe : le déplacement du film et l'isolement d'une strate permet de traiter le problème de la détermination des coordonnées cylindriques  $\xi$ ,  $\eta$  et  $\varphi$  d'un point du réseau réciproque en deux dimensions.  $\xi$  est constant pour chaque strate étudiée (il a été déterminé précédemment grâce au cliché de cristal tournant),  $\varphi$  est mesuré par le déplacement du film et  $\eta$  par la distance d'une tache au centre du film.

Pour chaque zone à  $\zeta$  constant, nous procédons à la reconstruction de ce réseau réciproque à l'aide de la technique de Buerger (5). L'allure générale du réseau réciproque est alors confrontée avec les résultats de la méthode de Laue. Une fois les axes de la maille définis, le diagramme est indexé à l'aide d'une abaque. La comparaison des strates 1 et 2 permet de définir le type de maille, celle des strates 0 et 2 l'existence d'éléments de symétrie avec glissement.

Pour l'examen des strates supérieures, nous avons utilisé la méthode d'équi-inclinaison : elle permet une comparaison rapide des différentes zones de réflexion et des corrections de Lorentz polarisation ou d'absorption simples.

#### Nombre de molécules par maille

Il est donné par la formule

$$n = \frac{V \cdot d}{M} \cdot 0,602$$

$d$  = densité macroscopique

$V$  = volume (en Å cubes)

$M$  = masse moléculaire

La mesure précise des paramètres conduit à  $V$ .  $M$  est défini par la composition de la phase étudiée. Quant à  $d$ , elle est mesurée par la méthode du pycnomètre.

Le liquide utilisé est généralement du tétrachlorure de carbone, dont la densité est connue avec précision.

Le produit est réduit à l'état de poudre grossière pour supprimer les vides qui peuvent exister dans un produit fondu. La poudre, recouverte de  $\text{CCl}_4$ , est dégazée vingt minutes sous vide partiel. Enfin, la mesure est effectuée à  $20^\circ$  dans un thermostat. Elle est généralement peu précise mais cela importe peu dans la mesure où il s'agit souvent de trancher entre plusieurs valeurs entières de  $n$ .

### Mesure des intensités.

La plupart des phases étudiées possèdent des formules complexes ou cristallisent dans des mailles de dimensions importantes, ce qui oblige à considérer un grand nombre de paramètres. Une étude structurale complète n'a donc pu être effectuée avec les moyens dont nous disposons. Néanmoins, il a été parfois possible de dégager quelques aspects structuraux en considérant les intensités des principales zones de diffraction. Les conclusions auxquelles nous avons abouti ont été vérifiées par le calcul des sommations de Patterson. Nous avons donc été amenés à mesurer les intensités des réflexions de façon précise.

La mesure est faite sur les clichés de Weissenberg intégrés par la méthode de Wiebenga (6). Le choix du pas d'intégration est très important : une surface trop grande contraint à des temps de pose élevés, une surface trop petite supprime le plateau au centre des taches intenses. Il convient, nous semble-t-il, de déterminer le pas sur les taches d'intensité moyenne, qui sont la majorité. Le temps de pose est alors raisonnable. L'utilisation de la technique des films multiples permet d'obtenir tout le spectre en une seule pose : elle élimine donc l'erreur due au développement ; par contre, la détermination du rapport de transmission de film à film nous a paru peu précise. Il est nécessaire de s'assurer que les réflexions utilisées dans cette détermination n'ont pas saturé le film. Pour le type de film utilisé (Ilford bi-couche) et pour des réflexions d'intensité moyenne, le facteur de transmission s'établit aux environs de 40 %.

Les mesures sont effectuées au microdensitomètre Joyce à double faisceau équipé de coins plus ou moins contrastés et calibrés.

Les taches d'intensité moyenne sont mesurées sur le premier film à l'aide d'un coin contrasté. Sur ce même film sont mesurées les taches d'intensité faible à l'aide d'un coin peu contrasté.

Les taches intenses enfin sont mesurées sur le dernier film à l'aide d'un coin contrasté. Le facteur de transmission est établi pour chaque couple de film.

Correction de Lorentz-polarisation.

Elle est effectuée à l'aide d'une reconstruction du réseau réciproque, une règle graduée en  $(Lp)^{-1}$  tournant autour de l'origine permet d'évaluer la correction pour chaque point réciproque.

Calculs cristallographiques

Nous avons surtout effectué des sommations de Patterson. Le calcul est effectué à l'aide de programmes écrits par G. S. D. KING pour une machine I.B.M. 1620 à 20.000 positions avec adressage indirect (7).

Le programme ERA 256 calcule, à partir des facteurs de structures observés, les coefficients d'une sommation de Patterson aiguisée. Il calcule également le facteur d'échelle K et le facteur de température global B par la méthode de Wilson. Il applique aux facteurs de structure normalisés

$$E \text{ (tels que } E^2 = \frac{F_o^2}{\sum f^2} \exp(-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} - A) \text{ un facteur défini par}$$

$$\text{Shoemaker (8) sous la forme } \frac{\sin^4 \theta}{\lambda^4} \exp(-\frac{D \sin^2 \theta}{\lambda^2})$$

$$\text{Si } D = \frac{8 \lambda^2}{\sin^2 \theta \text{ max.}}, \text{ ce facteur devient } \frac{\sin^4 \theta}{\lambda^4} \exp(-\frac{8 \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta \text{ max}})$$

Cette expression est maximum pour  $\sin \theta = \frac{1}{2} \sin \theta \text{ max}$  et devient très faible pour  $\sin \theta = \sin \theta \text{ max}$ . Ce facteur a donc l'avantage de réduire l'erreur due à la terminaison brutale des données expérimentales à  $\theta \text{ max}$ .

Les programmes ERA 235 et ERA 210 permettent ensuite le calcul de la sommation de Patterson aiguisée  $P_s(u v w) = \sum_h \sum_k \sum_l E^2 e^{i 2 \pi (hu + kv + lw)}$ .

## ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Elle consiste à mesurer les différences de température entre un composé inerte ne donnant aucune réaction et la substance à analyser, les deux produits étant chauffés dans des conditions identiques. Le sens de la variation indique si la réaction qui affecte l'échantillon étudié est endo ou exothermique.

La variation de la température doit être réglée de façon à être ni trop rapide pour que l'équilibre se fasse à chaque instant et que le phénomène ne passe pas inaperçu, ni trop lente, ce qui pourrait avoir comme effet d'étaler considérablement le pic et le rendre inexploitable.

Le corps de référence (ici de l'alumine préalablement calcinée à 1300°) et l'échantillon doivent avoir des conductibilités thermiques voisines de manière à éviter une dérive trop importante du zéro. Les masses de substances doivent être prises dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques. L'appareil peut être utilisé sous atmosphère contrôlée et sous vide. Dans notre cas, les échantillons étudiés peuvent libérer, sous l'action de la température, du sulfure de silicium sublimable. Nous avons donc opéré en tube de silice scellé sous vide.

Le four est à régulation électronique du type ELNIK qui permet des montées et des descentes linéaires en température de 20° à 400°/h. Généralement nous avons utilisé une vitesse de chauffe de 250°/h.

## METHODES ANALYTIQUES

La mise en solution et l'ordre des dosages seront précisés ultérieurement à propos de chaque système. Les dosages ont porté sur les éléments B, Si, Cu, Ag et S.

### Dosage du bore.

Le bore est dosé classiquement à l'état d'acide borique par la soude 0,1 N en présence de mannitol (9).

### Dosage du silicium.

Le silicium est dosé à l'état de silice.  $\text{SiO}_2$  est insolubilisée en milieu chlorhydrique. Le précipité est calciné en capsule de platine puis la silice est volatilisée à l'état de  $\text{SiF}_4$ . En général le résidu atteint 2 % du poids du précipité. Il est constitué d'oxyde de cuivre ou d'argent.

### Dosage du cuivre.

La solution chlorhydrique contenant le cuivre à l'état de  $\text{Cu}^{++}$  est soigneusement neutralisée par l'ammoniaque puis additionnée de bifluorure d'ammonium destiné à ajuster le pH à 3. L'addition d'iodure de potassium en excès précipite  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  et libère l'iode qui est titrée par le thiosulfate. La disparition complète de l'iode est mise en évidence à l'aide de thiodène. L'addition de thiocyanate d'ammonium en fin de réaction permet d'éviter les phénomènes d'adsorption.

Dosage de l'argent.

Le chlorure d'argent est précipité en solution faiblement nitrique, filtré et séché sur verre fritté à 110° puis pesé.

Dosage du soufre.

Les ions sulfuriques sont précipités à l'état de  $\text{BaSO}_4$  par addition d'une solution à 5 % de chlorure de baryum. L'ensemble est laissé quelques heures à 50° pour faire grossir les grains et faciliter la filtration. Le précipité est filtré, lavé à l'eau bouillante, calciné à 800° et pesé.

CHAPITRE III

ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES



Les systèmes binaires  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  ont été peu étudiés. Dans le premier CAMBI et MONSELISE (10) isolent par analyse thermique un composé de formule  $4 \text{Cu}_2\text{S}, \text{SiS}_2$ . Aucune étude chimique ou cristallographique n'est faite. Plus récemment, RIVET (11) étudie par la méthode Debye-Sherrer deux variétés allotropiques de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  : une forme de basse température, quadratique ( $a = 5,29 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,078 \text{ \AA}$ ), de structure voisine de la blende ; une autre forme de haute température, hexagonale ( $a = 5,29 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,044 \text{ \AA}$ ) surstructurée de la wurtzite.

Enfin HAHN et coll. (12) étudient le même composé à l'aide de monocristaux. Selon eux, la forme de basse température est orthorhombique ( $a = 11,21 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,03 \text{ \AA}$ ). et celle de haute température est monoclinique ( $a = 11,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,34 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,16 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,95^\circ$ ).

Dans le système  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ , MONSELISE (13) isole les composés  $3 \text{Ag}_2\text{S}, 2 \text{SiS}_2$  et  $4 \text{Ag}_2\text{S}, \text{SiS}_2$  qui fondent respectivement à  $758$  et  $958^\circ$ .

Notre étude permet de compléter ces données par la mise en évidence de nouvelles phases intermédiaires. Une étude chimique précise quelques unes de leurs propriétés. L'étude cristallographique dégage quelques aspects structuraux.

# SYSTEME BINAIRE $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$

## DIAGRAMME D'EQUILIBRE AU-DESSUS DE $600^\circ$

L'étude de ce système nécessite la préparation préliminaire des sulfures constituants.

Le sulfure de silicium est extrêmement hydrolysable, même au simple contact de l'humidité atmosphérique. Sa préparation peut être effectuée, en tube de silice scellé sous vide, par chauffage dès  $600^\circ$  d'un mélange en proportions convenables de silicium et de soufre. Le produit obtenu est blanc et souvent cristallisé en fines aiguilles provenant de la sublimation. Sa manipulation est délicate du fait de sa dégradation par l'eau de l'atmosphère. Il est possible d'utiliser une "boîte à gants" soigneusement desséchée mais la préparation de mélanges rigoureusement pesés et broyés s'accorde mal de cette technique.

Aussi avons-nous préféré l'utilisation extemporanée du sulfure de silicium : dans l'étude du système,  $\text{SiS}_2$  est remplacé par le mélange  $(\text{Si} + 2 \text{S})$  qui lui donne naissance et qui réagit ensuite avec le sulfure de cuivre.

La préparation de  $\text{Cu}_2\text{S}$  exactement stoechiométrique pose quelques problèmes. Nous avons essayé trois méthodes.

### Action de l'hydrogène sulfuré sur le cuivre.

Un courant lent d'hydrogène sulfuré sec agissant sur une masse de cuivre en poudre maintenu à  $900^\circ$  dans un four à régulation automatique, fournit un sulfure toujours trop riche en soufre ; le dosage indique une composition voisine de  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ . Le cliché de diffraction X confirme ce résultat en faisant apparaître les raies de cette phase cubique à faces centrées. Cette méthode a été éliminée.

Action du soufre sur la poudre de cuivre.

Le mélange stoechiométrique cuivre - soufre est finement broyé en mortier d'agate puis introduit dans un tube de silice scellé sous vide. Après quelques heures de chauffage à 700°, le soufre est totalement combiné. Cependant cette méthode ne fournit pas un sulfure rigoureusement stoechiométrique : du fait de l'état de division, la poudre se recouvre lors du broyage, d'une pellicule d'oxyde qui fausse la préparation.

Action du soufre sur un lingot de cuivre.

Pour remédier à cet inconvénient, nous partons d'un lingot de cuivre de pureté garantie qui est préalablement légèrement attaqué par l'acide nitrique à 10 %, lavé à l'eau puis à l'alcool absolu et enfin séché sous vide. Il est introduit avec la quantité correspondante de soufre dans un tube de silice qui est scellé sous vide. Après une heure de chauffage à 600°, tout le soufre est entré en réaction. Le sulfure obtenu est broyé et rechauffé à 600° pendant 24 heures pour l'homogénéiser. Le dosage confirme la stoechiométrie du composé obtenu. Le cliché de diffraction X indique bien la phase orthorhombique de basse température.

Préparation des mélanges  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ .

Les mélanges de  $(\text{Si} + 2 \text{S})$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$  sont définis par le rapport :

$$n = \frac{\text{nombre de moles de } \text{Cu}_2\text{S}}{\text{nombre de moles de } (\text{Cu}_2\text{S} + \text{SiS}_2)}$$

Les différents constituants sont pesés puis broyés au mortier d'agate pour obtenir un mélange intime. Après introduction en tube de silice et scellement sous vide, les mélanges sont portés aux températures désirées. Nous avons d'abord réalisé une étude générale du diagramme en faisant varier  $n$  de 0 à 1, de 0,1 en 0,1 puis nous avons précisé l'étude autour des compositions des différentes phases mises en évidence.

MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES.

Après traitement thermique, le contenu de chaque tube de silice est analysé par diffraction X.

Phases obtenues à basse température.

a) Les mélanges de composition n comprise entre 0 et 0,50 sont portés pendant 8 jours à 700°. La durée du traitement thermique a surtout pour but de favoriser la combinaison du silicium et du soufre.

L'analyse radiocristallographique des produits trempés brutalement dans l'eau montre qu'ils sont composés de  $\text{SiS}_2$  et d'une nouvelle phase. Le sulfure de silicium s'hydrolyse facilement lors du broyage à l'air. S'il est effectué en boîte à gants, les raies de  $\text{SiS}_2$  disparaissent pour  $n = 0,50$ . Il est donc possible de retenir pour ce composé la formule  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3 = \text{Cu}_2\text{S}, \text{SiS}_2$ . Cette formule sera confirmée ultérieurement par dosage.

Cette phase a déjà été signalée par RIVET (11) et HAHN (12).

Un traitement thermique identique, prolongé par un recuit de quelques jours à 600° n'amène aucun changement dans le spectre de rayons X. Le tableau 1 donne les distances interréticulaires et les intensités relatives des raies du cliché Debye-Sherrer (D.S.) de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .

b) Pour une valeur de n supérieure à 0,50 et pour un traitement thermique identique, de nouvelles raies apparaissent sur le cliché de diffraction. Elles restent seules visibles pour  $n = 0,80$ . Afin de préciser la composition de cette phase, nous avons réalisé les mélanges  $n = 0,70 ; 0,75 ; 0,80 ; 0,85 ; 0,90$ .

L'analyse au microdensitomètre des clichés obtenus montre que la composition du produit est proche de  $n = 0,80$  : il suffit de suivre pour cela la disparition des raies intenses de la phase de haute température  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  étudiée plus loin qui ont l'avantage de ne pas se superposer aux raies de la nouvelle phase. Il est donc possible d'attribuer à cette dernière la formule





Il n'est pas possible de noter avec précision pour la composition  $n = 0,85$  l'apparition des raies de  $\text{Cu}_2\text{S}$  qui sont trop proches de celles de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ . Le dosage de cette phase n'est pas réalisable dans la mesure où aucune des phases excédentaires situées de part et d'autre de  $n = 0,80$  n'est éliminable par voie physique ou chimique. La courbe d'A.T.D. effectuée sur ce composé ne montre qu'un seul pic réversible à  $1030^\circ$  qui caractérise la fusion; il ne possède donc pas de forme allotropique.

#### Phases de haute température.

a) Si les mélanges compris entre  $n = 0$  et  $n = 0,50$  sont portés quelques jours vers  $900^\circ$  et trempés brutalement dans l'eau, les raies de la phase  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  sont absentes du cliché D.S. Elles font place à un nouveau système de raies.

Afin de définir le meilleur traitement thermique, nous avons réalisé sur  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  une analyse thermique différentielle en tube de silice scellé sous vide. Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 1.

La montée en température est de  $250^\circ/\text{h}$ . La courbe met en évidence un premier pic endothermique qui débute vers  $830^\circ$ , la courbe de refroidissement montre la réversibilité du phénomène.

L'étude structurale postérieure et les dosages excluent une transformation allotropique. Il s'agit en fait d'une dégradation de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  en une phase moins riche en sulfure de silicium, de formule  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7 = 3 \text{Cu}_2\text{S}, 2 \text{SiS}_2$  avec libération de  $1 \text{SiS}_2$ .

La réversibilité du phénomène s'explique par le fait que le sulfure de silicium, solide ou à l'état vapeur, peut se recombinaer dans le tube scellé à la phase  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  pour donner  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .

La réaction de transformation peut s'écrire :



D'ailleurs la présence de sulfure de silicium en excès dans les tubes contenant des mélanges  $n = 0,50$ , portés à  $900^\circ$  et trempés, peut être mise en évidence par l'hydrolyse violente qui résulte de l'immersion du contenu du tube dans l'eau.

Cette nouvelle phase, portée à 900° et refroidie lentement, se décompose comme le laissait prévoir l'A.T.D., en deux phases de basses températures  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .

La réaction peut s'écrire :



b) La courbe d'A.T.D. de la figure 1 fait apparaître un second pic endothermique vers 905°, qui n'existe plus sur la courbe de refroidissement, ce qui laisse supposer qu'il est irréversible. Nous avons eu l'explication de ce phénomène en effectuant des trempes sur une série de mélanges de composition variant de  $n = 0,40$  à  $n = 0,70$ . La température doit être réglée précisément à 915°. Pour obtenir une trempe particulièrement brutale, nous suspendons par des fils d'acier Ni-Cr la série de tubes dans un four vertical à régulation automatique. La température est mesurée au centre du faisceau de tubes. Après quelques jours de chauffage à 915°, les fils de suspension sont sectionnés et les tubes tombent dans un récipient d'eau glacée.

Moyennant cette trempe brutale et une température appropriée, le contenu de la plupart des tubes révèle un excès de sulfure de silicium en aiguilles et un culot noir. L'excès, faible pour  $n = 0,60$  est nul pour  $n = 0,70$ . L'analyse radio-cristallographique confirme ce résultat : pour  $n < 0,60$ , les raies de  $\text{SiS}_2$  coexistent avec une nouvelle phase. Pour  $n = 0,70$ , les raies de cette phase sont mêlées aux raies de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .

La composition la plus probable est donc  $n = 0,66$  ; la formule  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4 = 2 \text{Cu}_2\text{S}, \text{SiS}_2$ .

Pour mettre définitivement au point le diagramme  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ , et interpréter les courbes d'A.T.D., de nouvelles séries de mélanges ont été chauffées puis le contenu des tubes a été analysé à l'aide de la diffraction X et par voie chimique.

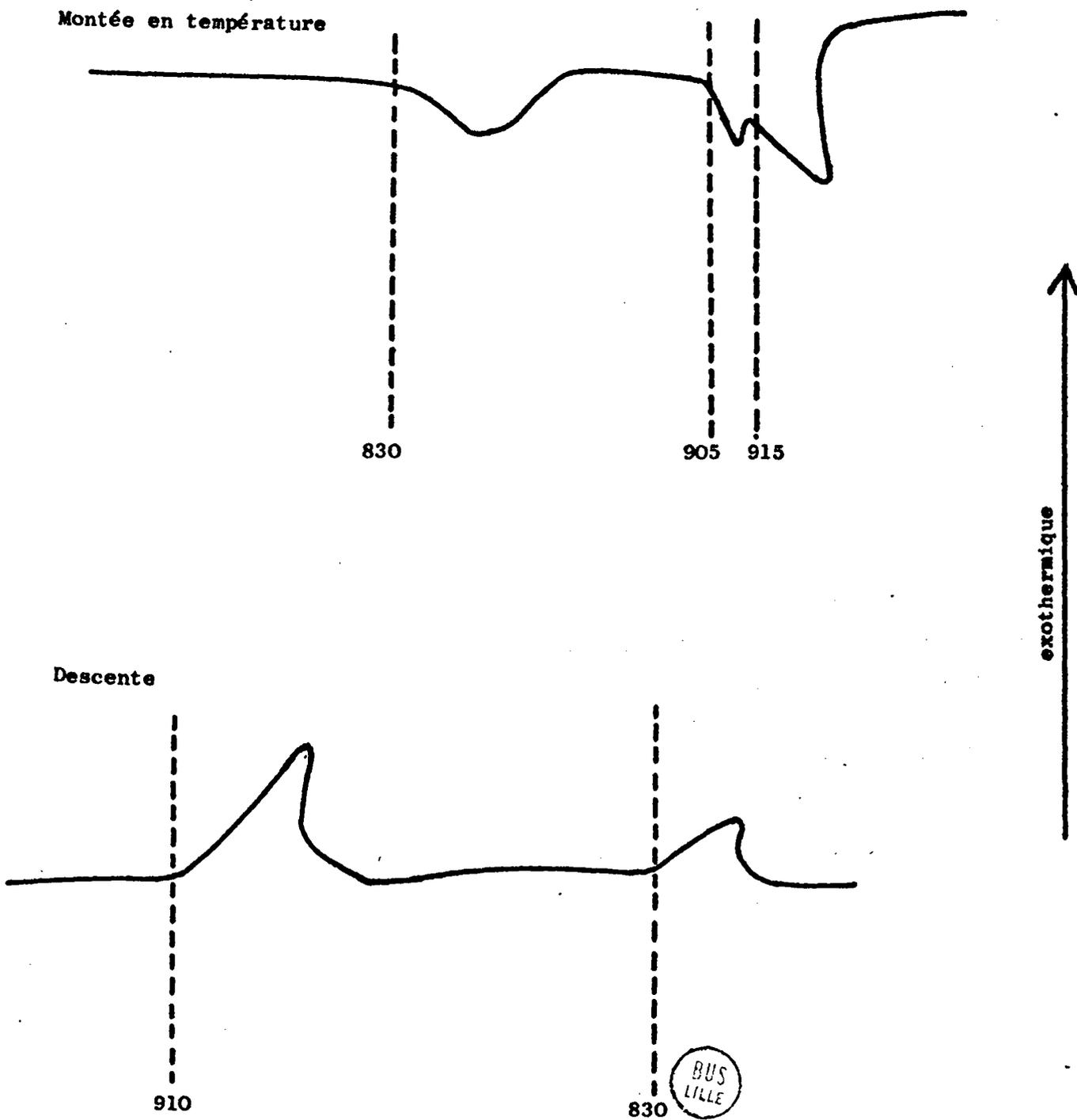


Figure 1 A.T.D. sur  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$

Résultats de l'analyse radiocristallographique.

- Les mélanges de composition  $0 < n < 0,50$  portés à température inférieure à  $830^\circ$  conduisent à  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et à  $\text{SiS}_2$  en excès.
- Les mêmes mélanges formés à  $900^\circ$  et trempés donnent les raies de la phase  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et celles de  $\text{SiS}_2$ . De plus, un mélange de composition  $n = 0,50$ , formé à  $900^\circ$  et trempé, auquel nous enlevons l'excès de sulfure de silicium donne, après recuit sous vide à  $600^\circ$ , les raies de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et les raies de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ . Ceci démontre que  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  n'est plus stable à cette température : ce qui vérifie que cette phase haute température n'est pas une forme allotropique de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  mais que sa composition est bien intermédiaire entre  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .
- Les mêmes mélanges portés à  $920^\circ$  et très brutalement trempés donnent la phase  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  et du sulfure de silicium. Pour les valeurs de  $n$  supérieures à  $0,66$ , les raies de  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  coexistent avec celles de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .
- Les mélanges de composition variant de  $n = 0,50$  à  $n = 0,60$  portés à  $700^\circ$  conduisent à  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .
- Pour  $0,60 < n < 0,80$ , une température de  $900^\circ$  et après trempe, nous avons observé les raies de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .
- Enfin pour  $n > 0,80$  et quelque soit le traitement thermique, nous avons noté la présence des raies de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  et de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Interprétation des diagrammes d'A.T.D.

Il est possible maintenant d'interpréter les courbes d'A.T.D. à la lumière des résultats de l'analyse radiocristallographique.

Le diagramme d'A.T.D. effectué sur  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  (fig. 1) présente trois pics à la montée en température et deux à la descente.

Le premier peut être attribué, comme nous l'avons vu, à la décomposition



Le troisième résulte de la fusion du produit.

Quant au second, il marque la décomposition de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  en  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  :



La courbe de refroidissement montre que ce pic n'est pas réversible : une trempe effectuée vers  $880^\circ$  confirme pourtant que le composé présent dans le tube d'A.T.D. est  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ .

En fait, le retard à la solidification déplace le pic de cristallisation vers les basses températures. La solidification se fait donc à une température inférieure à la température de stabilité de la phase  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ .

Une A.T.D. a également été effectuée sur ce dernier composé obtenu par une trempe brutale (fig. 2)

Sur la courbe de chauffage, le pic à  $820^\circ$ , correspond à la décomposition de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  ; donc  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  s'est décomposé aux températures inférieures :



Cette réaction a été vérifiée en portant à  $600^\circ$   $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  pendant quelques heures le cliché D.S. donne alors les raies de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .

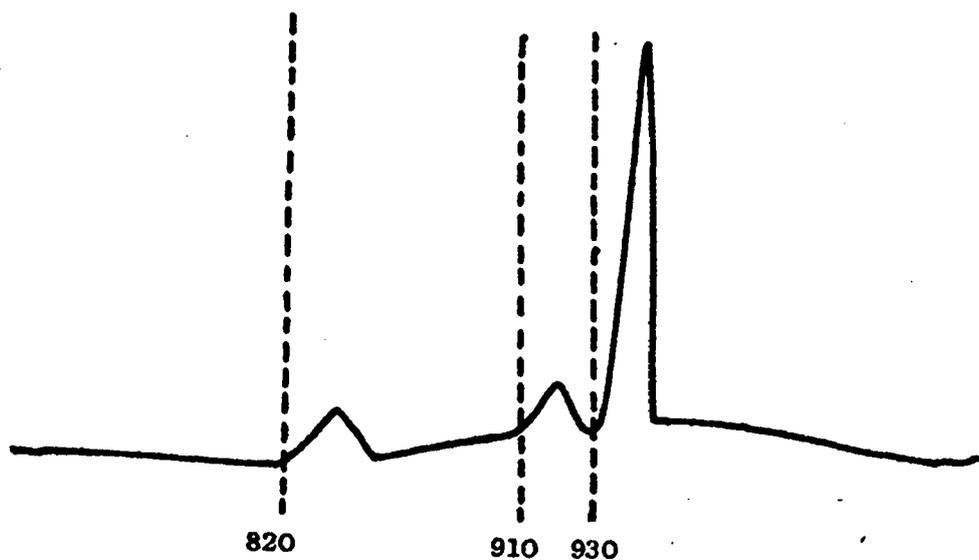
Le pic à  $820^\circ$  correspond donc à la décomposition de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  en  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ . Celui à  $910^\circ$  traduit le passage de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  en  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ . Enfin le pic à  $930^\circ$  résulte de la fusion de  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ .

#### Confirmation des résultats par dosage.

Dans bien des cas, l'analyse radiocristallographique se révèle suffisante pour déterminer la composition des phases rencontrées dans l'étude d'un système en tube scellé. Elle est d'ailleurs généralement la seule méthode applicable si on ne possède pas de moyen physique ou chimique de séparation des diverses phases en présence.

Pour ce qui concerne notre étude, elle s'est révélée très insuffisante dans trois des phases mises en évidence. Il eut été commode en effet de suivre la disparition des raies du sulfure de silicium qui peut coexister avec les phases  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ . Cela n'a pas été possible car  $\text{SiS}_2$ , de faible masse

Montée en température



Descente

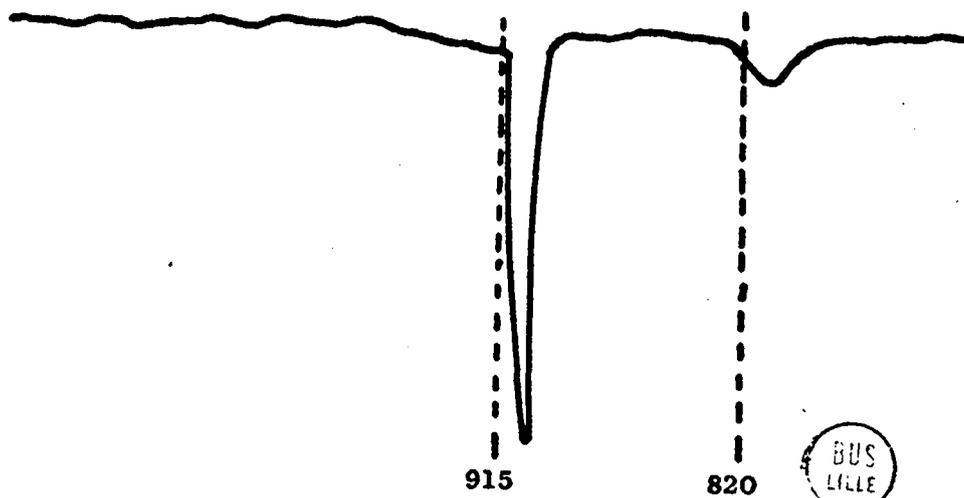


Figure 2 A.T.D. sur  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$

BUS  
LILLE

moléculaire, diffracte peu les rayons X. De plus, sa destruction par l'eau atmosphérique rend aléatoire la détermination de la composition d'une phase par la disparition de ses raies sur le cliché D.S. Nous aurions pu suivre, à l'inverse, la disparition des raies du composé  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  qui peut coexister avec les phases ci-dessus. Cette méthode manque aussi de précision à cause du nombre important de raies de diffraction que présentent toutes ces phases.

Finalement, la détermination des formules par voie chimique s'est avérée la plus efficace.

Un dosage effectué sur le contenu d'un tube scellé n'a de sens que si l'on a pu éliminer l'excès d'un des constituants. Dans notre cas, cela était possible si nous prenions soin d'effectuer le dosage sur un point de diagramme où existent à la fois la phase X et  $\text{SiS}_2$ . L'excès de sulfure de silicium est hydrolysé, X reste intacte.

Le produit est lavé plusieurs fois dans un courant d'eau. La silice formée, plus légère que la phase résiduelle est en grande partie éliminée. Néanmoins, les résultats des dosages du silicium ont toujours été trouvés par excès : il semble qu'il reste de la silice trop intimement mêlée au résidu pour qu'il soit possible de l'éliminer par voie physique.

Aussi la composition des phases a-t-elle été déterminée par le rapport S/Cu.

Résultats des dosages.

Phase	$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$	$\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$	$\text{Cu}_4\text{SiS}_4$
S/Cu tr.	1,48	1,19	1,01
S/Cu th.	1,50	1,167	1,00

Diagramme d'équilibre.

Les diverses phases rencontrées dont les formules ont été vérifiées par dosage ou mises en évidence par analyse radiocristallographique et les températures de transition déterminées par A.T.D., ont permis la construction du diagramme  $\text{SiS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$  (fig. 3).

Il permet de définir les domaines de stabilité des différentes phases intermédiaires.

$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  se décompose au-dessus de  $830^\circ$  :



$\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  se décompose à température inférieure à  $830^\circ$  :



et à température supérieure à  $910^\circ$  :



$\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  est instable à température inférieure à  $830^\circ$  :



et entre  $830^\circ$  et  $910^\circ$  :



Enfin  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  est stable à toute température :

Le diagramme d'équilibre fait donc apparaître les phases nouvelles  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ . Elles sont identifiées par leur spectre de rayons X (figure). Il définit pour la première fois leur comportement en fonction de la température : domaines de stabilité, de décomposition et de dédoublement.

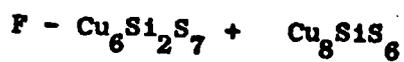
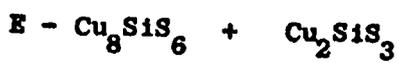
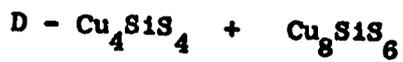
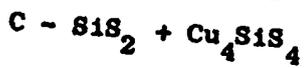
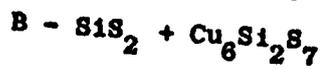
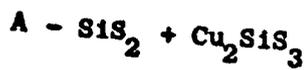
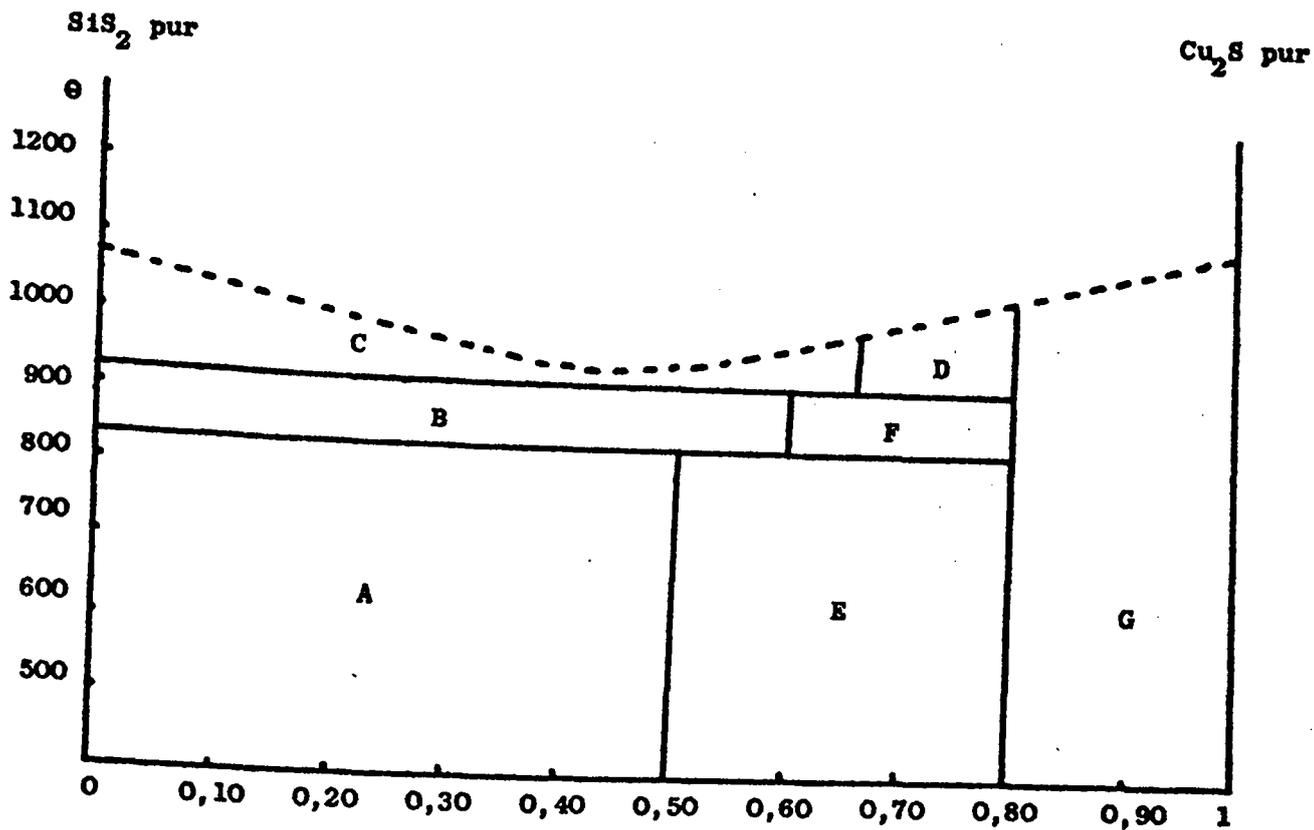
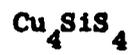
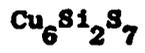
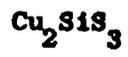


Figure 3 Diagramme Cu<sub>2</sub>S - SiS<sub>2</sub>





40



Figure 4 Diagrammes de poudre

## ETUDE CHIMIQUE DES PHASES.

D'une façon générale les phases rencontrées dans le système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  se comportent d'une manière semblable à l'égard des agents chimiques : oxygène, eau, acides.

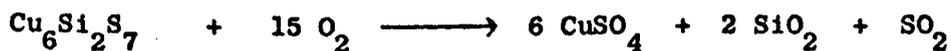
### Action de l'oxygène.

Elle est étudiée à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. La courbe obtenue pour  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  a été reproduite sur la figure 5. Les courbes sont identiques pour les trois autres phases.

L'oxydation commence vers  $280^\circ$  ; cela se traduit par un gain de poids. Un cliché de rayons X réalisé au palier montre la présence de  $\text{CuSO}_4$ . Le silicium passe vraisemblablement à l'état de  $\text{SiO}_2$  mais la silice, sans doute amorphe, n'est pas visible sur le cliché. Le gain de poids confirme cette hypothèse.

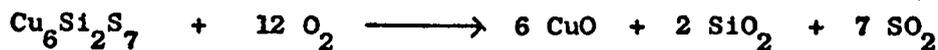
Notons que la courbe ne permet pas de mettre en évidence une oxydation préférentielle de l'un ou l'autre sulfure. Nous verrons que la structure de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  est constituée par un réseau hexagonal compact d'ions  $\text{S}^{2-}$ . Il est donc probable que l'action de l'oxygène désorganise ce réseau, les atomes métalliques réagissant en même temps pour passer à l'état d'oxyde et de sulfate.

La réaction correspondant à cette partie de la courbe est la suivante :



La présence d'anhydride sulfureux est d'ailleurs facilement décelée. En poursuivant l'oxydation, le produit perd du poids et nous notons un point d'inflexion : le cliché de rayons X effectué à cet endroit indique la présence du sel basique  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ . Cette perte de poids correspond donc à la décomposition de  $\text{CuSO}_4$ .

La réaction globale s'écrit donc :



La perte pondérale totale corrobore parfaitement cette équation.

Action de l'eau.

Bien que l'eau décompose violemment le sulfure de silicium avec formation de silice et d'hydrogène sulfuré, elle est sans action sur toutes les combinaisons de  $\text{SiS}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Action des acides

Les acides dilués et l'acide chlorhydrique concentré sont également sans action. L'acide nitrique concentré oxyde rapidement  $\text{Cu}_I$  en  $\text{Cu}_{II}$ , le soufre passe à l'état d'acide sulfurique et le silicium à l'état de silice insoluble.

Il apparaît donc que les composés isolés dans le système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  ne se comportent pas comme une simple association de sulfures puisque l'action des agents chimiques est incapable de mettre en évidence les constituants. Ceci tient vraisemblablement à leurs caractéristiques structurales, dont quelques traits vont être mis en lumière.

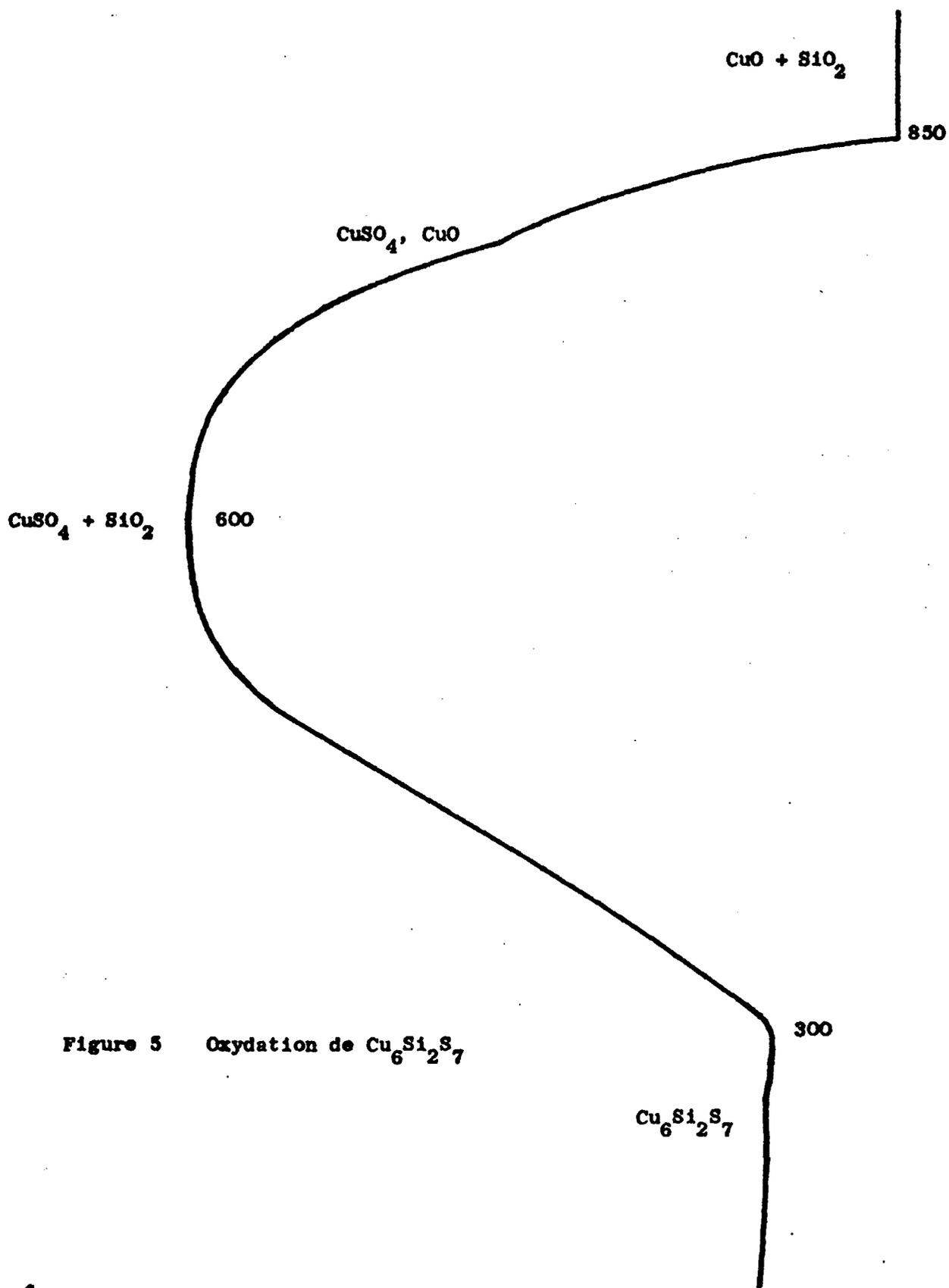


Figure 5 Oxydation de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES PHASES.

Nous avons pu isoler des monocristaux de trois des quatre phases mises en évidence dans le système  $\text{SiS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$ , à savoir  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ . Seul le composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  n'en a pas fourni, sans doute cela est-il dû à la température relativement basse de sa préparation.

La possession de phases monocristallines a permis de mener une étude cristallographique, avec quelques prolongements structuraux, qui donne une idée de la structure des composés.

ETUDE DU COMPOSE  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ .

Comme nous l'avons noté plus haut, nous pensions au départ que cette phase était une forme allotropique de haute température du composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ . En fait, l'étude structurale a permis rapidement d'abandonner cette hypothèse et les dosages effectués alors levèrent les doutes quant à la composition de cette phase.

Préparation de monocristaux.

Il n'a été possible de préparer des monocristaux de la phase  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  qu'en présence d'un excès de sulfure de silicium. Il est probable que leur croissance est fonction de la tension de vapeur de  $\text{SiS}_2$ .

Des mélanges de  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{SiS}_2$  de compositions comprises entre  $n = 0,20$  et  $n = 0,30$  sont portés en tubes scellés vers  $880^\circ$  pendant une dizaine de jours.

Après trempe, les monocristaux mélangés à un excès de sulfure de silicium sont triés. Ils se forment au sein d'une masse de sulfure de silicium et à l'endroit, dans le tube où est déposé le mélange réactionnel. Il semble que la croissance ait lieu à partir d'un "germe" de sulfure de cuivre, par action du sulfure de silicium vapeur.

Les monocristaux de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  sont des lamelles noires de faible épaisseur, rectangulaires. L'étude cristallographique ultérieure montre que la face principale correspond au plan réticulaire (100).

Un cliché de poudre effectué après broyage de quelques plaquettes permet de vérifier que les monocristaux appartiennent bien à la phase  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  (tableau 2).

Les premières raies du diagramme ont été indexées dans le système monoclinique à l'aide des paramètres définis plus loin mais non corrigés ( $a = 16,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,37 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,63 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,5^\circ$ ). La concordance est excellente (environ 0,7 %). Les raies sont indexées jusque  $\theta = 20^\circ$ , la valeur élevée du paramètre entraîne ensuite des ambiguïtés qui ôtent toute signification à l'indexation.

#### Etude en rayonnement polychromatique.

La lamelle monocristalline choisie pour l'étude est un parallélépipède sensiblement rectangle de dimensions approximatives  $0,3 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$ .

La face principale étant perpendiculaire au faisceau de rayons X, le cliché de Laue en retour met en évidence un axe de symétrie binaire parallèle à un des côtés de la face.

Lorsque cet axe est dirigé parallèlement au faisceau de rayons X, le cliché de Laue ne présente plus qu'un centre de symétrie dû à la trace de l'axe binaire. Ce dernier est donc unique.

Nous déduisons que la symétrie ainsi mise en évidence est monoclinique, résultat qui est confirmé par l'étude cristallographique ultérieure.



Etude en rayonnement monochromatique.

La première partie de cette étude a été faite en utilisant pour axe de rotation l'axe de symétrie binaire du cristal.

Un cliché de cristal tournant autour de cet axe conduit à mesurer une période d'identité d'environ  $6,4 \text{ \AA}$ .

Des diagrammes de Weissenberg sont alors effectués sur les strates 0, 1 et 2. Nous utilisons pour ce faire la méthode d'équi-inclinaison. La reconstruction, à partir des clichés équi-inclinés, des sections correspondantes du réseau réciproque, permet de vérifier que la maille est effectivement monoclinique.

La comparaison des clichés des strates 1 et 2 fait apparaître que la maille est centrée.

D'autre part, un plan de symétrie avec glissement entraîne des extinctions supplémentaires dans la strate 0, ce qui ressort de la comparaison du cliché de cette strate avec celui de la strate 2.

Les indices  $h$  et  $l$  étant choisis en conséquence de ces deux observations, une mesure rapide des paramètres conduit aux valeurs :

$$a^* = 0,094$$

$$b^* = 0,158$$

$$\beta^* = 87,5^\circ$$

Les paramètres approximatifs dans le réseau direct sont donc :

$$a = 16,4 \text{ \AA}$$

$$b = 6,4 \text{ \AA}$$

$$c = 9,8 \text{ \AA}$$

$$\beta = 92,5^\circ$$

Pour confirmer ces résultats une seconde étude est réalisée en utilisant pour axe de rotation l'axe  $c$  défini ci-dessus.

Le cliché de cristal tournant permet de vérifier que  $c \approx 9,8 \text{ \AA}$

Détermination du groupe spatial.

Les diagrammes de Weissenberg équi-inclinés réalisés pour cette dernière orientation confirment, après reconstruction des sections du réseau réciproque, que la maille est centrée sur la face C.

Les extinctions spécifiques relevées pour les deux orientations sont :

- réflexions du type  $h k l$  si  $h + k \neq 2n$
- réflexions du type  $h 0 l$  si  $l \neq 2n$

La première condition indique bien une face C centrée.

La seconde indique l'existence d'un plan de symétrie  $x o z$  avec glissement le long de l'axe  $z$  d'une longueur  $c/2$ .

Les Tables internationales laissent le choix entre deux groupes spatiaux possibles, indiscernables à l'aide des rayons X :

C  $2/c$  et C c.

Détermination précise des paramètres.

La suite de notre étude qui donne l'allure générale de la structure de la phase  $Cu_6Si_2S_7$  a nécessité une mesure précise des paramètres de la maille. Nous utilisons pour cela un étalonnage du film par le chlorure de sodium. Les mesures ont été effectuées sur les clichés de Weissenberg (strate équatoriale) qui permettent d'atteindre une meilleure précision que les diagrammes de cristal tournant.

Le cliché étant fait, le monocristal est remplacé par un échantillon polycristallin de NaCl enfermé dans un capillaire en verre de Lindemann.

Nous utilisons les raies D.S. de NaCl pour calculer le rayon réel de la chambre, plus faible que le rayon théorique à cause de l'épaisseur du film et du papier qui le protège de la lumière.

Par exemple nous mesurons pour la raie (222) de NaCl la longueur

$$l = 4 \theta \cdot r_r = 55,60 \text{ mm.} \quad \text{d'où} \quad r_r = \frac{55,60}{4 \theta}$$

Pour la raie (222), d théorique = 1,628 Å

$$\text{Soit } \sin \theta = \frac{\lambda}{2 d} = \frac{1,542}{3,256} = 0,4736 \quad \text{ou } \theta = 0,492 \text{ rad.}$$

$$\text{Nous en déduisons } r_r = \frac{55,60}{1,968} = 28,23 \text{ mm (au lieu de } r_{th.} = 28,65 \text{ mm)}$$

Il reste, à l'aide de cette valeur du rayon réel de la chambre, à mesurer  $\xi$  correspondant aux différentes réflexions situées sur un axe (ligne de pente 2).

Soit  $2 l$  la distance séparant deux taches symétriques sur une telle zone :

$$x = \sqrt{\frac{4}{5}} l \quad \text{avec} \quad \xi = 2 \sin \frac{C_1 x}{l}$$

$C_1$  est une constante instrumentale qui vaut  $\frac{360^\circ}{2 \pi r_r}$  (5) ; ici  $C_1 = 2,030$

$$\text{Donc } \xi = 2 \sin 1,015 x = 2 \sin \left( \frac{2,03}{\sqrt{5}} l \right)$$

$$\text{et } a^* \text{ (ou } c^*) = \frac{\xi}{h} = \frac{2}{h} \sin \frac{2,03}{\sqrt{5}} l$$

Nous avons de cette manière mesuré de façon précise les paramètres de la maille monoclinique.

Pour a :

h	:	4	:	6	:	8	:	10	:	14	:	16
-----												
a*	:	0,0950	:	0,0951	:	0,0950	:	0,0952	:	0,0951	:	0,0950
	:		:		:		:		:		:	

$$a^* \text{ moyen} = 0,09507$$

$$a = 16,23 \text{ Å}$$

Pour b : réflexions 020, 040

$$b \text{ moyen} = 6,32 \text{ Å}$$

Pour c : deux réflexions seulement 002, 004, les autres trop faibles ou inexistantes

$$c \text{ moyen} = 9,61 \text{ Å}$$

Enfin  $\beta$  est trouvé égal à  $92,5^\circ$  et  $V = 985 \text{ Å}^3$

MISE EN EVIDENCE DE LA DISPOSITION DES ATOMES DE SOUFRE.

Il semble intéressant de poursuivre au-delà de la détermination des constantes du réseau, l'étude cristallographique de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ .

Au moyen de quelques considérations sur les grandeurs des périodes d'identité de la maille et les intensités des réflexions les plus fortes des diagrammes de Weissenberg, il est possible de donner l'allure générale de la structure de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ .

Nous avons d'abord examiné les réflexions de la zone  $h\ 0\ l$ . Elles sont peu nombreuses mais quelques-unes ont une intensité tellement forte qu'un examen qualitatif suffit à les déceler. Il s'agit des réflexions  $(4,0,2)$ ,  $(18,0,2)$ ,  $(6,0,\bar{4})$ ,  $(10,0,\bar{2})$ ,  $(2,0,\bar{6})$ ,  $(12,0,\bar{8})$ ,  $(16,0,\bar{6})$ ,  $(8,0,1\bar{0})$ .

Dans l'hypothèse d'un assemblage hexagonal compact d'atomes de soufre ou d'ions  $\text{S}^{2-}$ , il est possible que les couches soient disposées perpendiculairement à l'axe binaire de la maille monoclinique, c'est-à-dire dans le plan  $x\ 0\ z$ .

Pour appuyer cette hypothèse, il suffit de noter les distances interréticulaires correspondant aux deux réflexions les plus intenses :

$$d_{60\bar{4}} = 1,85 \text{ \AA}$$

$$d_{402} = 3,20 \text{ \AA}$$

Pour un assemblage H. C. d'ions  $\text{S}^{2-}$ , en prenant pour le rayon ionique du soufre la valeur généralement admise de  $1,84 \text{ \AA}$ , nous trouvons :

$$d_{60\bar{4}} \neq R_{\text{S}^{2-}} \quad \text{et} \quad d_{402} \neq R_{\text{S}^{2-}} \sqrt{3}$$

Ces distances réticulaires peuvent se retrouver dans un assemblage H. C. d'ions  $\text{S}^{2-}$ . Les plans en cause doivent donner lieu à des réflexions intenses puisque tous les ions  $\text{S}^{2-}$  y contribuent.

Il est également possible de définir une translation  $c = 9,61 \text{ \AA}$ . Par contre la période  $a = 16,23 \text{ \AA}$  se trouve être un peu faible pour reproduire le motif dans une direction.

Cette hypothèse s'est trouvée en contradiction avec la constatation suivante : la période de répétition suivant l'axe binaire b (6,32 Å) est celle que l'on retrouve dans un assemblage H. C. de sphères tangentes.

Si cet assemblage est situé dans le plan x o z, b est égal à :

$$2 \sqrt{4 R^2 - \frac{4 R^2}{3}} = 2 R \sqrt{\frac{8}{3}} = 6,02 \text{ \AA}$$

Par contre si Oy est situé dans le plan de l'assemblage, b est égal à :

$$2 R \sqrt{3} = 6,37 \text{ \AA}$$

Il faut donc admettre que les couches H. C. sont disposées parallèlement à l'axe b et non plus dans le plan x o z.

Cette nouvelle hypothèse s'est révélée beaucoup plus fructueuse : en effet, des réflexions intenses du type de celles relevées dans la zone h o l se retrouvent sur les strates h 1 l, h 2 l et h 3 l.

Il est probable, dans la mesure où elles diffractent la plus grande partie du rayonnement diffusé, qu'elles correspondent à des plans réticulaires contenant non seulement les ions  $S^{2-}$  (numéro atomique 18) mais également les ions cuivre (N.A. 28).

Une sous-structure orthorhombique peut être définie à partir de ces réflexions.

Les paramètres de cette maille, mesurés de façon précise, sont :

$$A = 3,67 \text{ \AA}$$

$$B = 6,32 \text{ \AA}$$

$$C = 6,06 \text{ \AA}$$

$$V = 140,3 \text{ \AA}^3$$

Les extinctions spécifiques relevées sont les suivantes :

réflexions du type H K L si  $H + K \neq 2n$

réflexions du type H K O si  $L \neq 2n$

La première condition indique une face C centrée, la seconde l'existence d'un plan de symétrie X O Z avec glissement le long de l'axe Z d'une longueur C/2.

Les groupes de symétrie permis, relevés dans les Tables Internationales sont C m c et C m c m.

En remarquant que  $B = A \sqrt{3}$ , on peut envisager la transformation de la maille O en une maille hexagonale H.

Les paramètres de la maille H sont :

$$\begin{aligned} a_H &= 3,67 \text{ \AA} & c/a &= 1,650 & V &= 70,15 \text{ \AA}^3 \\ c_H &= 6,06 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nombre d'atomes dans les différentes mailles.

La densité macroscopique mesurée dans le tétrachlorure de carbone est de 4,30. Elle indique que la maille monoclinique M contient 4 molécules de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ .

Seuls les ions  $\text{S}^{2-}$ , à cause de leur grosseur, ont de l'importance pour le volume ; la maille monoclinique contient donc 28 ions  $\text{S}^{2-}$ .

La maille orthorhombique O a un volume  $\frac{985}{140,3}$  fois plus petit. Elle contient donc 4 ions  $\text{S}^{2-}$ .

Quant à la maille hexagonale H, elle contient évidemment 2 ions  $\text{S}^{2-}$ .

Disposition des atomes dans la maille hexagonale.

L'existence d'une sous-structure hexagonale est extrêmement instructive : le rapport c/a voisin de 1,633 indique que la disposition des ions  $\text{S}^{2-}$  et des ions métalliques est voisine de celle de la wurtzite ZnS. Une telle sous-structure rend bien compte de la longueur de l'axe b de la maille H, elle permet également de définir rigoureusement la maille monoclinique.

Notons enfin, en manière de vérification, la concordance qui existe entre le diagramme de poudre ZnS et les raies de sous-structure de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ . (figure 4).

Nous adoptons donc pour les divers éléments Cu, Si et S la disposition des atomes de Zn et S dans la wurtzite.

Négligeons pour l'instant le fait que les atomes métalliques (Cu + Si) sont en nombre plus élevé que les atomes de soufre et vérifions que la disposition type wurtzite permet de définir la maille M contenant le nombre requis d'atomes de S soit 28.

La maille H contient 2 molécules de M (M = métal). Les atomes sont placés dans les positions spéciales du groupe d'espace  $C_{6v}^4 - C 6 m c$  (14).

$$(2 b) \ 1/3, 2/3, v ; 2/3, 1/3, v. + 1/2.$$

en changeant l'origine pour le point  $1/3, 1/3, 0$ .

$$M : 000 ; 1/3, 2/3, 1/2.$$

$$S : 004 ; 1/3, 2/3, u + 1/2.$$

La figure 6 donne l'aspect de la projection suivant Y, de la maille O (axes OX et OZ). Cette projection a été reproduite par translation dans le plan x o z.

Les diagrammes de Weissenberg permettent d'atteindre de façon très précise les orientations des axes réciproques des diverses mailles, à partir desquelles nous passons aux orientations des axes directs. Ainsi l'angle  $(\vec{OZ}, \vec{o}z)$  vaut  $- 42,25^\circ$ .

En portant sur la figure 6 les valeurs expérimentales trouvées pour a et c, à partir d'une origine O, prise par exemple sur un atome métallique, les périodes de répétition a et c pour la maille M se révèlent justes à 1 % près.

Par exemple :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= 3 \vec{A} + 2 \vec{C} & a &= \sqrt{9 A^2 + 4 C^2} & &= 16,37 \text{ \AA} \text{ au lieu de } 16,23 \text{ \AA}. \\ \vec{c} &= - 2 \vec{A} + \vec{C} & c &= \sqrt{4 A^2 + C^2} & &= 9,52 \text{ \AA} \text{ au lieu de } 9,61 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

$$\text{et } \beta = 92,7^\circ \text{ au lieu de } 92,5^\circ.$$

Cette excellente concordance justifie notre hypothèse. La maille monoclinique M se déduit donc d'une maille de sous-structure (orthorhombique ou hexagonale) à l'aide de translations dans les deux dimensions du plan perpendiculaire à l'axe b de M ou B de O.

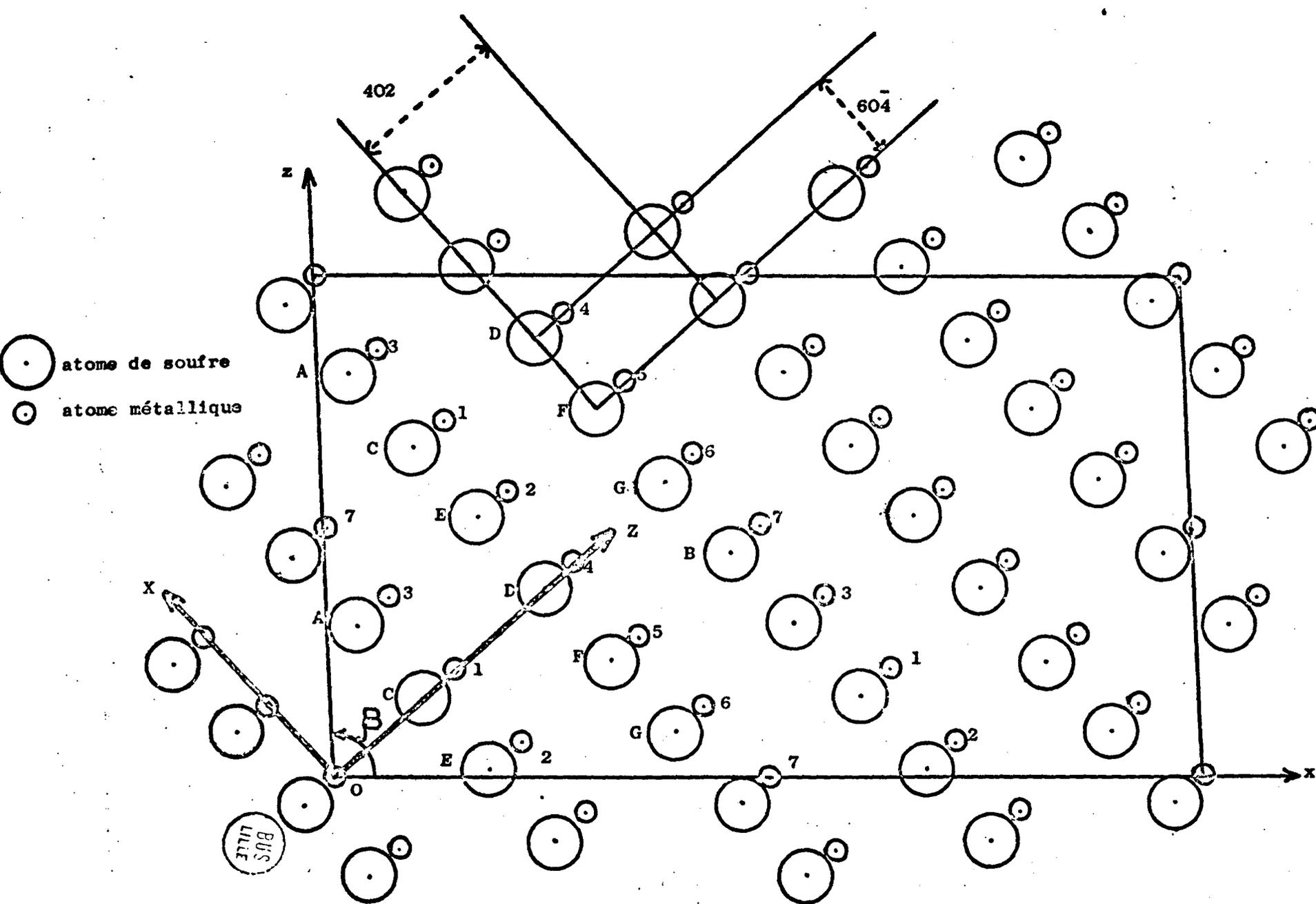


Figure 6 Projection sur xOz de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$

Dans la maille de la wurtzite, la position des atomes de soufre est fonction d'un paramètre  $u$ . Pour l'ensemble des composés cristallisant dans la wurtzite,  $u$  est toujours très voisin de 0,375. Cette valeur est adoptée pour préciser la figure 6.

#### Choix du groupe spatial.

Dans l'hypothèse où le groupe spatial est  $C 2/c$ , la projection  $x O z$  doit posséder un centre de symétrie. Or, il est clair sur la figure que si les positions métalliques admettent un tel centre de symétrie, ce n'est plus vrai pour ce qui concerne les positions de S.

En effet, les translations qui ont permis de trouver la maille  $M$  à partir de la maille  $O$  entraînent bien l'existence d'un plan de symétrie avec glissement  $c$  mais suppriment toute possibilité d'existence d'un centre de symétrie.

Le groupe spatial doit donc être  $Cc$ .

Ce groupe ne possède que des positions générales :

$$(4a) \quad x, y, z ; x, \bar{y}, 1/2 + z ; 1/2 + x, 1/2 + y, z ; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z.$$

Il faut vérifier que ces coordonnées sont applicables aux positions atomiques de la figure 6.

Dans la structure wurtzite, les coordonnées suivant l'axe  $y$  sont :

$$y_I = 0 \quad y_{II} = 1/2 \quad y_{III} = 2/6 \quad y_{IV} = 5/6.$$

Il est évident qu'il faut effectuer un changement d'origine sur  $Oy$  car il est impossible à partir de ces valeurs d'obtenir  $y, \bar{y}, 1/2 + y, 1/2 - y$ .

Soit  $O'$  la nouvelle origine, définie par  $OO' = a$ .

$$\text{Nous avons } y'_I = a \quad y'_{II} = a + 1/2 \quad y'_{III} = a + 2/6 \quad y'_{IV} = a + 5/6$$

$$\text{Si } y'_{III} = 1/2 - y'_{II} :$$

$$a + 2/6 = 3/6 - a - 3/6. \quad \text{Soit } a = - 1/6$$

D'où les nouvelles coordonnées  $y$  :

$$y'_I = 5/6 \quad y'_{II} = 2/6 \quad y'_{III} = 1/6 \quad y'_{IV} = 4/6$$

Nous vérifions que :

$$y'_{\text{I}} = - y'_{\text{III}} \quad ; \quad y'_{\text{II}} = 1/2 - y'_{\text{III}} \quad ; \quad y'_{\text{IV}} = 1/2 + y'_{\text{III}}$$

Pour les coordonnées x et z, il est inutile d'opérer un changement d'origine.

#### Positions possibles des cations dans le réseau H. C. de soufre.

Le réseau H. C. de soufre offre diverses possibilités pour placer les atomes métalliques.

Etant donnée l'analogie de la structure avec celle de la wurtzite, il est probable que 28 cations occupent les positions du Zn dans ZnS.

Mais, au total, il faut placer (24 Cu + 8 Si) soit 32 cations.

Le silicium est vraisemblablement en position tétraédrique, ainsi que le laissent prévoir toutes les études cristallographiques de ses composés. Ces positions sont au nombre de 56 mais en fait 28 d'entre elles seulement peuvent être raisonnablement utilisées, sinon les distances interatomiques deviennent trop faibles. Ce sont ces 28 positions qui sont repérées sur la figure 6.

D'après ce choix, il faut exclure le cuivre des positions trigonales ; là encore l'encombrement serait trop important.

Ayant placé (8 Si + 20 Cu) soit 28 cations en position tétraédrique, les 4 ions  $\text{Cu}^+$  restants doivent se trouver en position octaédrique.

#### Coordonnées atomiques probables.

Il ne nous a pas paru possible, vu le grand nombre d'atomes de l'unité asymétrique (15), de mener une étude quantitative de la structure. Nous pouvons cependant, à l'aide des considérations développées plus haut, donner les coordonnées atomiques probables des atomes de soufre et des atomes métalliques en position tétraédrique. Pour ce qui est du cuivre en position octaédrique, le choix est trop vaste pour être fait sans une étude quantitative.

Le tableau 3 donne les coordonnées déduites de la figure 6.

Tableau 3 : Positions atomiques du soufre et du métal tétraédrique.

Atome	S <sub>I</sub>	S <sub>II</sub>	S <sub>III</sub>	S <sub>IV</sub>	S <sub>V</sub>	S <sub>VI</sub>	S <sub>VII</sub>
x	0,030	0,463	0,104	0,248	0,173	0,322	0,392
y	0,333	0,333	0,833	0,167	0,333	0,667	0,167
z	0,300	0,440	0,156	0,365	0,000	0,222	0,078

Atome	M <sub>I</sub>	M <sub>II</sub>	M <sub>III</sub>	M <sub>IV</sub>	M <sub>V</sub>	M <sub>VI</sub>	M <sub>VII</sub>
x	0,144	0,212	0,070	0,288	0,362	0,431	0,000
y	0,167	0,667	0,667	0,833	0,333	0,833	0,833
z	0,214	0,073	0,350	0,427	0,279	0,142	0,000

BUS  
LILLE

Confirmation de l'aspect général de la structure.

Il était intéressant de confirmer les conclusions auxquelles nous étions parvenus. En effet, nous n'avons utilisé jusqu'alors, de manière qualitative, que les données expérimentales de la projection x o z. Aussi importait-il de vérifier notre schéma en considérant à leur tour les données de la projection x y o, c'est-à-dire les intensités h k o. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur un monocristal de faibles dimensions suivant les axes Ox et Oy de façon à réduire autant que possible l'influence de l'absorption.

Les clichés sont effectués par la technique des films multiples, après intégration des taches et les intensités mesurées au microdensitomètre. La correction de Lorentz polarisation est effectuée graphiquement. Les facteurs de structure résultants sont consignés dans le tableau 4.

Il s'agit alors de vérifier que les réflexions qui dominent le spectre appartiennent bien à la sous-structure wurtzite.

Les relations qui lient les périodes de répétition des mailles orthorhombique et monoclinique sont :

$$\begin{array}{lcl}
 a = & \begin{array}{c} \rightarrow \\ 3 A \end{array} & + \begin{array}{c} \rightarrow \\ 2 C \end{array} & h = & 3 H & + 2 L \\
 b = & \begin{array}{c} \rightarrow \\ B \end{array} & & \text{d'où} & k = & K \\
 c = & - 2 \begin{array}{c} \rightarrow \\ A \end{array} & + \begin{array}{c} \rightarrow \\ C \end{array} & & l = & - 2 H + L
 \end{array}$$

Or, si  $h_H$ ,  $k_H$  et  $l_H$  désignent les indices hexagonaux, il en résulte que

$$H = h_H \qquad K = 2 k_H + h_H \qquad L = l_H$$

La relation entre les indices de la maille hexagonale et ceux de la maille monoclinique (pour  $l = 0$ ) s'écrit :

$$h_H = h/7 \qquad k_H = \frac{7 k - h}{7} \qquad l_H = \frac{2 h}{7}$$

La condition pour qu'une réflexion h k o appartienne à la sous-structure est donc que l'indice h soit divisible par 7.

C'est le cas pour les réflexions 020 ; 040 ; 060 ; 710 ; 730 ; 750 ; 770 ; 14,20 ; 1440 dont les indices hexagonaux sont respectivement 010 ; 020 ; 030 ; 102 ; 112 ; 122 ; 132 ; 204 ; 214.

L'examen du tableau 4 permet de vérifier que ces réflexions dominent en effet très largement le spectre de la zone h k o.

Enfin, nous avons calculé à l'aide des programmes ERA 256, ERA 235 et ERA 210 (3) une sommation de Patterson aiguisée  $P_s$  (uvo).

L'aspect de  $P_s$  (uvo) est rendu sur la figure 7. En regard (figure 8) se trouve la projection x y o de la structure telle qu'on peut la déduire des coordonnées précédentes.

Nous relevons sur  $P_s$  (uvo) 7 pics d'intensité notable.

Pic n°	1	2	3	4	5	6	7
u	0,143	0,212	0,145	0,070	0,213	0,070	0,000
v	0	0,180	0,328	0,185	0,500	0,500	0,333

Tenant compte de la position de ces pics, il est possible de leur associer, sur la projection des liaisons Cu - Cu et Cu - S (qui doivent logiquement apparaître le plus clairement sur  $P_s$  (uvo)).

Quelques uns de ces vecteurs ont été numérotés de 1 à 7 pour mettre en évidence la correspondance avec la sommation de Patterson.

Remarque : Les échelles de  $P_s$  (uvo) et de la projection sont différentes.

Ainsi se trouve confirmée la structure hexagonale compacte de  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ . La solution exacte de la structure est, à cause du grand nombre d'atomes par unité asymétrique, un problème trop complexe. Néanmoins nous pensons en avoir donné l'allure générale par quelques considérations simples sur les intensités des principales zones diffractantes.

En conclusion, le composé  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  est essentiellement du type ionique. Sa structure se caractérise par un assemblage d'ions soufre hexagonal compact. L'existence d'une sous-structure du type wurtzite permet de penser que la plupart des ions métalliques  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Si}^{4+}$  sont en position tétraédrique.

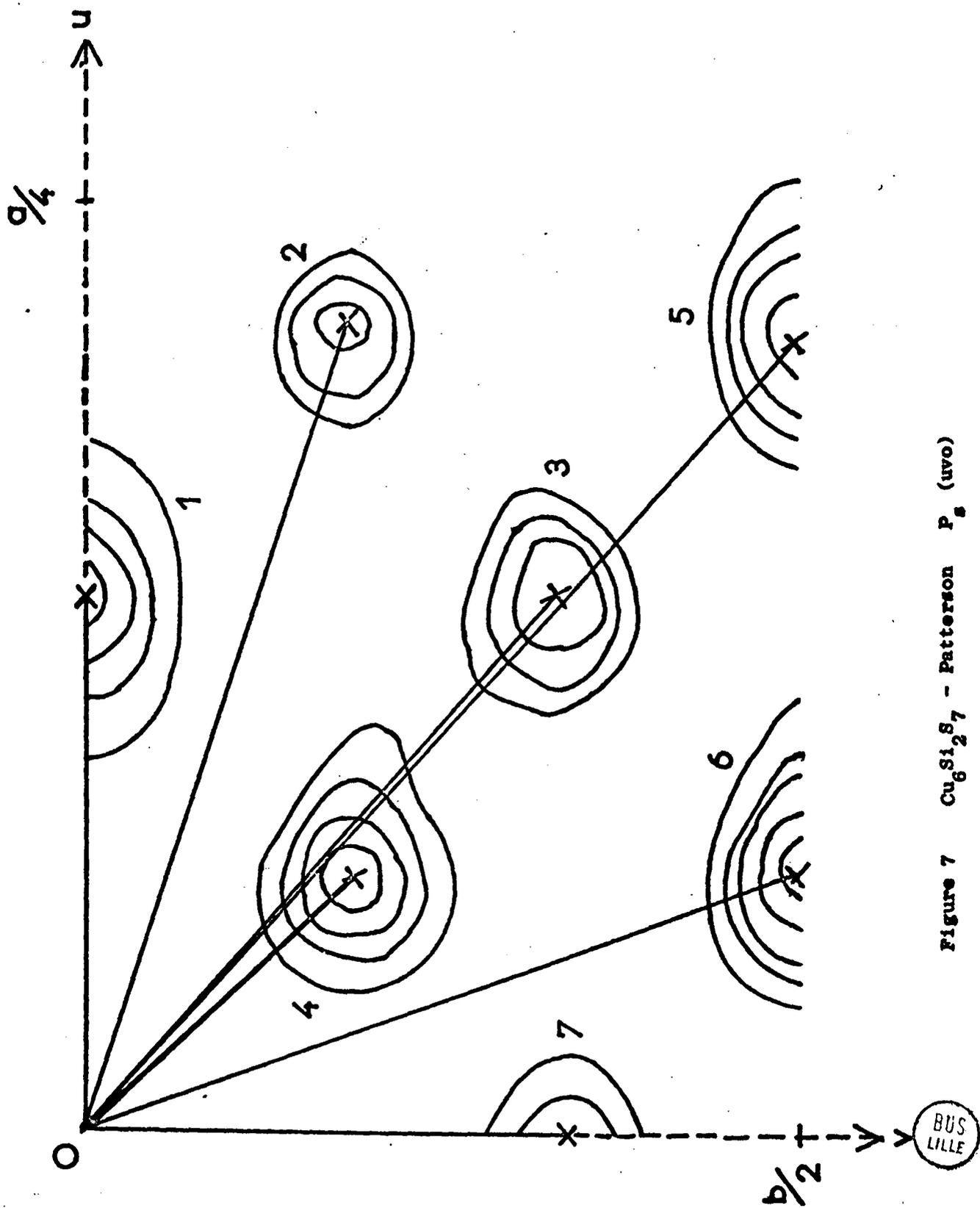


Figure 7  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  - Patterson  $P_u$  (uvo)



Tableau 4 : Facteurs de structures h k o de Cu<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

:				:					
l = 0	h	k	F <sub>o</sub>	:	l = 0	h	k	F <sub>o</sub>	:
2	0	:	0,87	:	15	1	:	1,72	:
4	0	:	5,11	:	17	1	:	5,83	:
6	0	:	9,26	:	0	2	:	28,20	:
8	0	:	10,13	:	2	2	:	1,70	:
10	0	:	6,00	:	4	2	:	3,67	:
12	0	:	1,58	:	6	2	:	9,15	:
14	0	:	18,40	:	8	2	:	9,03	:
16	0	:	9,60	:	10	2	:	4,75	:
18	0	:	16,25	:	12	2	:	3,03	:
1	1	:	2,31	:	14	2	:	9,50	:
3	1	:	5,03	:	16	2	:	1,64	:
5	1	:	0,94	:	18	2	:	7,43	:
7	1	:	22,80	:	1	3	:	10,62	:
9	1	:	4,07	:	3	3	:	7,54	:
11	1	:	9,78	:	5	3	:	1,30	:
13	1	:	4,34	:	7	3	:	38,50	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

BUS  
LILLE

Tableau 4 : Facteurs de structures h k o de  $\text{Cu}_6\text{Si}_7\text{S}_{17}$ . (suite).

$l = 0$	h	k	$F_o$	
9	3	:	2,56	:
11	3	:	9,75	:
13	3	:	7,44	:
15	3	:	2,31	:
17	3	:	8,20	:
0	4	:	35,62	:
2	4	:	3,54	:
4	4	:	2,98	:
6	4	:	3,40	:
8	4	:	4,28	:
10	4	:	6,74	:
12	4	:	4,17	:
14	4	:	1,57	1
16	4	:	5,93	:
1	5	:	14,40	:
3	5	:	8,85	:
		:		:

$l = 0$	h	k	$F_o$	
5	5	:	4,38	:
7	5	:	16,90	:
9	5	:	4,18	:
11	5	:	7,43	:
13	5	:	3,72	:
0	6	:	36,70	:
2	6	:	1,71	1
4	6	:	1,70	1
6	6	:	4,88	:
8	6	:	5,08	:
10	6	:	5,41	:
1	7	:	5,42	:
3	7	:	5,48	:
5	7	:	2,90	:
7	7	:	8,83	:
		:		:
		:		:

BUS  
LILLE

## ETUDE DU COMPOSE $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ .

Ce composé n'est stable qu'à haute température, dans une zone très réduite, de 910 à 930°C.

### Préparation de monocristaux.

Comme dans le cas de la phase  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ , ils sont obtenus en présence d'un excès de  $\text{SiS}_2$ . Cet excès ne gêne aucunement, les monocristaux étant facilement séparables de la matière polycristalline.

Des mélanges de composition voisine de  $n = 0,45$  sont portés quelques jours à 900° puis trempés brutalement : de petites plaquettes noires, parallélépipédiques peuvent être isolées.

Un cliché de poudre effectué après broyage de quelques monocristaux montre qu'il s'agit bien de la phase  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  dont la composition a été déterminée précédemment.

### Etude en rayonnement monochromatique.

La lamelle sélectionnée pour l'étude cristallographique présente les dimensions :  $0,3 \times 0,3 \times 0,1 \text{ mm}^3$ .

La face la plus développée est placée perpendiculairement au faisceau de rayons X non filtré. Le cliché de Laue par réflexion permet de déceler la présence de deux miroirs perpendiculaires. La symétrie de la maille est donc orthorhombique.

### Etude en rayonnement polychromatique.

Nous avons choisi d'abord comme axe de rotation une des grandes dimensions de la lamelle, qui se trouve être un axe de symétrie. Le cliché de cristal tournant donne une période d'identité le long de cet axe d'environ  $12,5 \text{ \AA}$ .

Les strates 0, 1 et 2 sont examinées par la méthode de Weissenberg, en équi-inclinaison. Après reconstruction des sections du réseau réciproque correspondantes, il est procédé à la comparaison des sections entre elles.

La comparaison des strates 1 et 2 permet de conclure à l'existence d'une face centrée.

En manière de vérification, un cliché de cristal tournant est alors effectué autour d'un deuxième axe de symétrie. La période de répétition mesurée est de l'ordre de  $15,4 \text{ \AA}$ .

L'examen des diagrammes de Weissenberg effectués en équi-inclinaison permet de vérifier l'existence d'une face centrée. La mesure précise des paramètres a été effectuée sur les clichés des strates équatoriales suivant les deux orientations utilisées. Le film était étalonné à l'aide de chlorure de sodium. Les valeurs suivantes ont été trouvées :

$$\begin{aligned} a &= 12,42 \text{ \AA} \\ b &= 15,21 \text{ \AA} \\ c &= 13,20 \text{ \AA} \end{aligned} \quad v = 2492 \text{ \AA}^3$$

Ces valeurs permettent l'indexation du diagramme de poudre (tableau 5).

#### Groupe spatial.

L'examen des différents clichés de Weissenberg permet de dresser le tableau des conditions de réflexion :

$$\begin{aligned} h k l &: \text{ si } h + k = 2n \quad \text{maille centrée sur la face C} \\ o k l &: \quad (k = 2n) \\ h o l &: \quad (h = 2n) \\ h . k o &: \quad (h + k = 2n) \\ h . b o &: \quad (h = 2n) \\ o . k o &: \quad (k = 2n) \\ o o l &: \quad l = 2n \quad \text{axe hélicoïdal } 2_1 \end{aligned}$$

Ces conditions mènent à un seul groupe orthorhombique de classe 222 :

$$D_2^5 - C 222_1.$$

Nombre de molécules par maille.

La densité mesurée dans le tétrachlorure de carbone vaut 4,315. Cette valeur conduit à admettre 16 molécules de  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  par maille, soit 64 atomes de cuivre, 16 de silicium et 64 de soufre.

Mise en évidence de la disposition des atomes de soufre.

Le nombre d'atomes par maille étant extrêmement élevé, il ne nous a pas été possible de résoudre la structure de  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  de façon quantitative. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence la disposition des atomes métalloïdiques à l'aide des dimensions de la maille et des intensités des principales réflexions.

En considérant d'abord les valeurs des paramètres, nous remarquons que :

$$a/c = 0,941 = \frac{2\sqrt{2}}{3}$$

$$b/c = 1,150 = \frac{2\sqrt{3}}{3}$$

Ces rapports sont caractéristiques d'un assemblage hexagonal compact.

Comment sera disposé cet assemblage par rapport aux axes ?

Si nous adoptons pour le rayons ionique du soufre la valeur  $R_{\text{S}^{2-}} = 1,90 \text{ \AA}$  (valeur légèrement supérieure à celle qui est généralement retenue  $R_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$ ) nous trouvons :

$$b = 8 R_{\text{S}^{2-}}$$

$$c = 4\sqrt{3} R_{\text{S}^{2-}}$$

Il apparaît donc que l'assemblage hexagonal compact est constitué de 4 couches d'ions  $\text{S}^{2-}$  parallèles au plan y o z.

La figure 9 donne la représentation de la maille dans de telles conditions. O est une origine arbitraire permettant de définir le contenu de cette maille sans tenir compte de ses éléments de symétrie.

Il faut ensuite contrôler si une telle représentation s'accorde avec le groupe spatial défini plus haut  $C 222_1$ .

Tableau 5 : Diagramme de poudre de Cu SiS<sub>4</sub>

4 θ	I	1/d <sup>2</sup> tr. 10 <sup>4</sup>	1/d <sup>2</sup> cal. 10 <sup>4</sup>	h k l
22,50	mf	161,9	165,3	111
26,85	mf	230,5	230,3 229,2	021 002
31,50	mf	316,4	316,6	201
35,70	mF	658,5	661,5	222
46,70	f	690,2	688,7 692,0	023 040
54,00	TF	918,6	921,2 916,8	042 004
54,80	TF	945,1	951,3 948,0	240 223
55,50	mf	969,3	971,2	310
56,55	mf	1006	1009	241
57,40	F	1035	1037	400
59,00	mF	1033	1090 1095	024 401
61,80	mF	1196	1200	332
63,60	m	1265	1266 1238	402 421

Les positions équivalentes de ce groupe sont :

- 8 (c)  $x, y, z ; x, \bar{y}, \bar{z} ; \bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z ; \bar{x}, y, 1/2 - z ;$   
 $1/2 + x, 1/2 + y, z ; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z} ;$   
 $1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z ; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z.$
- 4 (b)  $o, y, 1/4 ; o, \bar{y}, 3/4 ; 1/2, 1/2 + y, 1/4 ; 1/2, 1/2 - y, 3/4.$
- 4 (a)  $x, o, o ; \bar{x}, o, 1/2 ; 1/2 + x, 1/2, o ; 1/2 - x, 1/2, 1/2.$

En fait, toutes nos tentatives pour placer l'assemblage hexagonal dans un tel cadre ont échoué : quelle que soit l'origine adoptée, le groupe  $C 222_1$  ne convient pas pour reproduire le réseau d'ions  $S^{2-}$ .

Un examen plus poussé des diagrammes de Weissenberg montre que la tache 005 n'est pas totalement absente des clichés  $o k l$  et  $h o l$ . Elle est peu visible car située dans la traînée de 004. Il est donc permis de penser que l'axe hélicoïdal n'existe pas réellement mais la répartition des atomes est telle que les intensités de la zone  $h o o$  avec  $h$  impair sont très faibles ou nulles.

Cette hypothèse, donne le choix entre trois groupes spatiaux :

$C 222$ ,  $C m m 2$  et  $C m m m$ .

La reproduction de l'assemblage hexagonal compact dans chacun de ces trois groupes montre que seul  $C m m 2$  convient. Les positions équivalentes de ce groupe sont :

- $(o, o, o ; 1/2, 1/2, o) +$
- 8 f  $x, y, z ; \bar{x}, \bar{y}, z ; \bar{x}, y, z ; x, \bar{y}, z.$
- 4 e  $o, y, z ; o, \bar{y}, z.$
- 4 d  $x, o, z ; \bar{x}, o, z.$
- 4 c  $1/4, 1/4, z ; 1/4, 3/4, z.$
- 2 b  $o, 1/2, z.$
- 2 a  $o, o, z.$

En conservant l'origine en O, les ions  $S^{2-}$  se placent de la manière suivante :

2 ions en position	8 f	soit	16 $S^{2-}$
6 ions en position	4 e	soit	24 $S^{2-}$
2 ions en position	4 d	soit	8 $S^{2-}$
2 ions en position	4 c	soit	8 $S^{2-}$
2 ions en position	2 b	soit	4 $S^{2-}$
2 ions en position	2 b	soit	4 $S^{2-}$
	Total		64 $S^{2-}$

Les coordonnées de ces ions sont réunies dans le tableau n° 6.

Elles permettent d'obtenir quatre couches d'ions  $S^{2-}$  situées aux niveaux  $x = 0$ ,  $x = 1/4$ ,  $x = 1/2$  et  $x = 3/4$ . Une telle disposition rappelle beaucoup celle de l'olivine  $Mg_2SiO_4$  : dans ce composé les ions  $O^{2-}$  forment un réseau hexagonal compact où se logent le silicium en position tétraédrique et le magnésium en position octaédrique.

Par analogie avec  $Mg_2SiO_4$ , il est aisé de supposer que les ions métalliques se placent de la même manière ; le cuivre se placera au centre des octaèdres et le silicium au centre des tétraèdres.

La maille contient 64 atomes de soufre : les 64 atomes de Cu occupent les 64 cavités octaédriques. Moyennant l'utilisation de 4 positions 4 e et de 6 positions 8 f, 64 atomes métalliques se placent en position octaédrique. Le tableau 7 donne les coordonnées de ces positions.

Quant aux atomes de silicium, le choix est vaste : pour ce qui concerne leurs coordonnées y et z, ils peuvent se placer sur une des positions de multiplicité 4 ou deux positions de multiplicité 2 des atomes de soufre.

Tableau 6 : Coordonnées atomiques du soufre.

Atome n°	position	x	y	z
1	8 f	0,250	0,125	0,250
2	8 f	0,250	0,125	0,750
3	4 e	0,000	0,125	0,083
4	4 e	0,000	0,375	0,083
5	4 e	0,000	0,125	0,583
6	4 e	0,000	0,375	0,583
7	4 e	0,000	0,250	0,333
8	4 e	0,000	0,250	0,833
9	4 d	0,250	0,000	0,000
10	4 d	0,250	0,000	0,500
11	4 c	0,250	0,250	0,000
12	4 c	0,250	0,250	0,500
13	2 b	0,000	0,500	0,333
14	2 b	0,000	0,500	0,833
15	2 a	0,000	0,000	0,333
16	2 a	0,000	0,000	0,833

LILLE

Tableau n° 7 : Position des cavités octaédriques.

cavité	position	x	y	z
A	4 d	0,125	0,000	0,166
B	4 d	0,375	0,000	0,166
C	4 d	0,125	0,000	0,666
D	4 d	0,375	0,000	0,666
E	8 f	0,125	0,125	0,415
F	8 f	0,375	0,125	0,415
G	8 f	0,125	0,125	0,916
H	8 f	0,375	0,125	0,916
I	8 f	0,125	0,250	0,166
J	8 f	0,125	0,250	0,666

Sommation de Patterson  $P_g$  (ovw).

Il n'a été jusqu'ici considéré que les seules dimensions de la maille pour bâtir notre hypothèse sur la structure de  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ . Il convient, sinon de la vérifier (ceci nécessiterait une étude quantitative complexe étant donné le grand nombre d'atomes de la maille), du moins de la justifier en examinant les intensités des réflexions.

Nous avons donc mesuré, après prise d'un cliché intégré les intensités de la zone 0 k l. Après correction de Lorentz polarisation, les facteurs de structure résultants sont réunis dans le tableau 8.

Tableau 8 : Facteurs de structure F o k l de Cu<sub>4</sub>SiS<sub>4</sub>.

h = 0 k l		Fo	:	:
02	2	3,21	:	0
0	3	1,04	:	1
0	4	20,15	:	0
0	5	1,41	:	1
0	6	12,23	:	0
0	7	1,74	:	1
0	8	7,33	:	0
0	9	2,08	:	1
0	10	11,67	:	0
0	11	2,38	:	1
0	12	22,00	:	0
0	13	2,41	:	1
0	14	2,31	:	1
2	2	5,22	:	0
2	3	1,11	:	1
2	4	6,65	:	0
2	5	7,98	:	0
2	6	7,53	:	0
2	7	8,30	:	0
2	8	11,38	:	0
2	9	3,45	:	0
2	10	2,25	:	1
2	11	7,17	:	0
2	12	12,06	:	0
2	13	7,98	:	0
:	:	:	:	:

h = 0 k l		Fo	:	:
2	14	12,50	:	0
4	0	5,87	:	0
4	1	1,13	:	1
4	2	23,45	:	0
4	3	3,96	:	0
4	4	4,73	:	0
4	5	3,26	:	0
4	6	30,63	:	0
4	7	5,23	:	0
4	8	2,05	:	1
4	9	2,20	:	1
4	10	13,93	:	0
4	11	3,93	:	0
4	12	6,91	:	0
4	13	2,39	:	1
4	14	9,12	:	0
6	1	7,05	:	0
6	2	5,96	:	0
6	3	2,55	:	0
6	4	7,18	:	0
6	5	1,79	:	1
6	6	7,04	:	0
6	7	2,90	:	0
6	8	7,56	:	0
6	9	6,52	:	0
:	:	:	:	:



Remarque : 0 en 3ème colonne signifie réflexion observée

1 en 3ème colonne signifie réflexion non observée

h	k	l	Fo	
6	10	:	5,17	: 0
6	11	:	5,28	: 0
6	12	:	8,45	: 0
6	13	:	3,27	: 0
6	14	:	9,77	: 0
8	0	:	30,55	: 0
8	1	:	2,84	: 0
8	2	:	1,78	: 1
8	3	:	1,83	: 1
8	4	:	22,02	: 0
8	5	:	3,10	: 0
8	6	:	2,11	: 1
8	7	:	5,47	: 0
8	8	:	8,28	: 0
8	9	:	5,18	: 0
8	10	:	7,19	: 0
8	11	:	2,41	: 1
8	12	:	20,25	: 0
10	1	:	6,15	: 0
10	2	:	12,43	: 0
10	3	:	9,05	: 0
10	4	:	7,37	: 0
10	5	:	2,25	: 1
10	6	:	2,32	: 1
10	7	:	3,90	: 0
10	8	:	2,42	: 1
10	9	:	2,44	: 1
10	10	:	8,28	: 0

h	k	l	Fo	
10	11	:	2,30	: 1
10	12	:	12,00	: 0
12	0	:	2,31	: 1
12	1	:	3,77	: 0
12	2	:	10,75	: 0
12	3	:	2,36	: 1
12	4	:	2,39	: 1
12	5	:	2,41	: 1
12	6	:	20,95	: 0
12	7	:	3,98	: 0
12	8	:	3,92	: 0
12	9	:	2,33	: 1
12	10	:	13,63	: 0
14	1	:	2,44	: 1
14	2	:	5,48	: 0
14	3	:	2,44	: 1
14	4	:	8,40	: 0
14	5	:	2,40	: 1
14	6	:	5,29	: 0
14	7	:	2,28	: 1
14	8	:	11,97	: 0
14	9	:	2,04	: 1
14	10	:	6,72	: 0
16	0	:	17,90	: 0
16	1	:	2,31	: 1
16	2	:	2,28	: 1
16	3	:	2,25	: 1
16	4	:	9,95	: 0



Les intensités les plus remarquables sont les suivantes :

0, 0, 4 ; 0, 0, 12 ; 0, 4, 2 ; 0, 4, 6 ; 0, 8, 0 ; 0, 8, 4 ; 0, 8, 12 ; 0, 12, 6.  
Ces réflexions dominent très nettement le spectre  $o k l$ .

On peut vérifier sur la figure 9 où figurent quelques uns des plans réticulaires correspondants qu'elles mettent effectivement en jeu des plans de grande densité atomique.

Les coordonnées données dans les tableaux 6 et 7 sont évidemment celles d'un assemblage hexagonal compact idéal, il est vraisemblable que les coordonnées réelles sont légèrement différentes. Néanmoins, il est possible de vérifier un fait expérimental : tant sur les clichés de cristal tournant que sur les clichés de Weissenberg équi-inclinés, les réflexions du type  $h k l$  avec  $h$  et  $k$  impairs sont extrêmement faibles.

L'expression du facteur de structure pour le groupe  $C m m 2$  est :

$$A = m \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y \cos 2\pi l z$$

$$B = m \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y \sin 2\pi l z$$

Pour tous les atomes qui ont  $x$  ou  $y = 0,250$ , et si  $h$  et  $k$  sont impairs  $A = B = 0$ . Ceci élimine la contribution de 40 atomes de soufre et de 16 atomes de cuivre.

Quant aux atomes restants, leurs contributions s'annulent deux à deux. Ainsi, par exemple, pour les atomes de cuivre A et B ;

$$A_A = m \cos 2\pi \frac{h}{8} \cos 2\pi l z \quad A_B = m \cos 2\pi \frac{3h}{8} \cos 2\pi l z$$

$$B_A = m \cos 2\pi \frac{h}{8} \sin 2\pi l z \quad B_B = m \cos 2\pi \frac{3h}{8} \sin 2\pi l z$$

$$A_A = -A_B \quad B_A = -B_B$$

En réalité l'extinction n'est pas totale, ce qui prouve que les coordonnées sont légèrement différentes des valeurs déjà données.

Enfin, pour justifier nos hypothèses, nous avons calculé à l'aide des intensités observées une sommation de Patterson  $P_s$  (ovw). Elle est représentée sur la figure 10. L'assemblage hexagonal compact y apparaît très clairement.

En conclusion,  $Cu_4SiS_4$  est un composé de type ionique comme  $Cu_2Si_2S_7$  : sa structure, caractérisée par un assemblage hexagonal compact d'ions  $S^{2-}$ , est semblable à celle de l'olivine  $Mg_2SiO_4$ .

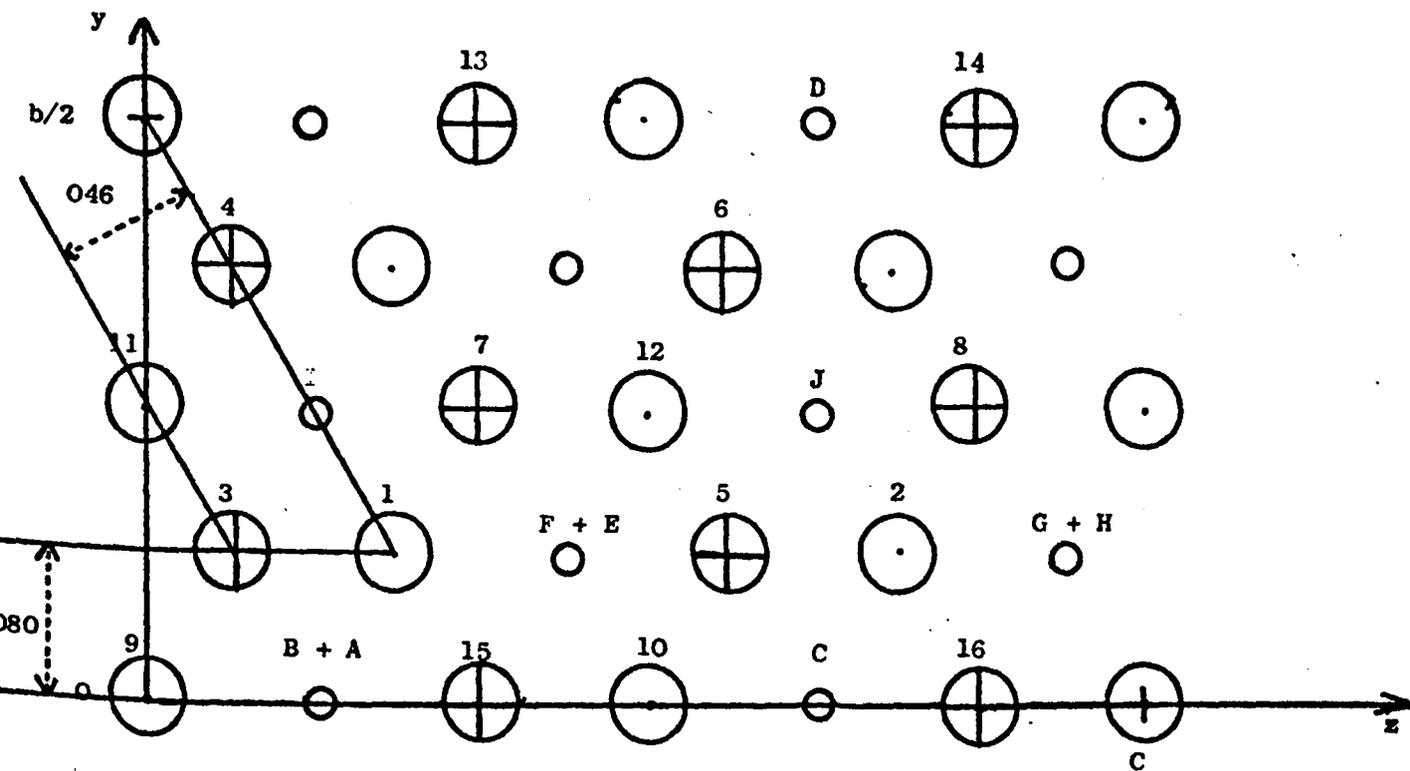


Figure 9  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  Projection sur  $yOz$ .

 soufre  $x = 0 ; 1/2$ 
 soufre  $x = 1/4 ; 3/4$ 
 atome métallique

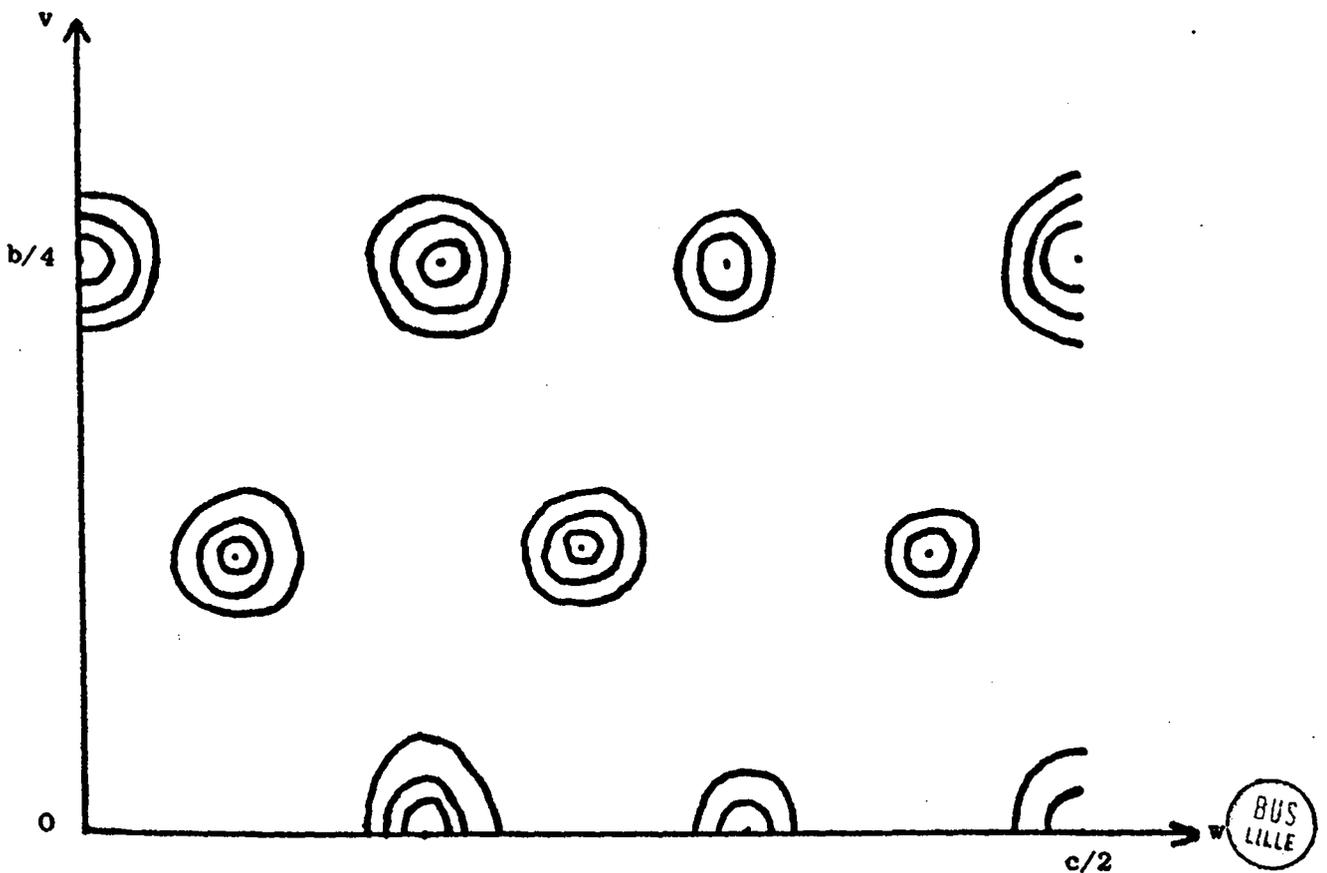


Figure 10  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  - Patterson  $P_s$  (Ovw).

## ETUDE DU COMPOSE $Cu_3SiS_6$ .

C'est la seule phase du diagramme d'équilibre qui soit stable à toute température.

### Préparation de monocristaux.

Ils sont très faciles à obtenir : chauffage à  $600^\circ$  d'un mélange légèrement trop riche en  $SiS_2$ . Il se développe au bout d'une dizaine de jours de magnifiques monocristaux exhibant des faces très brillantes. On peut même remarquer sur certains une structure en gradins traduisant un sens de croissance préférentiel. D'une façon générale, la face la plus développée est celle qui correspond aux plans réticulaires (111).

### Eléments de symétrie de la maille.

L'étude en rayonnement polychromatique par la méthode de Laue en retour a montré l'existence d'axes de symétrie binaires, tertiaires et quaternaires : la maille possède donc une symétrie cubique.

### Etude en rayonnement monochromatique.

Un cliché de cristal tournant est alors effectué autour de l'axe quaternaire du cristal. L'aspect du diagramme est très significatif par ses zones de réflexion intenses pour lesquelles la période d'identité dans le réseau direct vaut environ  $9,8 \text{ \AA}$ . Entre ces zones se trouvent des strates où les réflexions sont d'intensité faible. Entre deux strates intenses existent deux strates faibles dont la période d'identité dans l'espace réciproque est le tiers de la précédente soit  $0,0525$ .

Des clichés de Weissenberg sont effectués sur les strates principales 0, 1 et 2. La reconstruction du réseau réciproque permet de vérifier que la maille

est effectivement cubique : les sections perpendiculaires à l'axe de rotation sont des carrés de  $9,8 \text{ \AA}$  de côté.

Il convient donc d'attribuer les strates faibles à l'existence d'une surstructure du réseau cubique. Nous verrons dans le chapitre IV que cette surstructure est justifiable.

#### Détermination précise du paramètre.

Elle n'a pas été faite, cette fois, sur les clichés de Weissenberg. L'utilisation d'un cristal d'assez grandes dimensions ( $1,5 \times 1,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$ ), de manière à pouvoir repérer facilement la direction de l'axe quaternaire, provoque des erreurs dues à l'absorption.

La symétrie du cristal étant élevée, il est possible de faire la détermination sur le diagramme de poudre : l'indexation des raies sans ambiguïté est aisée. Le cliché est étalonné à l'aide du chlorure de sodium.

La mesure, faite sur les raies 320 et 321 proches de la raie 222 de NaCl donne  $a = 9,81 \text{ \AA}$ .

Le tableau 9 montre l'indexation du diagramme de poudre. Un certain nombre de raies ne peuvent être indexées sur la base de la maille cubique : elles sont signalées par la lettre S car elles appartiennent en fait à la surstructure au vu du diagramme de cristal tournant.

#### Groupe spatial.

La comparaison des clichés des strates 0 et 2 montre d'une part que les réflexions du type  $h k l$  n'obéissent à aucune loi d'extinction : la maille est donc primitive. D'autre part les taches du type  $h o o$  (ou  $o k o$ ) n'existent que si  $h = 2 n$ . Cette condition traduit l'existence d'un axe hélicoïdal  $2_1$  ou  $4_2$ .

Les groupes spatiaux possibles sont, d'après les Tables Internationales :

$P 2_1 3$       et  $P 4_2 32$

Il faut cependant remarquer que la condition ( $h = 2n$ ) n'est pas absolument vérifiée : la réflexion 300 apparaît faiblement sur le cliché. Il est donc possible que l'absence des taches  $h\ 0\ 0$  avec  $h$  impair ne soit pas due à la symétrie de la maille mais plutôt à des causes structurales. Dans ce cas, nous aurions le choix entre les groupes spatiaux suivants :

P 23      P m 3      P 432      P  $\bar{4}3m$       P m 3 m.

#### Nombre de molécules par maille.

La densité macroscopique mesurée dans le tétrachlorure de carbone vaut 5,05. Avec un volume de  $942 \text{ \AA}^3$ , cela conduit à considérer que la maille contient 4 molécules de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .

#### Surstructure.

Il n'a pas été possible de déterminer la maille de surstructure à l'aide des clichés de Weissenberg. En effet, les strates les plus intenses sont les premières : le paramètre réciproque étant très faible (0,0525), il est extrêmement difficile d'isoler une strate à l'aide de l'écran. Cela devient possible pour les strates supérieures mais alors l'intensité des taches de surstructure est tellement faible qu'il est impossible d'en tirer des conclusions valables.

#### Structure.

L'impossibilité de définir rigoureusement le groupe spatial n'a pas permis une étude structurale, même qualitative.

Tableau n° 9 : Diagramme de poudre de  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .

d Å	I	h k l
5,675	30	111
4,923	5	200
4,370	5	210
3,476	5	220
3,275	45	300
3,097	25	310
2,956	30	311
2,837	100	222
2,833	70	S
2,720	20	320
2,619	30	321
2,377	10	410
2,313	20	411
2,265	20	S
2,252	60	331

d Å	I	h k l
2,212	10	S
2,189	25	420
2,139	10	421
2,092	20	332
2,079	20	S
2,004	30	422
1,992	20	S
1,963	20	430
1,923	30	431
1,886	60	333
1,822	5	520
1,789	5	521
1,745	25	S
1,735	50	440



S Y S T E M E    B I N A I R E     $\text{SiS}_2 - \text{Ag}_2\text{S}$

DIAGRAMME D'EQUILIBRE AU-DESSUS DE 600°

L'étude du système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  met donc en évidence un certain nombre de phases et il nous a semblé intéressant d'effectuer la même étude dans le cas du système  $\text{SiS}_2 - \text{Ag}_2\text{S}$ . En effet, la grosseur de l'ion métallique peut jouer un rôle important dans le nombre et la composition des phases d'un tel système : l'ion  $\text{Cu}^+$  est nettement moins volumineux que l'ion  $\text{Ag}^+$ .

Mise en évidence des phases.

Le sulfure de silicium, trop délicat à manipuler, est remplacé dans la préparation des phases par le mélange (Si + 2 S). Le sulfure d'argent est préparé par voie humide :  $\text{Ag}_2\text{S}$  est précipité dans une solution de nitrate d'argent par  $\text{H}_2\text{S}$ . Le précipité, lavé plusieurs fois par décantation est filtré puis séché sous vide. En fait, il reste malgré tout des traces d'eau et même d'acide nitrique. Aussi le séchage n'est-il parfait qu'à 300° sous courant d'hydrogène sulfuré desséché. Le sulfure d'argent résultant correspond à la phase monoclinique de basse température. Le tableau 10 donne l'indexation des raies de son diagramme de poudre.

Les mélanges  $\text{Ag}_2\text{S} + (\text{Si} + 2 \text{S})$  sont encore caractérisés par le rapport :

$$n = \frac{\text{nb de moles de } \text{Ag}_2\text{S}}{\text{nb de moles } (\text{Ag}_2\text{S} + \text{SiS}_2)}$$

Après pesée et broyage au mortier d'agate, les mélanges sont introduits dans un tube de silice qui est scellé sous un vide de  $10^{-2}$  mm de Hg.

Tableau 10 : Diagramme de poudre de  $Ag_2S$  monoclinique.

d Å	I	h k l	d Å	I	h k l
4,010	f	$\bar{1}01$	2,627	TF	$\bar{1}21$
3,613	tf	110	2,600	F	022
3,474	mF	$\bar{1}11$	2,473	mF	112
3,415	mf	012	2,456	F	121
3,113	F	111	2,440	mF	013
2,860	F	$\bar{1}12$	2,396	F	$\bar{1}03$
2,687	mF	120	2,225	F	031
:	:	:	:	:	:

Une première étude porte sur des produits chauffés quatre jours à  $800^\circ$  puis trempés dans l'eau glacée : n varie de 0 à 1 avec  $\Delta n = 0,1$ .

Pour  $n = 0,90$ , le tube contient une poudre noire et un culot fondu à l'aspect métallique : il s'agit de sulfure d'argent en excès.

Pour  $n = 0,80$ ,  $Ag_2S$  excédentaire a disparu et le spectre de rayons X de la poudre, totalement différent de celui de  $Ag_2S$ , indique une nouvelle phase.

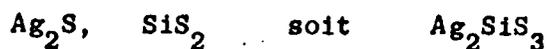
Pour  $n = 0,70$ , de petits îlots rouges apparaissent dans la poudre noire. Le cliché de rayons X indique toujours la présence de la phase précédente mais de nouvelles raies laissent présager l'apparition d'un nouveau composé dont les raies existent seules pour  $n = 0,60$  et diffèrent du précédent. La poudre obtenue est rouge brique.

Pour  $n = 0,50$ , la poudre est jaune verdâtre, le spectre X est encore différent des deux autres.

Pour  $n < 0,50$ , ce spectre se maintient et nous notons l'apparition des raies du sulfure de silicium en excès.

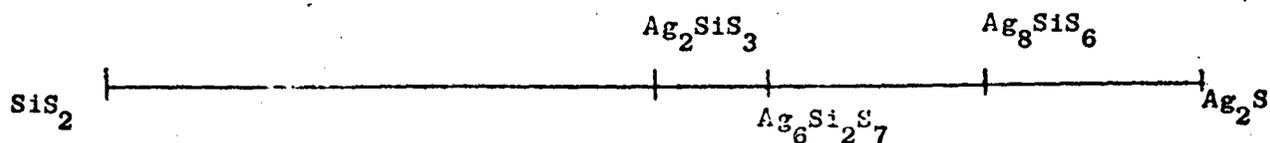
Il semble donc que nous soyons en présence de trois phases binaires. Il reste à préciser leur composition à l'aide de mélanges de fractions molaires voisines de 0,80, 0,60 et 0,50.

Après un traitement thermique identique, de tels mélanges sont analysés à l'aide des rayons X. Ils permettent de définir la composition des trois composés isolés à 800° après trempe.



Une deuxième étude du système a été faite sur des mélanges identiques chauffés à 800° mais cette fois non trempés. Les spectres de rayons X des différents points du diagramme sont en tous points semblables à ceux obtenus précédemment.

Les courbes d'analyse thermique différentielle effectuées sur les phases de composition ci-dessus jusqu'à 950°C ne révèlent aucun phénomène intéressant, hormis la fusion. Le système binaire  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  comprend donc uniquement les phases  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ ,  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  résumées sur le schéma ci-dessous.



#### Etude cristallographique des différentes phases.

##### $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ :

Ce composé n'a pas fourni de monocristaux, quelles que soient les températures auxquelles il a été porté. Aussi ne pouvons-nous donner, aux fins d'identification, que la position des raies de son diagramme de poudre (Tableau 11).

Un composé analogue existe dans le système  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  :  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  cristallise pour certains (15) dans le système cubique avec  $a = 21,11 \text{ \AA}$ , pour d'autres (16) dans le système orthorhombique avec  $a = 12,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,93 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,81 \text{ \AA}$ . Le spectre de la phase cubique donné par le fichier A.S.T.M. montre quelques analogies avec celui de  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . La quatrième colonne du tableau 11 indique les raies principales de  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . On peut vérifier qu'elles coïncident à peu près toutes avec les raies intenses de  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . Il est probable que l'arrangement de l'argent dans le réseau (Ag est responsable des raies fortes) reste le même dans les deux composés. Il est néanmoins hasardeux de tirer de cette analogie une conclusion quant au système cristallin de  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  à cause de la complexité de son diagramme de poudre.

$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  n'ont pas donné de monocristaux. Ils sont identifiés par leur diagramme de poudre (Tableaux 12 et 13).

#### Propriétés des phases du système $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ .

- $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  est une poudre noire.
- $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  une poudre rouge brique.
- $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  est une poudre jaune verdâtre.

Le point de fusion de  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  est très net et se situe à  $950^\circ$ . Par contre  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  présente une surfusion très importante : la fusion, examinée par A.T.D. en tube scellé se produit à  $735^\circ$ , la cristallisation à  $660^\circ$ . Le pic de fusion est très large tandis que le pic de solidification est très étroit, ce qui correspond bien à un phénomène de surfusion. Il en est de même pour le composé  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  qui fond à  $710^\circ$  et se solidifie à  $620^\circ$ .

Les trois composés sont sensibles à l'action de l'eau : à la différence des phases du système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ , l'eau les attaque lentement, les acides non oxydants dilués ou concentrés plus rapidement. Le sulfure de silicium est alors hydrolysé avec dégagement de  $\text{H}_2\text{S}$ . Le résidu est constitué de sulfure d'argent monoclinique et de silice.

Tableau 11 : Diagramme de poudre de  $Ag_8SiS_6$ .

$4\theta$	:	I	$: 10^4/d^2 \text{ \AA}^{-2}$	:	$Ag_8SiS_6$	:	$10^4/d^2$
29,40	:	F	:	276,0	:		
31,80	:	mf	:	322,4	:		
46,40	:	f	:	681,5	:		
48,00	:	mF	:	728,6	:		
49,65	:	f	:	778,5	:		
50,55	:	f	:	806,5	:		
52,45	:	f	:	867,2	:		
53,55	:	tf	:	903,3	:		
56,20	:	F	:	993,4	:		
57,70	:	mF	:	1032	:	1014	
58,60	:	mF	:	1078	:		
59,10	:	TF	:	1096	:	1093	
60,20	:	mF	:	1136	:		
61,30	:	tf	:	1177	:		
63,70	:	mf	:	1269	:		
64,50	:	mF	:	1300	:	1304	
67,05	:	TF	:	1402	:	1408	
68,15	:	mf	:	1447	:		
69,25	:	mF	:	1492	:		
70,20	:	mF	:	1533	:		
	:		:		:		
	:		:		:		

$4\theta$	:	I	$: 10^4/d^2 \text{ \AA}^{-2}$	:	$Ag_8SiS_6$	:	$10^4/d^2$
71,85	:	mF	:	1603	:		
73,10	:	mF	:	1657	:		
73,70	:	mF	:	1684	:	1679	
74,30	:	mf	:	1710	:		
74,80	:	mf	:	1733	:		
75,80	:	f	:	1777	:		
76,70	:	F	:	1818	:		
78,00	:	mF	:	1878	:		
81,60	:	mF	:	2048	:		
83,10	:	mf	:	2121	:	2145	
87,75	:	f	:	2352	:		
89,05	:	F	:	2419	:	2427	
89,65	:	mF	:	2450	:		
90,55	:	tf	:	2496	:		
92,05	:	tf	:	275	:		
93,35	:	f	:	2645	:		
95,30	:	f	:	2750	:		
97,10	:	mf	:	2849	:		
97,90	:	F	:	2893	:	2887	
	:		:		:		
	:		:		:		



Tableau 12 : Diagramme de poudre de Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

4 θ	:	I	:	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> Å <sup>-2</sup>
28,30	:	tf	:	255,7
29,10	:	tf	:	270,3
33,15	:	mF	:	350,0
34,25	:	f	:	373,4
36,75	:	mF	:	429,5
40,35	:	mF	:	516,8
43,80	:	f	:	608,2
45,20	:	f	:	647,2
46,80	:	mF	:	693,1
47,85	:	mF	:	723,8
48,85	:	mF	:	753,9
49,75	:	tf	:	781,5
50,35	:	tf	:	800,2
52,45	:	mf	:	867,2
53,35	:	F	:	896,6
55,30	:	mF	:	962,4
57,10	:	mF	:	1025
:	:	:	:	:

4 θ	:	I	:	10/d <sup>2</sup> Å <sup>-2</sup>
57,70	:	mF	:	1046
58,75	:	mf	:	1083
59,40	:	mF	:	1107
60,60	:	F	:	1151
62,80	:	TF	:	1234
65,30	:	mf	:	1332
65,85	:	mf	:	1353
67,25	:	mF	:	1410
68,15	:	f	:	1446
69,55	:	mF	:	1505
70,85	:	mF	:	1560
74,45	:	F	:	1717
76,20	:	mF	:	1796
78,80	:	mf	:	1915
81,90	:	mF	:	2014
82,00	:	mF	:	2067
83,90	:	f	:	2160
:	:	:	:	:

BUS  
LILLE

Tableau 13 : Diagramme de poudre  $Ag_2SiS_3$ .

$4\theta$	:	I	:	$10^4/d^2 \text{ \AA}^{-2}$
30,10	:	mF	:	289,1
30,50	:	mF	:	296,8
37,55	:	f	:	448,2
40,35	:	mF	:	516,8
40,75	:	mF	:	527,0
48,00	:	TF	:	728,6
49,05	:	mF	:	760,0
53,25	:	mF	:	893,3
53,95	:	mF	:	916,6
55,75	:	mf	:	977,5
59,80	:	mf	:	1122
60,30	:	mf	:	1140
61,40	:	mF	:	1181
61,80	:	mf	:	1196
62,70	:	F	:	1230
67,20	:	mf	:	1408
68,05	:	mf	:	1442
71,15	:	F	:	1573
:	:	:	:	:

$4\theta$	:	I	:	$10^4/d^2 \text{ \AA}^{-2}$
72,15	:	F	:	1616
73,55	:	F	:	1677
75,15	:	tf	:	1748
76,20	:	F	:	1796
77,60	:	mF	:	1860
81,15	:	f	:	2026
82,00	:	mf	:	2067
82,60	:	mf	:	2096
83,20	:	mf	:	2125
83,80	:	tf	:	2155
85,70	:	TF	:	2249
87,40	:	F	:	2335
90,60	:	mf	:	2500
92,95	:	mF	:	2623
94,45	:	mf	:	2704
95,55	:	tf	:	2763
98,45	:	F	:	2923
99,65	:	mF	:	2990
:	:	:	:	:

914  
LILLE

Les phases intermédiaires du système  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  ont donc un comportement sensiblement différent de leurs homologues contenant du cuivre. Leur stabilité thermique est plus grande : l'ion  $\text{Ag}^+$ , volumineux, stabilise le réseau. Par contre, elles sont plus sensibles à l'action des agents chimiques ; à leur égard, elles se comportent comme une simple association de sulfures.

## CHAPITRE III

### ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES



## PREPARATION DU SULFURE DE BORE

A PARTIR

DE L'ACIDE THIOBORIQUE  $\text{HBS}_2$

Les publications anciennes ou récentes proposent un certain nombre de préparations du sulfure de bore. Nous en avons expérimenté quelques-unes.

### Préparations possibles de $\text{B}_2\text{S}_3$ .

Les préparations de haute température sont les plus répandues :

- chauffage du bore à  $1500^\circ$  dans un mélange ( $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ) (17)
- action de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur le sulfure d'aluminium à  $1200^\circ$  (18)
- action à  $800^\circ$  du sulfure de carbone sur le bore. (19)

STOCK et POPPENBERG (20) proposent la première méthode de préparation à basse température : l'action du gaz sulfhydrique sur  $\text{BBr}_3$  vers  $50^\circ$ . Ils obtiennent ainsi la combinaison  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  qui se décompose facilement en donnant le sulfure de bore.

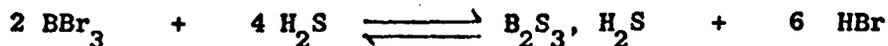
Les préparations de haute température ont toutes un même inconvénient : le sulfure de bore est sublimable, il se dépose donc sur les parois froides de l'appareil, là où se dépose également une quantité non négligeable de soufre, même si on prend la précaution de diluer  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'hydrogène.

Aussi avons-nous particulièrement étudié la préparation de  $\text{B}_2\text{S}_3$  à partir de l'acide thioborique et, partant, celle de  $\text{HBS}_2$  lui-même.

### Préparation de l'acide thioborique.

Il faut noter qu'il se forme par action du mélange ( $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ) sur le bore à haute température (17) (21).

STOCK et POPPENBERG (20), nous l'avons vu, utilisent l'action, vers 50°, d'un courant de gaz sulfhydrique soigneusement desséché, sur  $\text{BBr}_3$  en solution sulfocarbonique. Au terme de la réaction (environ 10 jours), le bromure de bore est disparu. La réaction globale peut s'écrire :



L'acide thioborique  $\text{HBS}_2$  est en solution dans le sulfure de carbone. Il reste également un résidu que l'on ne peut mettre en solution, même par extraction au soxhlet. Ce résidu est constitué pour une part d'acide thioborique (visible sur un spectre de rayons X), et de sulfure de bore provenant de la décomposition de  $\text{HBS}_2$ . La quantité de sulfure de bore est d'autant plus importante que la température de la réaction est plus élevée.

Le seul inconvénient de cette méthode est la durée. Son intérêt est d'obtenir des quantités importantes d'acide thioborique en solution dans  $\text{CS}_2$ .  $\text{HBS}_2$  est extrait par cristallisation à - 40°C sous courant de  $\text{H}_2\text{S}$ . A cette température la solubilité du soufre provenant de la décomposition d'une partie de  $\text{H}_2\text{S}$  est encore importante. Il est possible d'effectuer une recristallisation de l'acide soit dans  $\text{CS}_2$  à - 40° soit dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  à 10°.

La pureté du produit est vérifiée en dosant le bore par alcalimétrie et le soufre sous forme de sulfate après oxydation en flacon fermé par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu alcalin.

#### Propriétés de l'acide thioborique.

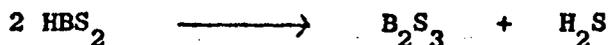
$\text{HBS}_2$  est un solide blanc qui se sublime sans décomposition dès 200° dans un courant de gaz sulfhydrique. Cette propriété permet de séparer l'acide dans le résidu insoluble de la préparation.

Sous vide de  $10^{-2}$  mm de mercure, une partie de l'acide distille à 100°, le reste se transforme en sulfure de bore.

Le spectre infra rouge présente deux bandes d'absorption dédoublées, l'une à 9,56 et 9,77  $\mu$ , l'autre à 11,29 et 11,49  $\mu$ . Cette dernière se trouve dans la région généralement admise pour la liaison SH.

HBS<sub>2</sub> est violemment décomposé par l'eau et il est nécessaire de le manipuler en atmosphère sèche.

La décomposition en sulfure de bore a été étudiée thermogravimétriquement sous courant d'azote desséché. Le départ de H<sub>2</sub>S est déjà sensible à température ordinaire (en 3 h, 7 % du gaz sulfhydrique total sont disparus), il devient brutal à 95°. La diminution de poids correspond à la perte théorique de 1 mol. de H<sub>2</sub>S pour 2 mol. d'acide HBS<sub>2</sub> :



Pour des quantités de l'ordre de 2 g., la thermolyse est réalisée sous vide en prolongeant l'effet de la température, car les dernières traces de gaz sulfhydrique sont difficiles à éliminer : il semble que le sulfure déjà formé protège l'acide restant.

#### Propriétés du sulfure de bore obtenu.

Le dosage de B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> montre qu'il s'agit d'un produit très pur. C'est une poudre blanche, ne présentant aucun caractère cristallin aux rayons X. Le spectre infra-rouge ne possède aucune bande d'absorption entre 2 et 15  $\mu$ . La sublimation sous vide de 10<sup>-2</sup> mm est légère à 570° et devient rapide à 650°. Dans le gaz sulfhydrique, elle est notable dès 300°. Enfin l'oxydation étudiée par thermogravimétrie débute à 200° et conduit quantitativement à l'oxyde de bore.

## ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ACIDE THIOBORIQUE.

Il n'existe aucune donnée cristallographique concernant l'acide thioborique d'où l'intérêt de mettre en lumière quelques aspects structuraux qui vont permettre d'expliquer certains faits obscurs de la préparation de  $\text{HBS}_2$ .

### Préparation des monocristaux.

Des monocristaux d'acide thioborique sont préparés par cristallisation d'une solution sulfocarbonée (vers  $-40^\circ\text{C}$ ) ou mieux benzénique (vers  $10^\circ\text{C}$ ) de ce corps ; néanmoins, les aiguilles obtenues sont de faibles dimensions et il est difficile d'en isoler une de la masse du précipité. Nous avons eu recours à la sublimation de l'acide.

Sous courant de gaz sulfhydrique, les aiguilles obtenues ont une croissance dendritique. Par contre, sous vide de  $10^{-2}$  mm de Hg, nous obtenons de beaux monocristaux de forme prismatique.

Dans ce cas l'acide thioborique est chauffé vers  $100^\circ$ . La plus grande partie se décompose en  $\text{B}_2\text{S}_3$  et  $\text{H}_2\text{S}$  mais sur les parois froides du tube se déposent des aiguilles de  $\text{HBS}_2$ . Le tri est effectué sous boîte à gants sèche, le monocristal choisi est introduit dans un capillaire en verre de Lindemann qui est scellé à la pression atmosphérique (pour éviter une décomposition ultérieure de l'acide, qui aurait lieu si le capillaire était scellé sous vide).

### Etude d'un monocristal en rayonnement polychromatique.

L'aiguille utilisée avait pour dimensions approximatives :  
 $4 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$ .

Les raies en retour ayant une intensité très faible (ce qui a été confirmé ultérieurement sur les clichés de Weissenberg), la méthode du cliché de Laue plan par réflexion n'est pas utilisable. Les diagrammes effectués en chambre cylindrique, lorsque l'axe de l'aiguille est vertical, montrent l'existence d'un axe de symétrie binaire parallèle à l'axe de l'aiguille.

Etude en rayonnement monochromatique.

L'orientation précise est effectuée par une série de clichés de cristal oscillant. L'axe binaire étant vertical, un cliché de cristal tournant permet, par mesure des distances entre les strates, de déterminer les périodes de répétition dans l'espace réciproque et dans l'espace direct.

$$\begin{array}{llll}
 \text{1ère strate} & 2 l_1 & = & 23,03 \text{ mm} & P = 4,14 \text{ \AA} \\
 \text{2ème strate} & 2 l_2 & = & 64,06 \text{ mm} & P = 4,13 \text{ \AA} \\
 & \lambda_{\text{Cu}} & = & 1,5418 \text{ \AA} & 
 \end{array}$$

La précision est médiocre à cause de l'élongation des taches du cliché.

L'étude des strates 0, 1 et 2 dans cette orientation est effectuée à l'aide de la chambre de Weissenberg par la méthode d'équi-inclinaison.

Les strates 1 et 2 donnent des clichés équi-inclinés identiques, c'est-à-dire pratiquement superposables. La maille élémentaire est donc primitive.

Les sections du réseau réciproque perpendiculaires à l'axe binaire sont construites à l'aide des clichés des strates 0, 1 et 2 et indiquent que la maille possède bien une symétrie monoclinique.

Nous choisissons sur la section relative à la strate 1 les deux plus petites translations séparées par l'angle  $\beta^*$  (voisin de  $90^\circ$  et aigu) qui définissent les axes  $\vec{x}^*$  et  $\vec{z}^*$ , l'axe  $\vec{y}^*$  étant l'axe binaire.

Les mesures effectuées donnent :

$$a = \frac{\lambda}{a^* \sin \beta} = \frac{1,5418}{0,122 \cdot 0,9078} = 13,93 \text{ \AA}$$

$$c = \frac{\lambda}{c^* \sin \beta} = \frac{1,5418}{0,0976 \cdot 0,9078} = 17,40 \text{ \AA}$$

Ces valeurs ne sont pas retenues en raison de l'imprécision sur la mesure de b. La mesure précise des paramètres est effectuée sur un diagramme de poudre.

Indexation du cliché de poudre et mesure précise des paramètres.

L'indexation du cliché D.S. à l'aide des paramètres approximatifs fournis par l'étude du monocristal constitue une excellente vérification. A noter également que les diagrammes de poudre de  $\text{HBS}_2$  préparés à basse température et à haute température sont identiques.

Deux des paramètres étant très grands, il n'est possible d'indexer qu'une vingtaine de raies : pour les angles  $\theta$  élevés, le nombre de raies permises est tellement grand que le spectre ne présente plus qu'un fond continu uniforme. Aux angles  $\theta$  plus faibles, les ambiguïtés sont levées avec l'aide des clichés de Weissenberg : les raies observées ne peuvent correspondre en effet qu'à des réflexions particulièrement intenses des clichés du monocristal.

Le film est étalonné à l'aide de chlprure de sodium mélangé à l'acide thioborique.

Après indexation (tableau 14), des paramètres précis sont calculés à partir des positions de quelques raies d'indices simples, suffisamment nettes, pour lesquelles l'indexation est faite sans ambiguïté.

Les raies 200, 014 et 013,  $\bar{1}02$  et 102, 210 et 200 permettent de calculer respectivement les quantités  $\frac{1}{a^2}$ ,  $\frac{1}{c^2} \cos^2 \beta$ ,  $\frac{1}{b^2}$  à l'aide de la relation :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2 hl \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}$$

Ne possédant pas de programme de raffinement des paramètres par la méthode des moindres carrés, nous estimons l'erreur commise sur les résultats par le quotient :

$$\Delta = \frac{\sum |1/d^2_{\text{calc.}} - 1/d^2_{\text{obs.}}|}{\sum 1/d^2_{\text{obs.}}} \quad \text{et trouvons } \Delta \approx 0,25 \%$$

Les paramètres de la maille monoclinique de l'acide thioborique sont donc :

$$\begin{aligned} a &= 13,97 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 4,12 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 17,57 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ \beta &= 115,10 \pm 0,30^\circ \end{aligned}$$

#### Nombre d'atomes dans la maille élémentaire.

L'acide thioborique étant soluble dans un grand nombre de liquides organiques ou même décomposé par eux, la densité n'a pu être mesurée que dans l'hexane. Nous avons trouvé  $d_{20}^4 = 1,68$ .

Sachant que  $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta = 917,2 \text{ \AA}^3$ , le nombre de molécules de  $\text{HBS}_2$  par maille est :

$$n = \frac{1,68 \cdot 917,2 \cdot 0,6023}{75,8} = 12,25$$

Soit pratiquement 12 molécules de  $\text{HBS}_2$  par maille. L'écart peut provenir d'erreurs dues à la décomposition et à l'hydrolyse du produit lors de la mesure de la densité.

#### Détermination du groupe spatial.

La comparaison des strates 0 et 1 des clichés de Weissenberg permet d'établir que, dans les réflexions  $h \ 0 \ l$  seules existent celles pour lesquelles  $l = 2n$ . Ceci traduit l'existence d'un plan de symétrie  $x \ 0 \ z$  avec glissement de  $c/2$  le long de l'axe  $z$ .

Les groupes spatiaux possibles dans le système monoclinique sont :

dans la classe  $m$  :  $P \ c$

dans la classe  $2/m$  :  $P \ 2/c$  et  $P \ 2_1/c$ .

Pour lever l'équivoque, un monocristal de  $\text{HBS}_2$  est orienté suivant l'axe  $a$ . Les seules réflexions observées dans la zone  $0 \ k \ 0$  sont les réflexions d'indice  $k$  pair. Ceci traduit l'existence d'un axe hélicoïdal  $2_1$  dirigé suivant  $y$ . Le groupe spatial est donc sans ambiguïté possible  $P \ 2_1/c$ .

Tableau 14 : Diagramme de poudre de HBS<sub>2</sub>.

h	k	l	:	I	:	$\frac{1}{d^2}$ (Å <sup>-2</sup> calc.)	:	$\frac{1}{d^2}$ (Å <sup>-2</sup> tr.)
$\bar{1}$	0	2	:	mf	:	0,01363	:	0,01362
0	0	2	:	f	:	0,01580	:	0,01579
$\bar{2}$	0	2	:	tf	:	0,02394	:	0,02403
2	0	0	:	f	:	0,02494	:	0,02494
1	0	2	:	mf	:	0,03043	:	0,03042
$\bar{3}$	0	2	:	ttf	:	0,04671	:	0,04686
$\bar{2}$	0	4	:	mF	:	0,05454	:	0,05486
3	0	0	:	f	:	0,05602	:	0,05627
2	0	2	:	mF	:	0,05754	:	0,05767
0	1	1	:	tf	:	0,06271	:	0,06265
$\bar{1}$	1	1	:	F	:	0,06474	:	0,06478
1	1	1	:	F	:	0,07314	:	0,07278
0	1	2	:	f	:	0,07456	:	0,07456
$\bar{2}$	1	1	:	TF	:	0,07925	:	0,07946
2	1	0	:	F	:	0,08370	:	0,08371
0	1	3	:	mF	:	0,09431	:	0,09433
2	1	1	:	tf	:	0,09605	:	0,09645
$\bar{3}$	1	1	:	mF	:	0,10613	:	0,10613
1	1	3	:	mf	:	0,11314	:	0,11316
2	1	2	:	f	:	0,11630	:	0,11643
0	1	4	:	F	:	0,12196	:	0,12198
$\bar{1}$	0	6	:	F	:	0,12323	:	0,12383
5	0	2	:	F	:	0,12967	:	0,13064
3	1	1	:	F	:	0,13133	:	



ETUDE STRUCTURALE.

A la suite de la détermination des paramètres et du groupe d'espace de  $\text{HBS}_2$ , notre attention a été attirée par le travail de ZVONKOVA (22) concernant un composé proche de l'acide thioborique : le sulfobromure de bore  $\text{BSBr}$  dont l'étude structurale a permis de mettre en évidence le caractère cyclique de la molécule.

Or il se trouve que nos paramètres pour  $\text{HBS}_2$  sont très voisins de ceux de ZVONKOVA pour  $\text{BSBr}$ , ainsi que le montre le tableau suivant :

Formule	Système	a Å	b Å	c Å	$\beta$	Groupe spatial	Z
$\text{BSBr}$	Monoclinique	13,99	4,12	17,84	116°	$\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/c$	12
$\text{HBS}_2$	Monoclinique	13,97	4,12	17,57	115,1°	$\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/c$	12

L'analogie des résultats conduit à penser qu'il s'agit de deux composés de structures identiques. Dans  $\text{HBS}_2$ , l'atome de Br de  $\text{BSBr}$  est remplacé par le radical SH. L'hypothèse est d'autant plus vraisemblable que les rayons ioniques du brome et du radical SH sont très voisins :

$$R_{\text{Br}^-} = 1,95 \text{ \AA} \quad R_{\text{SH}^-} = 1,99 \text{ \AA}$$

Il est intéressant de confirmer cette hypothèse par quelques considérations sur les intensités des réflexions de  $\text{HBS}_2$ .

Comme le note ZVONKOVA, la faible période de répétition suivant l'axe y suggère que la molécule est située sensiblement dans un plan parallèle à x o z. Il est donc normal de s'intéresser particulièrement aux réflexions de la zone h o l.

Examen des réflexions h o l.

Les intensités sont mesurées sur une aiguille prismatique de dimensions approximatives 0,2 x 0,3 x 2 mm<sup>3</sup>.

La correction de Lorentz polarisation est effectuée graphiquement et les facteurs de structure résultants sont rassemblés dans le tableau 15. La publication de ZVONKOVA ne fournit pas les intensités observées pour B S Br, il est donc nécessaire de vérifier sur quelques-unes d'entre elles les grands traits de la structure cyclique proposée.

Si nous retenons pour IBS<sub>2</sub> les coordonnées atomiques déterminées pour BSBBr, en remplaçant Br par SH, il est possible de calculer la valeur du facteur de structure pour les réflexions 50 $\bar{2}$ , 204, 30 $\bar{6}$  qui sont de loin les plus intenses de la zone h o l.

D'une façon générale,  $A = 4 \cos 2 \pi (h x + l z)$ .

Il est possible d'ignorer la contribution des atomes de bore.

Donc  $F_{h o l} = 4 f_S \cos 2 \pi (h x + l z)$

$f_S$  est déterminé à l'aide des Tables Internationales

Nous trouvons :

$$F_{50\bar{2}} = - 257$$

$$F_{204} = - 257$$

$$F_{30\bar{6}} = 244$$

Tenant compte du fait que, pour ces trois réflexions,  $\sum f_S$  vaut environ 320, il s'agit bien là de réflexions particulièrement intenses pour lesquels les atomes de soufre diffractent sensiblement en phase.

Tableau 15 : Facteurs de structure F h o l de HBS<sub>2</sub>.

H	L	:	F	:
2	0	:	25,02	:
3	0	:	30,55	:
4	0	:	2,03	: 1
5	0	:	26,10	:
6	0	:	15,45	:
7	0	:	37,12	:
8	0	:	26,20	:
9	0	:	30,90	:
10	0	:	7,37	:
11	0	:	3,33	: 1
12	0	:	20,97	:
13	0	:	3,30	: 1
14	0	:	28,05	:
0	2	:	16,45	:
1	2	:	24,45	:
2	2	:	39,35	:
3	2	:	8,13	:
4	2	:	29,45	:
5	2	:	7,12	:
6	2	:	2,68	: 1
7	2	:	63,80	:
8	2	:	12,80	:
9	2	:	43,50	:
10	2	:	13,60	:
11	2	:	16,58	:
12	2	:	12,36	:
		:		:

H	L	:	F	:
1	$\bar{2}$	:	24,27	:
2	$\bar{2}$	:	22,10	:
3	$\bar{2}$	:	14,20	:
4	$\bar{2}$	:	32,32	:
5	$\bar{2}$	:	67,70	:
6	$\bar{2}$	:	20,27	:
7	$\bar{2}$	:	27,92	:
8	$\bar{2}$	:	9,88	:
9	$\bar{2}$	:	2,98	: 1
10	$\bar{2}$	:	25,48	:
11	$\bar{2}$	:	3,28	: 1
12	$\bar{2}$	:	11,83	:
13	$\bar{2}$	:	10,10	:
14	$\bar{2}$	:	10,97	:
0	4	:	1,80	: 1
1	4	:	31,20	:
2	4	:	76,80	:
3	4	:	26,75	:
4	4	:	16,70	:
5	4	:	24,40	:
6	4	:	22,35	:
7	4	:	35,23	:
8	4	:	14,55	:
9	4	:	15,72	:
10	4	:	10,68	:
11	4	:	10,53	:
		:		:



H	L	:	F	:
12	4	:	7,10	:
1	4	:	13,48	:
2	4	:	32,30	:
3	4	:	22,88	:
4	4	:	2,00	: 1
5	4	:	25,20	:
6	4	:	27,40	:
7	4	:	32,13	:
8	4	:	7,53	:
9	4	:	20,20	:
10	4	:	40,95	:
11	4	:	10,33	:
12	4	:	32,60	:
13	4	:	1,36	: 1
14	4	:	11,78	:
0	6	:	14,00	:
1	6	:	16,75	:
2	6	:	28,45	:
3	6	:	8,23	:
4	6	:	22,08	:
5	6	:	2,94	: 1
6	6	:	25,80	:
7	6	:	13,20	:
8	6	:	6,55	:
9	6	:	19,37	:
10	6	:	11,70	:
11	6	:	22,68	:
1	6	:	8,60	:
2	6	:	10,35	:
		:		:

H	L	:	F	:
3	6	:	68,90	:
4	6	:	11,78	:
5	6	:	16,48	:
6	6	:	2,46	: 1
7	6	:	16,00	:
8	6	:	30,48	:
9	6	:	6,16	:
10	6	:	22,30	:
11	6	:	23,30	:
12	6	:	17,15	:
13	6	:	3,36	: 1
14	6	:	14,23	:
15	6	:	13,82	:
0	8	:	13,97	:
1	8	:	31,30	:
2	8	:	2,79	: 1
3	8	:	15,40	:
4	8	:	42,72	:
5	8	:	3,17	: 1
6	8	:	19,73	:
7	8	:	7,64	:
8	8	:	16,00	:
9	8	:	22,15	:
1	8	:	2,48	: 1
2	8	:	2,45	: 1
3	8	:	2,44	: 1
4	8	:	38,84	:
5	8	:	5,98	:
6	8	:	10,82	:
		:		:



H	L	:	F	:
7	$\bar{8}$	:	29,13	:
8	$\bar{8}$	:	65,75	:
9	$\bar{8}$	:	6,83	:
10	$\bar{8}$	:	31,12	:
11	$\bar{8}$	:	3,24	: 1
12	$\bar{8}$	:	3,33	: 1
13	$\bar{8}$	:	14,72	:
0	10	:	14,72	:
1	10	:	6,05	:
2	10	:	19,32	:
3	10	:	26,95	:
4	10	:	29,92	:
5	10	:	11,47	:
6	10	:	14,42	:
7	10	:	10,63	:
8	10	:	12,93	:
9	10	:	6,93	:
10	10	:	9,85	:
1	$\bar{10}$	:	80,70	:
2	$\bar{10}$	:	29,80	:
3	$\bar{10}$	:	2,75	: 1
4	$\bar{10}$	:	19,22	:
5	$\bar{10}$	:	17,73	:
6	$\bar{10}$	:	19,50	:
7	$\bar{10}$	:	2,91	: 1
8	$\bar{10}$	:	3,01	: 1
9	$\bar{10}$	:	28,65	:
10	$\bar{10}$	:	29,30	:
11	$\bar{10}$	:	7,64	:

H	L	:	F	:
12	$\bar{10}$	:	19,17	:
13	$\bar{10}$	:	20,60	:
14	$\bar{10}$	:	3,32	: 1
15	$\bar{10}$	:	25,15	:
0	12	:	12,27	:
1	12	:	6,35	:
2	12	:	3,30	: 1
3	12	:	21,85	:
4	12	:	3,37	: 1
5	12	:	18,57	:
6	12	:	18,48	:
7	12	:	6,32	:
8	12	:	21,76	:
1	$\bar{12}$	:	38,07	:
2	$\bar{12}$	:	34,72	:
3	$\bar{12}$	:	8,70	:
4	$\bar{12}$	:	16,03	:
5	$\bar{12}$	:	21,87	:
6	$\bar{12}$	:	41,60	:
7	$\bar{12}$	:	22,95	:
8	$\bar{12}$	:	3,16	: 1
9	$\bar{12}$	:	12,70	:
10	$\bar{12}$	:	3,29	: 1
11	$\bar{12}$	:	16,17	:
12	$\bar{12}$	:	3,36	: 1
13	$\bar{12}$	:	3,35	: 1
14	$\bar{12}$	:	14,90	:
15	$\bar{12}$	:	16,73	:
0	14	:	25,63	:



H	L	:	F	:
1	14	:	30,92	:
2	14	:	8,37	:
3	14	:	10,23	:
4	14	:	6,42	:
5	14	:	18,25	:
6	14	:	26,20	:
1	14̄	:	6,05	:
2	14̄	:	18,87	:
3	14̄	:	10,72	:
4	14̄	:	7,40	:
5	14̄	:	6,37	:
6	14̄	:	17,62	:
7	14̄	:	24,70	:
8	14̄	:	21,65	:
9	14̄	:	3,34	: 1
10	14̄	:	16,22	:
11	14̄	:	25,65	:
12	14̄	:	3,35	: 1
13	14̄	:	15,93	:
14	14̄	:	3,19	: 1
15	14̄	:	3,01	: 1
16	14̄	:	7,80	:
0	16	:	18,05	:
1	16	:	33,80	:
1	16̄	:	3,35	: 1
2	16̄	:	3,36	: 1
3	16̄	:	3,36	: 1
:	:	:	:	:

H	L	:	F	:
4	16̄	:	36,20	:
5	16̄	:	19,50	:
6	16̄	:	3,36	: 1
7	16̄	:	17,38	:
8	16̄	:	9,76	:
9	16̄	:	19,27	:
10	16̄	:	3,36	: 1
11	16̄	:	3,32	: 1
12	16̄	:	21,74	:
13	16̄	:	15,75	:
14	16̄	:	6,87	:
15	16̄	:	11,22	:
0	18	:	14,90	:
1	18̄	:	3,14	: 1
2	18̄	:	3,21	: 1
3	18̄	:	3,27	: 1
4	18̄	:	23,37	:
5	18̄	:	27,43	:
6	18̄	:	12,03	:
7	18̄	:	7,63	:
8	18̄	:	7,60	:
9	18̄	:	28,25	:
10	18̄	:	11,68	:
11	18̄	:	3,15	: 1
12	18̄	:	13,63	:
13	18̄	:	2,91	: 1
14	18̄	:	12,35	:
:	:	:	:	:





Il faut noter que les vecteurs tels que  $S_1 - S_2$  et  $SH_1 - SH_3$  sont presque colinéaires dans la sommation de Patterson alors qu'ils ne le sont pas dans la figure 12. Il semble donc que les positions atomiques du soufre soient sensiblement déplacés dans  $KBS_2$ . Ceci semble normal et s'explique par les différences d'électronégativité de  $Br^-$  et  $SH^-$ .

Tentative de raffinement.

En supposant que la correspondance vecteur de Patterson - liaison soit correcte, il est possible de déterminer un système de coordonnées x et z des atomes de soufre.

atome :	$S_1$	:	$S_2$	:	$S_3$	:	$SH_1$	:	$SH_2$	:	$SH_3$
x :	0,119	:	0,377	:	0,277	:	0,034	:	0,544	:	0,197
z :	0,307	:	0,434	:	0,222	:	0,100	:	0,353	:	0,519
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

Sauf pour l'atome  $S_1$ , ces coordonnées sont peu différentes de celles retenues définitivement par ZVONKOVA. Nous avons donc tenté un raffinement de la structure.

Les coordonnées ci-dessus ont d'abord été employées pour calculer une sommation de Fourier  $\rho(x \text{ o } z)$  ne tenant compte que de la contribution des atomes de soufre.

$F_{h \text{ o } l}$  est calculé à l'aide du programme E R A 302 qui affecte à  $F_{obs}$  le signe de  $F_{cal}$ , puis introduit dans les programmes E R A 235 et E R A 210 qui calculent :

$$\rho(x \text{ o } z) = \sum_h \sum_l F_{obs} e^{-i 2 \pi (hx + lz)}$$

Le tracé de la sommation de Fourier permet d'apporter quelques rectifications aux positions des atomes.

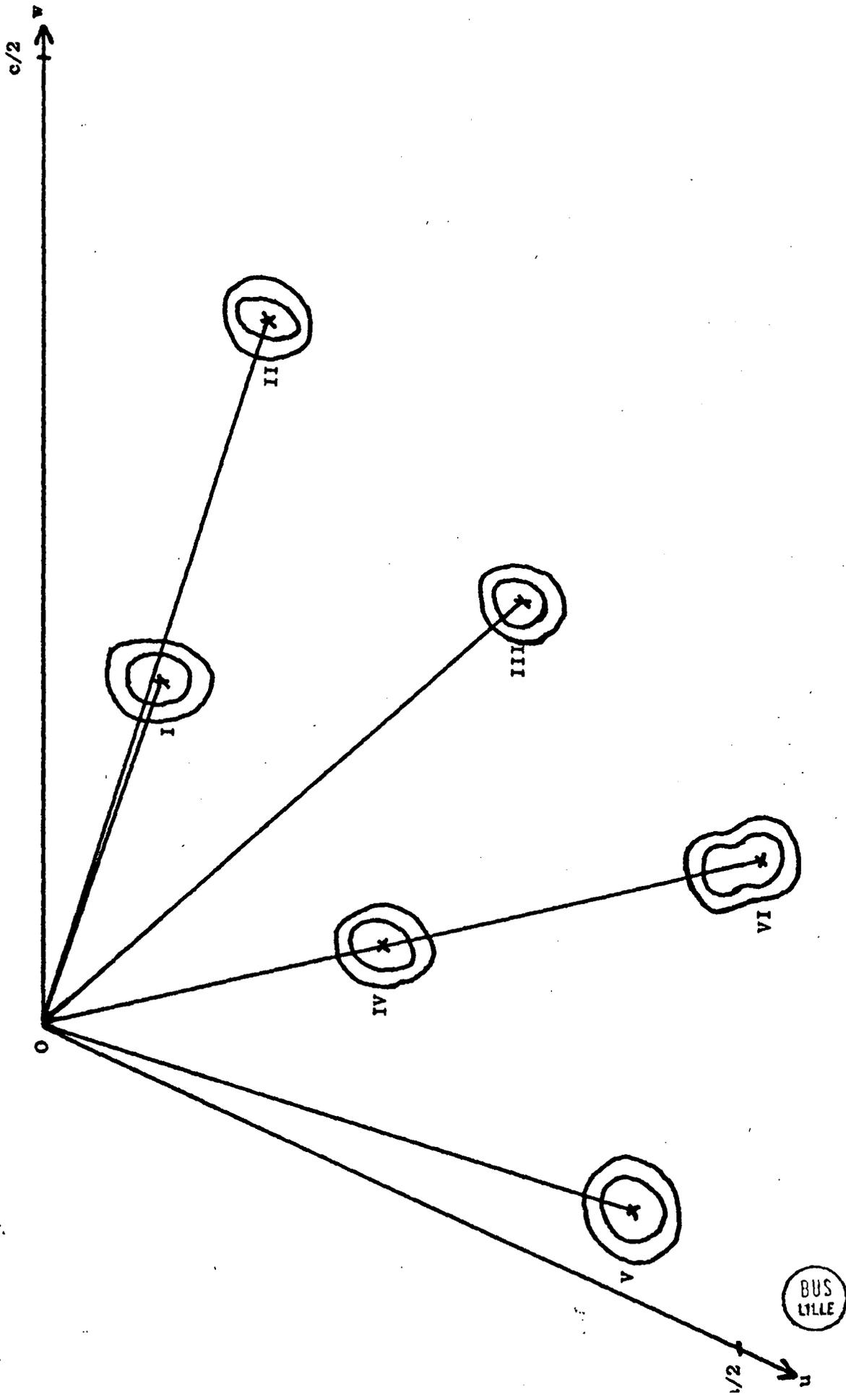


Figure 11 Projection de Patterson  $P_g$  ( $uwO$ )

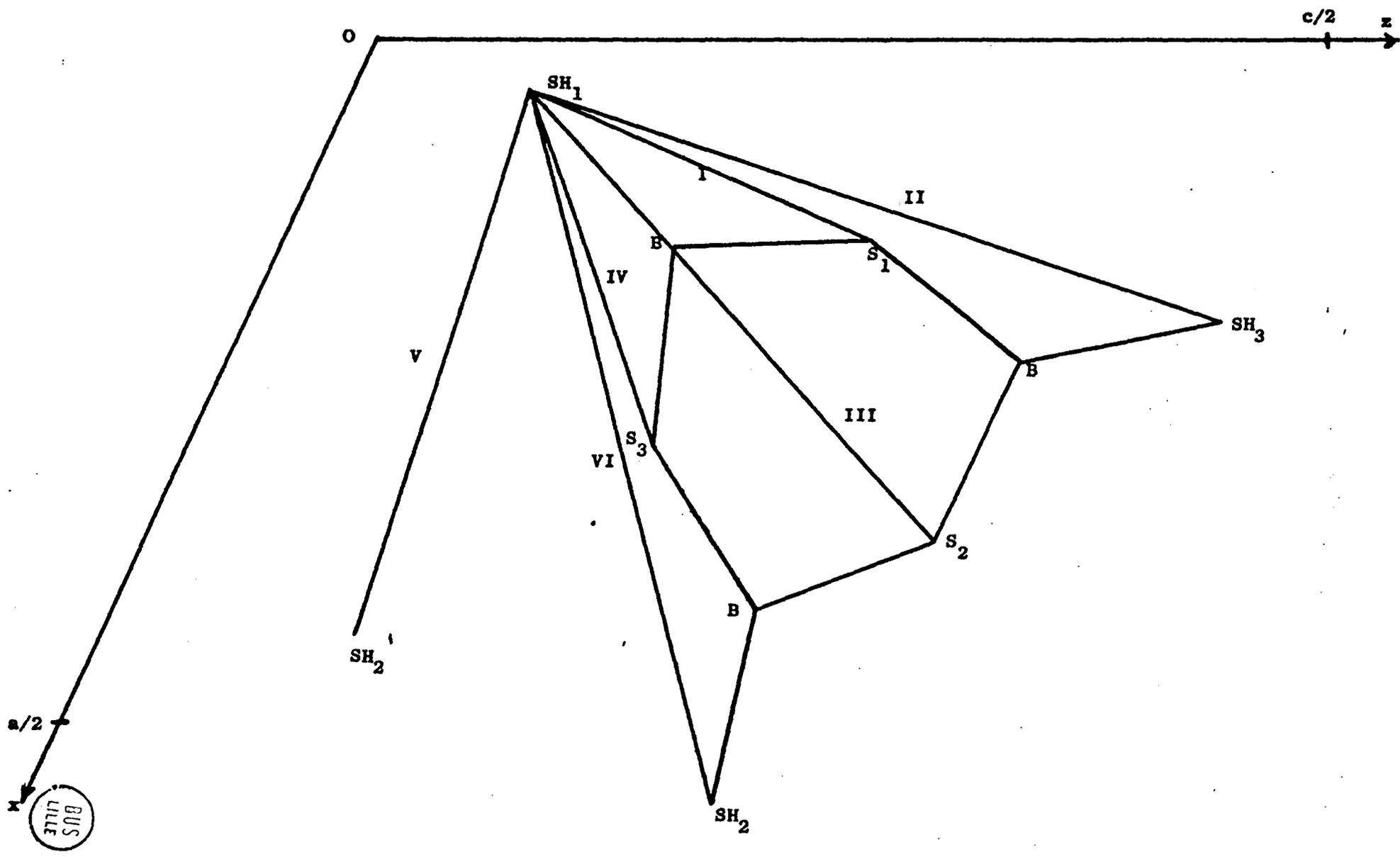


Figure 12 Projection de  $(BSSH)_3$  d'après les paramètres de Zvonkova.

L'utilisation simultanée de la différence de Fourier

$$\Delta p(x, z) = \sum_h \sum_l (F_{cal} - F_{obs}) e^{-i 2 \pi (hx + lz)}$$

a permis d'abaisser le facteur de reliabilité  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

il est passé de 55 % avec l'emploi des paramètres issus de la Patterson à 40 % après quatre sommations de Fourier successives accompagnées de sommations différentielles.

Le programme E R A 302 peut également effectuer un raffinement des paramètres x, z, K et B, par la méthode des moindres carrés. Nous l'avons donc employé car une nouvelle sommation de Fourier n'apportait plus de changement à R.

Après plusieurs cycles de raffinement, le facteur R est tombé à 30 %. Il nous a été impossible de descendre plus bas, les cycles ultérieurs faisant diverger le raffinement.

Les paramètres obtenus pour R = 30 % sont les suivants :

atome :	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	SH <sub>1</sub>	SH <sub>2</sub>	SH <sub>3</sub>
x :	0,153	0,375	0,303	0,031	0,577	0,206
z :	0,308	0,416	0,246	0,089	0,368	0,505

Etant donnée la valeur encore importante du facteur de reliabilité, il ne nous a pas paru possible d'entamer un raffinement tridimensionnel de la structure.

Il ne semble pas que la valeur de R soit due à une erreur sur la structure : en effet, la similitude des structures de BSB<sub>r</sub> et de HBS<sub>2</sub> telle qu'il est aisé de la déduire de la sommation de Patterson nous paraît indiscutable.

La raison de la non convergence du raffinement tient plutôt au nombre assez faible de données expérimentales fournies. Le programme doit en effet raffiner 14 paramètres (12 de position, K et B). Nous introduisons 222  $F_{\text{obs}}$ . Le rapport est peu favorable à un raffinement correct. Nous étions d'autre part dans l'impossibilité d'effectuer un raffinement tridimensionnel qui aurait occupé trop de temps sur une machine aussi lente que l'I.B.M. 1620. Toutefois, il ne nous semble pas que ce résultat défavorable du raffinement remette en question la structure cyclique de l'acide thioborique, qu'il est d'ailleurs préférable d'écrire  $(\text{BSSH})_3$ .

#### Mécanisme de formation de l'acide thioborique.

STOCK et POPPENBERG (20) isolent pour la première fois l'acide thioborique mais sous une forme dimère  $(\text{HBS}_2)_2$ . Dans un stade intermédiaire ils mettent en évidence un composé d'addition de formule brute  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BBr}_3 = (\text{BSBr})_3$ .

WIBERG et STURM (23) semblent avoir isolé le dimère mais ils se sont surtout intéressés au trimère. D'après eux, il est possible de passer de l'un à l'autre par chauffage ou concentration de la solution sulfocarbonique d'acide thioborique.

Nous avons tenté la préparation du dimère : l'action de  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{BBr}_3$  dans  $\text{CS}_2$  est effectuée à  $40^\circ$ , dans une solution très diluée. Ces conditions doivent, d'après les auteurs, conduire au dimère.

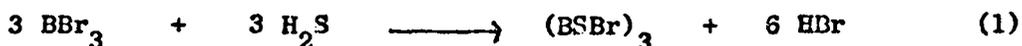
La progression de la réaction est suivie de la manière suivante : des prélèvements sont effectués dans la solution. Le sulfure de carbone est partiellement éliminé sous vide puis la solution est cristallisée à  $-30^\circ$  et filtrée sous courant de  $\text{H}_2\text{S}$ . Un cliché D. S. effectué sur le précipité renseigne sur la nature du soluté.

Après deux jours de réaction, le cliché de diffraction montre exclusivement la présence de  $(\text{BSBr})_3$ , le composé de ZVONKOVA et de STOCK et POPPENBERG ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BBr}_3 = (\text{BSBr})_3$ ).

Le diagramme de poudre a été identifié en préparant le sulfobromure par action de  $\text{BBr}_3$  sur  $\text{HBS}_2$  (23). Les raies sont en majorité identiques en position

à celles de  $(BSSH)_3$ . Seules varient les intensités, ce qui fait apparaître ou disparaître certaines raies faibles.

Ainsi, la première étape de l'action de  $H_2S$  sur  $BBr_3$  est la suivante :



L'analogie des structures de  $(BBr)_3$  et  $(BSSH)_3$  permet de penser que la suite de la réaction consiste au remplacement de Br par SH :



Cette étape est longue et nécessite un grand excès de  $H_2S$  pour le déplacement de l'équilibre vers la droite.

Le trimère  $(BSSH)_3$  apparaît ainsi comme le terme normal de la réaction. Les équations (1) et (2) ne font pas apparaître le dimère  $(BSSH)_2$ . Il est néanmoins possible que le passage trimère  $\longrightarrow$  dimère se produise dans des conditions de dilution et de température bien déterminées.

#### Sur la dénomination de $(BSSH)_3$ .

L'étude structurale de  $BS_2H$  fait apparaître sa nature trimérisée et il semble difficile de lui conserver la dénomination couramment utilisée d'acide thioborique car il est détruit par l'eau et nos recherches ne nous ont pas permis de mettre en évidence le caractère acide des atomes d'hydrogène. L'action de l'ammoniaque (24) donne un composé d'addition  $B_2S_3 \cdot 6 NH_3$  après rupture de la molécule en  $B_2S_3$  et  $H_2S$  : il ne s'agit donc pas d'une neutralisation.

Il semble que la meilleure dénomination pour ce composé soit sulfoborethiole par analogie avec les borethioles du type  $(BBr)_3$ .

#### Structure de $B_2S_3$ .

Nous avons déjà signalé que le sulfure de bore produit par décomposition de "l'acide thioborique" obtenu à basse ou haute température ne diffracte pas les rayons X. Divers essais de recuit n'ont pas amélioré sa cristallinité.

Il semble donc que ce soit une matière amorphe : il est plausible que l'élimination de  $H_2S$  entre les radicaux SH des molécules cycliques conduisent à une structure polygonale de  $B_2S_3$ , analogue à celle de  $B_2O_3$  vitreux.

## CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE THERMIQUE

### DES COMBINAISONS DU SULFURE DE BORE.

Le sulfure de bore est extrêmement délicat à travailler : son hydrolyse, plus facile que celle du sulfure de silicium, oblige à le manipuler en atmosphère sèche.

De plus, et nous l'avons remarqué au cours de la préparation de ses combinaisons avec  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{Ag}_2\text{S}$ , il attaque rapidement la silice avec formation de sulfure de silicium : si la réaction est effectuée en tube de silice sans précautions spéciales, il y a risque d'aboutir aux combinaisons qui ont été précédemment étudiées.

Il n'est pas possible d'opérer sous atmosphère contrôlée car  $\text{B}_2\text{S}_3$  se sublime très facilement : des essais effectués sur des mélanges  $\text{B}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$  comprimés à  $5 \text{ T/cm}^2$ , maintenus une journée à  $600^\circ$  en atmosphère d'azote desséchée ont montré que tout le sulfure de bore s'était sublimé, le résidu étant uniquement constitué de sulfure de cuivre.

Il convient donc d'utiliser une technique permettant à la fois d'éviter la sublimation de  $\text{B}_2\text{S}_3$  et l'attaque du récipient.

Nos premières tentatives utilisent des creusets d'alumine frittée (inattaquée par  $\text{B}_2\text{S}_3$ ) munis de couvercles rodés plats. Un certain nombre de manipulations ayant lieu à l'air libre, le sulfure de bore est remplacé par le mélange (2B + 3S).

La pression du soufre vapeur est contrebalancée par la poussée d'une vis. Un ressort puissant permet d'éviter la torsion de la vis métallique due à la dilatation.

Les essais effectués dans des creusets non munis de joints n'ont apporté aucun résultat : dès 450°, le soufre s'échappe. Il convenait donc de trouver une matière susceptible de servir de joint : une matière résistant à la fois à l'action de la température et à celle du soufre. Notre choix s'est porté sur l'or, métal malléable qu'on trouve facilement sous forme de feuille et résistant au soufre puisque c'est un des rares métaux qui ne donne pas de sulfure par combinaison des éléments à haute température.

Malgré l'utilisation de joints en feuille d'or, l'étanchéité du creuset n'est guère améliorée : la presque totalité du soufre distille vers 550°.

Cette technique ne convenait donc pas à une étude systématique des combinaisons du sulfure de bore et des sulfures de cuivre ou d'argent. Il restait une possibilité d'opérer en tube de silice scellé sous vide, en protégeant d'une manière appropriée :

- les parois de l'action du sulfure de bore
- le mélange réactionnel de l'action du sulfure de silicium formé malgré les précautions prises.

En effet, une simple cartouche en matière inerte (alumine ou graphite) ne suffit pas à assurer de bonnes conditions expérimentales : le sulfure de bore se sublime rapidement sous vide et attaque les parois. Le sulfure de silicium formé, également sublimable, vient ensuite réagir sur le sulfure métallique restant dans la cartouche protectrice.

Des essais ont été effectués par cette méthode : le mélange  $B_2S_3$ ,  $Cu_2S$  est placé dans une gaine protectrice de graphite. L'ensemble est placé dans un tube de silice qui est scellé sous vide. La température a été volontairement limitée à 600° pour diminuer les tensions de sublimation des sulfures de bore et de silicium. Au terme d'une journée de chauffage, tout le sulfure de bore a distillé sur les parois du tube. En poursuivant l'action de la température, il se forme dans le creuset de graphite les combinaisons isolées dans le système  $SiS_2 - Cu_2S$  et identifiées à l'aide de leur cliché de diffraction X.

Par exemple le mélange de composition équimoléculaire 1  $B_2S_3$ , 1  $Cu_2S$  chauffé à  $600^\circ$  fournit à la fois  $Cu_2SiS_3$  et  $Cu_8SiS_6$ . Le mélange 1  $B_2S_3$ , 2  $Cu_2S$  conduit exclusivement à  $Cu_8SiS_6$ .

La réaction n'est donc pas totale : le sulfure de bore n'a pas réagi complètement sur la silice, ou le sulfure de silicium formé n'a pas une tension de vapeur suffisante pour attaquer complètement  $Cu_2S$ .

Pour éviter ces inconvénients, nous avons été amenés à fermer l'ouverture de la cartouche par un bouchon de graphite légèrement conique qui tient lieu de rodage. De plus, pour diminuer la pression partielle de la vapeur de  $B_2S_3$  à l'extérieur de l'enceinte protectrice, nous introduisons dans le tube de silice environ 1 g de soufre.

Les essais effectués à  $600^\circ$  pendant une journée se sont révélés satisfaisants :  $B_2S_3$  ne diffuse que légèrement à travers le graphite poreux et le sulfure de silicium formé ou le soufre ne pénètre pas à l'intérieur de la cartouche.

#### Influence de la température.

Pour des températures supérieures à  $600^\circ$ , il est difficile de limiter les diffusions de  $B_2S_3$  et de  $SiS_2$ . Notre méthode n'est donc applicable qu'au-dessous de  $600^\circ$ .

#### Influence du temps de chauffage.

Nos essais ont montré que la durée optimum du chauffage pour des mélanges de l'ordre du gramme, était de deux jours à  $600^\circ$ . Si le temps de réaction excède cette valeur, l'enceinte s'appauvrit trop en sulfure de bore.

#### Remarques :

- Il est possible de remplacer dans la préparation le sulfure de bore par le mélange (2B + 3S). Les composés isolés sont les mêmes. La formation de  $B_2S_3$  est d'ailleurs facilitée par la présence d'un excès de soufre en phase vapeur.

- Nous n'avons pu effectuer des analyses thermiques différentielles sur les phases isolées à cause de l'attaque possible du tube de silice par  $B_2S_3$ .

Conclusion.

L'action du sulfure de bore sur les sulfures de cuivre ou d'argent peut être étudiée jusqu'à  $600^\circ$  en enfermant le mélange réactionnel dans une bombe en graphite se trouvant à l'intérieur d'un tube de silice contenant du soufre et scellé.

ETUDE DU SYSTEME BINAIRE  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$

La technique décrite précédemment est utilisée pour l'étude du système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ . Les premiers essais sont effectués avec  $\text{B}_2\text{S}_3$ , les suivants avec le mélange (2B + 3S) qui donne des résultats identiques mais est plus commode à manipuler. Dans ce cas, les mélanges sont préparés à l'air libre. Ils sont définis par le rapport :

$$n = \frac{\text{nb de moles de } \text{Cu}_2\text{S}}{\text{nb de moles de } (\text{Cu}_2\text{S} + \text{B}_2\text{S}_3)} \quad 0 < n < 1 \quad \text{et } \Delta n = 0,2$$

Les tubes de silice contenant la cartouche de graphite et environ 1 g de soufre sont portés deux jours à  $600^\circ$ . Puis ils sont trempés à l'air.

Une partie du sulfure de bore se trouve mêlée au soufre résiduel, comme le montre l'hydrolyse violente accompagnée d'un dégagement de  $\text{H}_2\text{S}$ .



Pour  $n = 0,80$ , le cliché de rayons X effectué sur le résidu pulvérulent noir indique qu'il s'agit de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Pour  $n = 0,60$ , les raies de  $\text{Cu}_2\text{S}$  existent encore mais il en apparaît de nouvelles. Pour ces deux compositions, il semble donc qu'une partie du  $\text{B}_2\text{S}_3$  ait quitté le tube de graphite.

Pour  $n = 0,40$ , les raies de  $\text{Cu}_2\text{S}$  ont disparu. Elles font place au nouveau système de raies aperçu pour  $n = 0,60$ . Le produit est pulvérulent, noir ; lors du broyage, l'odeur du gaz sulfhydrique est très forte. Il apparaît donc que cette fois nous sommes en présence d'un nouveau composé, mêlé à un excès de sulfure de bore.

Pour  $n = 0,20$ , le cliché de diffraction X est identique au précédent.

Conclusion.

Une quantité appréciable de  $B_2S_3$  abandonnant la masse réactionnelle, il n'est pas possible de déterminer la composition de la nouvelle phase par analyse radiocristallographique (disparition des raies de  $Cu_2S$ ). Il faut donc faire appel à l'analyse chimique.

Dosage de la phase isolée.

Le mélange de départ correspond environ au rapport  $n = 0,4$  : dans ce cas, nous nous sommes assurés d'obtenir le composé en présence d'un excès de sulfure de bore.

Le produit noir obtenu est broyé finement puis hydrolysé à froid. Seul  $B_2S_3$  est attaqué par l'eau. Il passe à l'état d'oxyde de bore plus ou moins hydraté qui forme une suspension blanche (soluble dans l'eau chaude et à froid dans les acides dilués). La liqueur surnageante est éliminée. Après deux lavages et décantations, le produit est filtré puis séché sous vide.

Une prise d'essai de l'ordre de 600 mg est soumise à l'action du mélange acide nitrique - brome à froid pendant douze heures. L'excès de brome est éliminé par un très léger chauffage (pour éviter les pertes d'acide borique par volatilisation).  $HNO_3$  est neutralisé par la soude, puis après retour en milieu faiblement nitrique le cuivre est dosé par iodométrie.

$Cu_2I_2$  est filtré sur verre fritté de porosité 4,  $CO_2$  est chassé du filtrat par barbotage d'un courant d'oxygène pendant trois heures et  $H_3BO_3$  dosé en présence de mannitol par NaOH non carbonatée.

Après réduction du volume de la solution et élimination des ions  $NO_3^-$  par HCl concentré, le soufre est dosé à l'état de  $BaSO_4$ .

Le dosage le moins précis est sans doute celui du bore : le virage de l'indicateur est délicat à saisir à cause du volume important de la solution résultant du précédent dosage du Cu. Le résultat est le suivant :

$S / Cu / B = 1 / 1,255 / 0,240$ .

D'où la composition de la phase isolée :  $Cu_{10}B_2S_8 = 5 Cu_2S, B_2S_3$ .

ETUDE CHIMIQUE DE  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$ .

C'est donc la seule phase isolée dans le système binaire  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$  à  $600^\circ$ .

Stabilité thermique.

Elle est peu stable : elle n'a pas été isolée dans les essais de préparation effectués à  $700^\circ$  pendant un temps suffisamment court (3 heures) pour éviter la formation des dérivés du silicium. La température de  $600^\circ$  peut être retenue comme température maximum de stabilité. Il est probable que la facilité de décomposition de  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  en ses éléments est due à la tension de sublimation importante du sulfure de bore à haute température.

Action de l'eau.

$\text{H}_2\text{O}$  est sans action sur ce composé : cette propriété est utilisée au cours du dosage pour séparer  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  de l'excès de  $\text{B}_2\text{S}_3$ .

Action des acides.

L'acide chlorhydrique dilué froid est sans action.  $\text{HCl}$  concentré attaque le composé lentement à froid : le sulfure de bore est détruit, il reste un résidu de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . A chaud, ce résidu est attaqué partiellement.  $\text{HNO}_3$  enfin agit à froid :  $\text{Cu}_I$  passe à l'état de  $\text{Cu}_{II}$ , B à l'état de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et S à l'état de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Action de l'oxygène.

Les résultats sont analogues à ceux décrits pour les composés du système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  : dans un premier temps le sulfure de bore passe à l'état d'oxyde borique et le sulfure de cuivre à l'état de sulfate. Puis  $\text{CuSO}_4$  est décomposé. Au terme de la réaction, le résidu est constitué de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de  $\text{CuO}$ .

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE  $\text{Cu}_{10}^{\text{B}}\text{S}_8$ .

Des monocristaux de cette phase ont pu être isolés au cours d'une préparation faite à  $600^\circ$  : ce sont des polyèdres dont une face est particulièrement bien formée.

Etude en rayonnement polychromatique.

Cette face est d'abord placée perpendiculairement au faisceau de rayons X polychromatique. Le cliché de Laue en retour révèle la présence d'un axe d'ordre 3 parallèle au faisceau. Une rotation appropriée met en évidence un axe d'ordre 4 : il s'agit donc d'un cristal de symétrie cubique.

Etude en rayonnement monochromatique.

Un axe quaternaire est choisi comme axe de rotation.

Le cliché de cristal tournant présente un aspect caractéristique : des strates de forte intensité (période d'identité d'environ  $9,7 \text{ \AA}$ ) sont séparées par des strates où les taches sont peu nombreuses et de faible intensité.

Il s'agit là d'une surstructure dont la période de répétition suivant l'axe de rotation est  $9,7 \times 3 = 29,1 \text{ \AA}$  (si l'axe de la surstructure est parallèle à l'axe 4 de la symétrie fondamentale).

Les strates intenses sont alors examinées par la méthode de Weissenberg en équi-inclinaison.

La reconstruction des sections 1 et 2 du réseau réciproque permet de conclure à l'existence d'une maille réciproque cubique centrée. La maille directe est donc cubique à faces centrées.

Les axes de symétrie étant choisis en conséquence, le paramètre  $a$  est trouvé égal à  $9,70 \text{ \AA}$ .

Groupe de symétrie.

Les conditions de réflexions relevées sur les strates 0, 1 et 2 sont les suivantes :

h k l            si h, k et l de même parité  
h k o            (h + k = 2n) ↑  
h o o            (h = 2n) ↑

L'aspect déduit de ces observations est F<sup>mmm</sup>

Les Tables Internationales laissent le choix entre cinq groupes possibles.

F 23      F m 3      F 432      F  $\bar{4}3$  m      F m 3 m

Mesure du paramètre et indexation du diagramme de poudre.

Le paramètre a de la phase cubique a été mesuré avec précision sur un diagramme de poudre : des monocristaux broyés finement sont mélangés au chlorure de sodium.

Une indexation rapide permet de situer les raies 220 et 222 de  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  proches respectivement des raies 111 et 200 de NaCl. La mesure ainsi conduite donne pour a la valeur 9,64 Å.

Cette valeur permet l'indexation du diagramme de poudre (tableau 16). Les raies de surstructure sont signalées par la lettre S.

Nombre de molécules par maille.

La densité macroscopique de  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  mesurée dans  $\text{CCl}_4$ , vaut 5,13. Avec  $V = 897 \text{ \AA}^3$ , cette valeur conduit à envisager 3 molécules par maille. Ce résultat peut paraître surprenant mais nous verrons dans le dernier chapitre qu'il est cependant logique.

Remarque.

L'étude structurale de  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  n'a pu être abordée à cause de l'impossibilité de définir rigoureusement le groupe spatial.

Tableau 15 : Diagramme de poudre de Cu<sub>10</sub>B<sub>2</sub>S<sub>8</sub>

h k l			1/d <sup>2</sup> obs. 10 <sup>4</sup>	1/d <sup>2</sup> calc. 10 <sup>4</sup>
111	:	F	319,2	323,0
200	:	mF	427,0	430,0
220	:	mF	852,4	860,0
311	:	F	1181	1182
222	:	TF	1290	1290
S	:	f	1400	
S	:	f	1500	
S	:	f	1597	
S	:	f	1640	
S	:	f	1706	
400	:	mf	1728	1720
S	:	f	1855	
331	:	mf	2053	2043
420	:	F	2165	2150
S	:	f	2274	
S	:	f	2448	
422	:	mf	2600	2580
333	:	TF	2921	2915
S	:	f	3124	
440	:	TF	3474	3445
	:			

BUS  
LILLE

## ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $Ag_2S - B_2S_3$ .

La technique mise en oeuvre est la même que celle utilisée pour le système  $Cu_2S - B_2S_3$ . Les essais effectués à  $600^\circ$  pendant deux jours permettent de tirer des conclusions identiques :

- une partie du sulfure de bore diffuse hors de la cartouche
- pour les mélanges pauvres en  $B_2S_3$ , le résidu est constitué de sulfure d'argent.
- pour les mélanges riches en  $B_2S_3$  ( $0 < n < 0,4$ ) le cliché de diffraction X met en évidence l'apparition d'une nouvelle phase.

### DOSAGE DE CE COMPOSE.

Il est préparé en présence d'un excès de sulfure de bore.  $B_2S_3$  est hydrolysé à froid. Le résidu est lavé par décantation, puis filtré et séché sous vide. Un cliché de diffraction X permet de vérifier que le composé n'a pas été dégradé.

La mise en solution à l'aide d'acide nitrique est malaisée. Il est préférable d'opérer une fusion alcaline avec le mélange  $Na_2CO_3 - NaNO_3$  en parties égales. Après neutralisation par  $HNO_3$ , l'argent est pesé sous forme d' $AgCl$ , le bore dosé par  $NaOH$  et le soufre à l'état de  $BaSO_4$ .

Les résultats trouvés ( $S : Cu : B = 1/1,235/0,235$ ) permettent de penser que la phase isolée a une composition identique à celle qui a été isolée dans le système  $Cu_2S - B_2S_3$ .



C'est la seule phase que nous ayons pu mettre en évidence dans le système  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$  à  $600^\circ$ .

#### ETUDE CHIMIQUE DE $\text{Ag}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$ .

$\text{Ag}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  fond vers  $620^\circ$  et se décompose alors en ses éléments. La vitesse de décomposition est fonction de la température, comme pour  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$ .

Les acides, même dilués, provoquent une lente dégradation : le sulfure de bore est décomposé. Un cliché de diffraction X montre que le résidu est du sulfure d'argent.

L'action de l'oxygène, étudiée par thermogravimétrie, ne permet pas de mettre en évidence un phénomène intéressant : le produit perd du poids entre  $520$  et  $600^\circ$ . Le cliché de diffraction X du résidu montre à la fois les raies de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  et celles de l'argent métallique. Les sulfures constituants ne peuvent donc être différenciés par cette méthode. De la perte de poids obtenue il est possible de déduire l'équation probable de l'oxydation :



#### ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

Nous n'avons pas isolé de monocristaux de la phase  $\text{Ag}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$ . Néanmoins le cliché D.S. extrêmement simple permet de définir une maille cubique à faces centrées, dont le paramètre vaut  $10,56 \text{ \AA}$ . Le tableau 17 donne l'indexation du diagramme de poudre.

Tableau 17 : Diagramme de poudre de Ag<sub>10</sub>B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

h k l	:	I	:	1/d <sup>2</sup> . 10 <sup>4</sup> obs	:	1/d <sup>2</sup> . 10 <sup>4</sup> calc.
111	:	TF	:	267,3	:	269,1
220	:	F	:	714,9	:	717,6
222	:	mF	:	1071	:	1076
400	:	F	:	1434	:	1435
331	:	f	:	1705	:	1704
333	:	F	:	2424	:	2422
440	:	mF	:	2876	:	2870
	:		:		:	

Remarque : Les raies suivantes sont pratiquement absentes du cliché. Cela peut être dû soit à une forte absorption aux angles  $\theta$  élevés soit à une forte agitation thermique.

Groupe de symétrie.

Bien que possédant peu de données expérimentales, il paraît possible de déterminer le groupe spatial.

La présence de la raie 111 élimine les aspects  $F \times c$  et  $F d \times c$ .

Les raies absentes sont : 200 ; 311 ; 420 ; 422.

Les conditions de réflexion peuvent être :

$$o k l \quad k + l = 4 n$$

$$h o o \quad h = 4 n.$$

Ces deux conditions sont incompatibles : la première indique l'existence d'un plan de symétrie avec glissement diagonal. La seconde indique l'existence d'un axe hélicoïdal ( $2_1$  ou  $4_2$ ).

Dans le premier cas, l'aspect Fd ~~xx~~, les groupes possibles Fd 3 et Fd 3m  
Dans le second cas le groupe est unique : F  $4_1$  32.

En réalité, il faut observer que la seconde condition n'est qu'un cas particulier de la première. Les groupes de symétrie permis pour  $Ag_{10}B_2S_8$  sont donc :  
Fd 3 Fd 3 m.

### Conclusion.

Les systèmes  $Cu_2S - B_2S_3$  et  $Ag_2S - B_2S_3$  sont caractérisés par l'existence d'une seule phase stable à 600°, de formule :  $M_{10}^I B_2 S_8$ . Il est peu probable qu'au-dessus de 600° existent des phases plus riches en sulfure de bore, une élévation de température en favorisant la sublimation.

CHAPITRE IV

ANALOGIE DANS LES SYSTEMES ETUDIES.

ANALOGIE STRUCTURALE DANS LES SYSTEMES  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  ET  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ .

Si l'on s'en tient à un examen superficiel, ces deux systèmes binaires offrent peu de points communs. Le premier est riche en phases intermédiaires, stables à diverses températures, le second ne contient qu'une phase dont la limite de stabilité se situe vers  $600^\circ$ . A cette dernière, riche en  $\text{Cu}_2\text{S}$ , il est possible de faire correspondre une combinaison du système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  également riche en sulfure métallique. Néanmoins leurs compositions sont sensiblement différentes. Pour l'une  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6 = 4 \text{Cu}_2\text{S}, \text{SiS}_2$ , pour l'autre  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8 = 5 \text{Cu}_2\text{S}, \text{B}_2\text{S}_3$ . Notre attention a été particulièrement attirée par leurs caractéristiques cristallographiques. Le tableau ci-dessous les résume :

Phase	Système	paramètre a Å	Nb de molécules par maille	Groupe spatial
$\text{Cu}_8\text{SiS}_6$	cubique simple	9,81	4	indéterminé
$\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$	cubique à faces centrées	9,64	3	indéterminé

Les volumes sont sensiblement les mêmes. Or, le nombre d'atomes de soufre de chaque maille est le même. Il est donc logique d'admettre que, dans les deux cas, nous avons affaire à une charpente de 24 atomes S dans laquelle les atomes métalliques viennent se loger. Pour ce qui concerne ces derniers, il s'en trouve dans  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$   $(8 \cdot 4) + (1 \cdot 4) = 36$  et dans  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$   $(10 \cdot 3) + (2 \cdot 3) = 36$ .

Donc, en considérant de manière indifférente les atomes de cuivre et ceux de silicium ou de bore, chaque maille contient 36 atomes métalliques et 24 atomes de soufre. Il est donc permis de représenter les combinaisons en question par la formule générale (où M désigne Cu, B ou Si).



Une telle conception implique évidemment que le cuivre et le silicium d'une part, le cuivre et le bore d'autre part peuvent occuper des sites cristallographiquement équivalents. Ceci est vraisemblable.

En effet, nous avons signalé que les deux mailles possédaient une surstructure. Etant donné leur volume, il est peu probable que les atomes de soufre, formant sans doute une charpente statique, en soient responsables. Il faut donc attribuer son existence aux atomes métalliques. Elle traduit l'établissement, à une échelle différente de la maille, d'un ordre relatif parmi les cations désordonnés de la structure cubique.

Le cuivre peut occuper dans ses sulfures, tel  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , trois sortes de sites : trigonaux, tétraédriques et octaédriques. Le bore et le silicium s'en tiennent généralement aux sites trigonaux et tétraédriques. Il est donc concevable que, dans  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ , le silicium et une partie du cuivre occupent au hasard un certain nombre de positions tétraédriques. De même, dans  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$ , le bore et une partie de cuivre peuvent occuper un certain nombre de positions trigonales.

Dans ce dernier cas, il est possible de vérifier cette hypothèse en considérant les positions équivalentes offertes par les groupes spatiaux probables :

la multiplicité minimum est 4. Or il faut loger dans la maille 6 atomes de bore. Ils peuvent se placer de deux manières :

- 4 en position de multiplicité 4 + 2 sur des positions d'atomes de cuivre.
- ou 6 sur des positions d'atomes de cuivre.

Tout ou partie des atomes de bore est donc désordonnée. Le rapport nb d'atomes de cuivre/ nb d'atomes métalliques est légèrement différent dans les deux combinaisons. Néanmoins, la comparaison des réflexions communes aux deux mailles (celles qui satisfont à la relation h, k, l de même parité) fait apparaître que leurs intensités sont semblables ; ceci est particulièrement vérifié pour les réflexions les plus intenses telles 111, 222, 440, 880 etc. Ces deux constatations amènent à penser que, bien que la symétrie soit différente la répartition des atomes doit être sensiblement la même.

En conclusion il existe dans les systèmes binaires  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$  une phase intermédiaire de formule générale  $\text{M}_3\text{S}_2$  où M représente d'une part Cu et Si, d'autre part Cu et B. Comme dans les spinelles inverses, la notion de valence perd toute signification : l'existence d'une telle phase est déterminée par la capacité qu'ont deux atomes différents d'occuper des sites cristallographiques équivalents.

#### ANALOGIE STRUCTURALE DANS LES SYSTEMES $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ ET $\text{Ag}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ .

Encore qu'il n'ait pas été possible de déterminer les caractères cristallographiques de  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ , le raisonnement précédent semble pouvoir s'appliquer aux combinaisons  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  et  $\text{Ag}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$ . En effet, la comparaison des tableaux 11 et 17 permet de vérifier que les raies les plus intenses des deux spectres correspondent à des plans de même distance réticulaire. Les arrangements cristallins des deux combinaisons sont donc sensiblement les mêmes.

Il est donc vraisemblable qu'il s'agit encore de composés de formule générale  $\text{M}_{36}\text{S}_{24}$  ou  $\text{M}_3\text{S}_2$ .

Une remarque s'impose pour la combinaison  $Ag_{10}B_2S_8$  : la maille élémentaire, de symétrie cubique à faces centrées, contient 3 molécules soit 30 Ag, 6 B et 24 S. Les groupes spatiaux probables  $F d 3$  et  $F d 3 m$ , ne contiennent que des positions de multiplicité 48, 32, 16 et 8. Le soufre peut s'accommoder d'une position à 16 + une position à 8. Par contre, les atomes métalliques (Ag + B) ne peuvent qu'occuper partiellement soit une position à 48 soit deux positions (32 + 8). Comme dans le cas de AgI, il est donc possible que les atomes (Ag + B) se déplacent librement à travers les interstices du réseau cubique à faces-centrées de S, sans position cristallographique bien définie. Dans ce cas de désordre total, il ne saurait évidemment exister une surstructure : c'est bien ce que nous avons observé.

Remarque : à l'appui de cette hypothèse s'ajoute le fait que les raies du cliché de poudre n'existent plus pour les angles  $\theta$  moyens : il semble donc que cela soit attribuable à une agitation thermique importante.

Ainsi, il apparaît que les sulfures de bore ou de silicium peuvent former avec les sulfures de cuivre ou d'argent des combinaisons du type  $M_3S_2$  où M représente les couples (Si, Cu), (Si, Ag), (B, Cu) ou (B, Ag). Une étude détaillée de la surstructure des composés cuivreux devrait permettre de définir la proportion d'atomes désordonnés.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N

Le présent travail a permis de préciser nos connaissances sur les combinaisons des sulfures de silicium ou de bore avec les sulfures de cuivre ou d'argent. L'étude chimique et cristallographique des nouvelles phases isolées a mis en évidence certaines propriétés intéressantes et permis une comparaison entre les dérivés du silicium et ceux du bore.

#### SUR LE SYSTEME BINAIRE $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ .

C'est la première étude d'ensemble de ce système. Elle est réalisée par chauffage en tubes scellés sous vide de mélanges de  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $(\text{Si} + 2\text{S})$ . Elle a permis d'isoler quatre phases ; deux ont déjà été signalées :  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  ; deux autres sont nouvelles :  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ . L'analyse radiocristallographique, l'analyse thermique différentielle et les dosages ont servi à l'établissement du diagramme d'équilibre. Les domaines de stabilité de ces phases sont ainsi mis en évidence :

$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  est stable jusqu'à  $830^\circ$  ; au-dessus de cette température, elle se décompose en  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{SiS}_2$ .

$\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  est stable de  $830^\circ$  à  $910^\circ$ . Au-dessous de  $830^\circ$ , elle se dédouble en  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  ; au-dessus de  $910^\circ$ , elle donne naissance à  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  avec libération de  $\text{SiS}_2$ .

$\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  est stable de  $910^\circ$  à  $930^\circ$ . A température inférieure à  $830^\circ$ , elle conduit à  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  ; entre  $830^\circ$  et  $910^\circ$ , elle se dédouble en  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ .

Enfin  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  est stable à toute température.

L'étude chimique des quatre composés a mis en évidence leur résistance aux acides non oxydants, même concentrés.

Enfin l'examen aux rayons X de monocristaux a conduit à des résultats originaux qui sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Phase	Système	a Å	b Å	c Å	$\beta^\circ$	Z
$\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$	Monoclinique à face centrée	16,23	6,32	9,61	92,5	4
$\text{Cu}_4\text{SiS}_4$	Orthorhombique à face centrée	12,42	13,21	13,20		16
$\text{Cu}_8\text{SiS}_6$	Cubique simple	9,81				4

L'étude structurale qualitative des nouveaux composés  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{Cu}_4\text{SiS}_4$ , a dégagé les principaux traits de leur structure. Elle est essentiellement de type ionique : le réseau est constitué, dans les deux cas, par un assemblage hexagonal compact d'ions  $\text{S}^{2-}$ .

Pour  $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ , il existe une sous-structure type wurtzite ( $a = 3,67 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,06 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,650$ ).

$\text{Cu}_4\text{SiS}_4$  possède une structure analogue à celle de l'olivine  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

Enfin  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  est caractérisée par l'existence d'une surstructure.

#### SUR LE SYSTEME BINAIRE $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ .

L'analyse radiocristallographique permet d'isoler trois phases intermédiaires :  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ , mise en évidence pour la première fois,  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$  et  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  déjà signalées.

Elles sont caractérisées par leur spectre de diffraction X.

La stabilité thermique de ces composés laisse supposer que le remplacement du cuivre, de rayon ionique faible, par l'argent, beaucoup plus volumineux, assure une plus grande cohésion du réseau cristallin.

SUR L'ACIDE THIOBORIQUE.

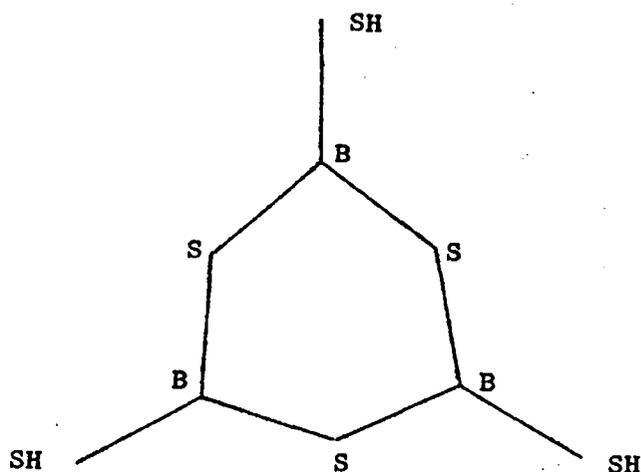
Le sulfure de bore pur est obtenu par décomposition de l'acide thio-borique  $\text{HBS}_2$ . Ce dernier est préparé par action de  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{BBr}_3$  à  $50^\circ$ . Il est purifié par dissolution dans  $\text{CS}_2$  et cristallisation à  $-40^\circ\text{C}$ . L'étude d'un monocristal permet de définir les caractéristiques cristallines de  $\text{HBS}_2$  :

Système monoclinique       $a = 13,97 \text{ \AA}$   
                                  $b = 4,12 \text{ \AA}$   
                                  $c = 17,57 \text{ \AA}$   
                                  $\beta = 115,10^\circ$

nombre de molécules de  $\text{HBS}_2$  par maille :  $Z = 12$

groupe de symétrie :  $P 2_1/c$

L'identité de ces résultats avec ceux de  $\text{BSBr}$  permet d'envisager la similitude des structures ; le caractère cyclique de la molécule est mis en évidence par le calcul d'une sommation de Patterson et un raffinement par moindres carrés. L'acide thioborique doit donc être représenté par la formule trimère  $(\text{BSSH})_3$ .



SUR LES SYSTEMES BINAIRES  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$  ET  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ .

Ils sont étudiés pour la première fois. Les conditions expérimentales de l'étude des combinaisons du sulfure de bore avec les sulfures de cuivre ou d'argent sont décrites : les essais sont effectués à  $600^\circ$  en enfermant le mélange réactionnel dans une bombe en graphite placée à l'intérieur d'un tube de silice contenant du soufre et scellé.

A  $610^\circ$ , une seule phase est isolée dans chaque système.

$\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  ( $5 \text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3$ ) est un composé cubique à faces centrées, de paramètre  $a = 9,64 \text{ \AA}$ . La maille fondamentale, contenant trois molécules, possède une surstructure. Les groupes spatiaux permis sont : F 23, F m 3, F 432, F  $\bar{4}3 m$ , F m 3 m.

$\text{Ag}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  est également cubique à faces centrées, de paramètre  $a = 10,56 \text{ \AA}$ . Les groupes de symétrie probables sont F d 3 et F d 3 m. La maille contient trois molécules.

ANALOGIE STRUCTURALE.

Les combinaisons riches en sulfure métallique isolées dans les systèmes  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ , soit respectivement  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  et  $\text{Cu}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$ , présentent des analogies marquées :

- les mailles appartiennent au système cubique
- les paramètres sont très proches.
- le nombre d'atomes de soufre par maille est le même, soit 24.

Ces composés peuvent être représentés par la formule globale  $M_{36}\text{S}_{24}$  où  $M = (\text{Cu}, \text{B}, \text{Si})$ .

Le cuivre et le silicium d'une part, le cuivre et le bore d'autre part, occupent des sites cristallographiquement identiques. La symétrie fondamentale est donc caractérisée par le désordre des éléments métalliques.

L'existence d'une surstructure de la maille élémentaire traduit, dans ces combinaisons, l'apparition d'un ordre affectant les ions métalliques.

L'analogie peut être extrapolée aux composés homologues contenant de l'argent :  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  et  $\text{Ag}_{10}\text{B}_2\text{S}_8$  sont représentés par la formule  $\text{M}_{36}\text{S}_{24}$  où  $\text{M} = (\text{Ag}, \text{B}, \text{Si})$ .

Dans le cas du second composé, l'absence de surstructure traduit le désordre total de l'argent et du bore.

Les possibilités de remplacement du cuivre ou de l'argent par le bore ou le silicium mettent en lumière pour la première fois le caractère métallique de ces derniers éléments : il n'est donc pas possible, à propos de leurs combinaisons de parler de thiosels.

Nos expériences apportent quelques connaissances nouvelles sur la structure des composés ternaires contenant un élément à tendance métalloïdique, un métal et le soufre. L'analogie du bore et du silicium, déjà marquée dans leurs combinaisons classiques, se trouve confirmée. Une étude quantitative de la structure des combinaisons homologues isolées lors de notre travail devrait permettre de préciser davantage le comportement du bore et du silicium dans ces composés.

## B I B L I O G R A P H I E.

- 1 - G. TRIDOT et J. TUDO, Bull. Soc. Chim. Franc., 1231, 1960.
- 2 - G. TRIDOT et P. TRIBODET, L'Industrie Chim., 579, 291, 1965.
- 3 - J.C. BERNARD et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim. Franc., 818, 1961.
- 4 - A. BUISINE et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim. Franc., 1383, 1961.
- 5 - M.J. BUERGER, X - Ray Crystallography.
- 6 - WIEBENGA et SMITS, Acta. Cryst., 3, 265, 1950.
- 7 - G.S.D. KING, European Research Associates, Rapports ERA 302, ERA 256, ERA 235, ERA 210.
- 8 - SHOEMAKER et Coll., Acta Cryst., 6, 241, 1953.
- 9 - CHARLOT, Analyse quantitative minérale. Masson, 1955.
- 10 - CAMBI et MONSELISE, Gazz. Chim. Ital., 66, 696, 1936.
- 11 - RIVET, Thèse Doctorat ès Sciences, Paris, 1965.
- 12 - HAHN et Cool., Naturwis, 53, 18, 1966.
- 13 - MONSELISE, Gazz. Chim. Ital., 67, 748, 1937.
- 14 - WICKOFF, Crystal Structures, Vol. 1, 111.
- 15 - BERRY et THOMPSON, Geol. Soc. Am. Mem., 85, 122, 1962.
- 16 - HILLER, Zbl. Min. Geol. Abt. A, 138, 1940.
- 17 - GAUTHIER, C.R., 129, 596, 1899.
- 18 - TIEDE et THIMANN, Ber. 59, 1703, 1926.
- 19 - MOISSAN, C.R. 115, 206 - 272, 1892.
- 20 - STOCK et POPPENBERG, Ber. 34, 399, 1901.
- 21 - HAGENMÜLLER et CHOPIN, C.R. 255, 2259, 1962.
- 22 - ZVONKOVA Soviet Physics Crystallography., 3, 569, 1958.
- 23 - WIDERG et STURM, Angew. Chem., 67, 483, 1955.
- 24 - STOCK et BLIX, Ber. 34, 3042, 1901.



S E C O N D E   T H E S E

Propositions données par la Faculté.

L'EFFET MÖSSBAUER ET SES APPLICATIONS EN CHIMIE

Vu et approuvé

Lille, le 29 octobre 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Lille.

Pour le Doyen empêché, l'Assesseur

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Lille, le 3 novembre 1966

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE

