N° d'ordre 140

1	3	6	e je
	3	5	

MM

50376

THESE

50.376 1969 35

PRÉSENTÉE

# A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

#### POUR OBTENIR LE TITRE DE

# DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

Claude JEANNOT Licencié ès-Sciences

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES Ag - S ET Ag - Cu - S



soutenue le 10 juillet 1969 devant 4al Commission d'examen.

G. TRIDOT	Président
M. LUCQUIN J. M. LEROY	Examinateurs
J. AUBRY P. PERROT	Membres invités

#### UNIVERSITE DE LILLE

#### FACULTE DES SCIENCES

#### DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

#### PROFESSEURS HONORAIRES

MM ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

#### PROFESSEURS

MM BACCHUS Pierre BEAUFILS Jean-Pierre BONNEMAN Pierre BECART Maurice BLOCH Vincent BONTE Antoine **BOUGHON Pierre** BOUISSER Simon BOURIQUET Robert CELET Paul CONSTANT Eugène **CORSIN** Pierre , DECUYPER Marcel DEDECKER Paul DEFRETIN René DEHORS Roger DELATTRE Charles DELEAU Paul DELHAYE Charles DERCOURT J M. DESCOMBES Roger DURCHON Maurice FOURET René GABILLARD Robert GLACET Charles GONTIER Gérard

Astronomie et Calcul Numérique Catalyse Chimie Analytique Industrielle Spectroscopie moléculaire. Psychophysiologie Géologie Appliquée Mathématiques Physiologie Générale Physiologie Végétale Géologie Dynamique Hyperfréquences et semi-conducteurs Palynologie, Paléontologie Végétale Mathématiques Mathématiques Biologie Maritime Automatique et Calcul Analogique Géologie Régionale Sédimentologie Spectroscopie Raman Sciences de la Terre Mathématiques Endocrinologie des Invertébrés Physique des Solides Rayons X. Géopropagation et Résonances Magnétiques. Chimie Organique I Mécanique des Fluides

MM. HEIM DE BALSAC Henri HEUBEL Joseph HOCQUETTE Maurice LEBRUN André

Mlle LENOBLE Jacqueline MM. LINDER Robert LUCQUIN Michel MARTINOT-LAGARDE André

Mlle MARQUET Simone

MM. MONTARIOL Frédéric MONTREUIL Jean MORIAMEZ Michel MOUVIER Gérard PARREAU Michel PEREZ Jean-Pierre PHAM MAU QUAN **POUZET** Pierre **PROUVOST** Jean SAVARD Jean SCHILTZ René SCHALLER François Mme SCHWARTZ Marie-Hélène MM. TILLIEU Jacques TRIDOT Gabriel VAILLANT Jean VIDAL Pierre VIVIER Emile WATERLOT Gérard WERTHEIMER Raymond

Ecologie des Vertébrés Chimie Minérale I Botanique Spectrométrie des liquides et Mesures automatiques Optique atmosphérique Cytogénétique Chimie de la Combustion Mécanique des Fluides Mathématiques Métallurgie Physico-chimie biologique Physique des Ultra-sons Chimie Mathématiques Mécanique des Cristaux Mathématiques Calcul Numérique Minéralogie Catalyse Spectroscopie Générale Entomologie Mathématiques Physique Théorique Chimie Minérale Appliquée Mathématiques Pures E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée Prostitologie et Microscopie Electronique Géologie Stratigraphique Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique

#### MAITRES DE CONFERENCES.

MM, AUBIN Thierry BEGHIN Paul BELLET Jean

BENABOU Jean BILLART Jean BOILLET Pierre BUI TRONG LIEU CAPURON Alfred CARREZ Christian CORTOIS Jean DEVRAINNE Pierre Mme DRAN Raymonde MM. GOUDMAND Pierre GUILBAULT Pierre

GUILLAUME Jean

Mathématiques Pures Mécanique des Fluides Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique Mathématiques Stases Amisotropes Spectroscopie Infra-Rouge Mathématiques Biologie Animale Calcul Numérique Physique Théorique Chimie Minérale II Chimie Organique II Photochimie Physiologie Comparée Microbiologie

MM. HUARD DE LA MARRE Pierre JOLY Robert LABLACHE COMBIER Alain LACOSTE Louis LAMBERT Gérard LANDAIS Jean LAURENT François LEHMANN Daniel Mme LEHMANN Josiane MM, LOUCHEUX Claude MAES Serge MONSIGNY Michel MONTEL Marc PANET Marius **PARSY** Fernand PONSOLLE Louis RACZY Ladislas ROBERT François SAADA Georges

SALMER Georges

Mme ZINN-JUSTIN Nicole

SEGARD Emile

Calcul Numérique Endocrinologie des Arthropodes Chimie Organique Physique Cryptogamie Physique Chimie Organique III Automatique Mathématiques Mathématiques Chimie Macromoléculaire Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique Chimie Biologique Optique des Rayons X Electrotechnique Mathématiques Chimie Hyperfréquence et semi-conducteurs Calcul Numérique Défauts dans les cristaux Radioélectricité et Electronique Biochimie cellulaire Mathématiques

## A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Hommages respectueux.

# A MES PARENTS

# FRERES ET SOEURS

Témoignage de profonde affection.

Ce travail a été effectué aux Laboratoires de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences et de Chimie Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous remercions notre Maître de nous avoir accueilli dans ses Laboratoires et de s'être intéressé à notre travail. Nous lui exprimons notre gratitude et l'assurons de nos sentiments les plus respectueux.

Monsieur le Professeur LUCQ CIN nous a fait l'insigne honneur d'accepter de faire partie du Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous remercions très vivement Monsieur le Doyen J. AUBRY de la Faculté des Sciences de Nancy de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à notre Jury. Nous lui exprimons notre plus profond respect.

Monsieur J.M. LEROY, Maître de Conférences, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L. a bien voulu faire partie de notre Jury. Nous lui exprimons nos profonds remerciements.

Nous sommes infiniment reconnaissant à Monsieur P. PERROT Chargé de Recherches au C.N.R.S. pour toute sa bienveillante et constante attention. Ses conseils et ses encouragements nous ont permis de réaliser ce travail. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux.

Que tous nos camarades de Laboratoire trouvent ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour l'aide amicale qu'ils nous ont sans cesse témoignée. Nous garderons d'eux le meilleur souvenir.

Mademoiselle OLIVIER, Messieurs BENOIT et GASPARD nous ont effectué l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous les en remercions.

Nous n'oublierons pas ce que nous devons au personnel technique, principalement Messieurs TRAISNEL, électronicien et RINGEVAL, technicien au C.N.R.S. pour la compétence avec laquelle ils ont su nous aider dans la résolution de nos problèmes pratiques. Des études effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille ont pour but l'édification d'une systématique de la substitution de l'oxygène par le soufre. Les réactions mises en jeu concernent, soit la substitution partielle ou totale de l'oxygène par le soufre (1 à 4), soit la réduction à basse température avec formation de composés thermiquement fragiles (5), soit simultanément la réduction et la sulfuration (6).

Or, de nombreux sulfures possèdent des tensions de vapeur de soufre très faibles. Ainsi, la détermination des grandeurs thermodynamiques molaires de ceux-ci permettra de connaître exactement leur domaine d'existence en fonction de la température et du potentiel chimique de soufre auxquels ils sont soumis. Dans le même ordre d'idée, l'étude de sulfures non stoechiométriques comme le monosulfure de fer et notamment l'établissement des courbes d'isocomposition  $Fe_{1-x}$ S présente un grand intérêt théorique pour les métallurgistes et les minéralogistes. De telles recherches nécessitent la réalisation d'atmosphères contrôlées dont la pression partielle de soufre, souvent inférieure à  $10^{-10}$  atmosphère peut être mesurée de façon précise. Afin de satisfaire à cet objectif, un appareillage, fonctionnant en régime dynamique par circulation du mélange gazeux et basé sur l'équilibre de dissociation du sulfure d'hydrogène est réalisé. Suivant ce principe il est possible d'obtenir des pressions partielles de soufre variant au maximum de  $10^{-1}$  à  $10^{-25}$  atmosphère.

L'usage de débimètres de précision détermine exactement, après stabilisation rigoureuse du flux gazeux, la composition du mélange hydrogène/hydrogène sulfuré.

Les réactions sont suivies simultanément à la thermobalance de type Mac Bain, par analyse thermique différentielle et plus accessoirement par conductibilité électrique.

L'étude du système argent/sulfure d'argent, bien connu à priori et choisi par conséquent pour tester le dispositif expérimental devait manifester de nombreuses anomalies qui méritaient des explications. D'autre part, les premiers travaux de détermination des propriétés thermodynamiques partielles du sulfure de fer Fe<sub>1-x</sub>S en fonction de sa composition, commencés simultanément avec le système Ag/Ag<sub>2</sub>S, perdait de son intérêt après la publication en août 1968 de deux mémoires (7) et (8) relatifs à cette étude.

La construction des lignes d'équilibre monovariant conduit, d'après des considérations thermodynamiques, aux enthalpies libres molaires et aux tensions de vapeur de soufre des sulfures d'argent.

L'étude cinétique et micrographique apporte une contribution à la connaissance du mécanisme de sulfuration de l'argent soumis à des mélanges H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S au-dessus de 400°C.

Enfin, la recherche de l'influence d'addition de chalcocite à l'acanthite sur la ligne d'équilibre biphasée argent/sulfure d'argent aboutit à la mise en évidence d'une solution solide en toutes proportions. La détermination des courbes activitéconcentration à différentes températures permet de se rendre compte : de l'écart à l'idéalité de la solution solide, de la force relative des liaisons Ag-Cu, Ag-Ag et Cu-Cu dans le réseau métallique et de tracer les lignes d'isoactivité de la solution solide en fonction de la température et du potentiel chimique de soufre auxquels elle est soumise.

- 2 -

Ce travail est exposé dans l'ordre suivant :

CHAPITRE I Techniques expérimentales et Méthodes analytiques.

CHAPITRE II Détermination de la ligne d'équilibre biphasée Ag/Ag<sub>2</sub>S

CHAPITRE III Etude physico-chimique de l'équilibre Ag/Ag<sub>2</sub>S

- Etude à potentiel chimique de soufre constant.

- Etude à pression partielle de soufre variable.

- Etude aux Rayons X.

CHAPITRE IV Caractérisation d'un sous-sulfure d'argent de composition Ag<sub>4</sub>S

- Analyse chimique et cristallographique. Spectrographie Infra-Rouge

- Etude magnétochimique de la phase  ${\rm Ag}_{4}{\rm S}$ 

CHAPITRE V Etude thermodynamique du système Ag - S

- Etude du système Ag/Ag<sub>o</sub>S
- Etudè du système  $Ag/Ag_AS$
- Etude du système  $Ag_2S/Ag_4S$

CHAPITRE VI Etude cinétique de la sulfuration de l'argent.

CHAPITRE VII Etude du système  $Ag_2S$  -  $Cu_2S$ 

- Caractérisation d'une solution solide (Ag, Cu) $_2$ S

- Etude thermodynamique de la solution solide.

ANNEXE Réalisation du mélange gazeux. Appareillage.

- 3 -

## CHAPITRE I

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ЕТ

METHODES ANALYTIQUES

#### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les réactions sont essentiellement du type solides-gaz. Aussi les techniques principales employées sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et plus accessoirement les mesures de conductibilité électrique. L'analyse chimique permet de déterminer la composition des phases dont la nature est identifiée par diffraction X. La caractérisation de certaines phases utilise la magnétochimie, la spectrographie infra-rouge et la micrographie.

#### LA THERMOGRAVIMETRIE.

Cette technique permet la mesure des variations de poids de la substance à analyser en fonction du temps ou de la température de l'échantillon. Les produits sont finement broyés au mortier d'agate. L'emploi de creusets larges limite l'épaisseur de la substance, évite les gradients de température et permet un contact direct entre le composé et l'atmosphère régnant dans l'enceinte de thermopesée. L'allure du chauffage et la vitesse de renouvellement de l'atmosphère gazeuse au contact de l'échantillon sont soigneusement contrôlées.

Deux types de balance furent employés au cours de cette étude suivant les conditions expérimentales.

- La thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique pour l'étude sous atmosphère inerte (azote).

- La thermobalance à ressort type Mac Bain pour les réactions dans les mélanges  $\rm H_2/\rm H_2S$ 

## 1) Thermobalance A.D.A.M.E.L.

Le maximum de sensibilité obtenu est de 2 mg par cm. Les vitesses de chauffe varient de 60 à  $150^{\circ}/h$ . Le contact du couple thermoélectrique chromel-alumel avec le fond du creuset de silice, contenant la substance assure une bonne connaissance de la température de l'échantillon.

2) Thermobalance à ressort,

Elle est décrite en annexe (fig. 35). Un léger dépôt de soufre sur les pièces de suspension nécessite une correction effectuée par un étalonnage préalable.

L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Trois appareils sont utilisés suivant les conditions opératoires :

- A.T.D. Netzsch sous azote purifié.

- A.T.D. en tubes scellés permettant de tremper brutalement les phases obtenues.

- A.T.D. sous atmosphères  $H_{2}/H_{2}S$ .

Les propriétés thermiques de la substance à analyser sont comparées à celles du composé inerte (alumine calcinée à 1300°C). Pour atténuer la dérive de la ligne de base, il est nécessaire de prendre les masses de substance dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques.

L'appareil utilisé pour travailler en atmosphère corrosive fut entièrement réalisé au laboratoire. Il est décrit en annexe (fig. 36).

MESURE DE CONDUCTIBILITE ÉLECTRIQUE.

Le dispositif entièrement conçu au laboratoire se compose :

- d'une cellule de mesure décrite en annexe (fig. 38).

- d'une alimentation stabilisée.

- d'un enregistreur Beckman.

Le schéma de principe est donné en annexe (fig. 38).

- 8 -

#### ETUDE PAR R.X.

Le générateur de rayons X est un KRISTALLOFLEX 4 Siemens avec anticathode de cuivre. Les diagrammes de produits finement broyés au mortier d'agate sont obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS, le monochromateur isolant la raie K  $\propto$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406$ ). L'échantillon est placé sur une plaquette entre deux bandes de ruban adhésif.

#### MESURES MAGNETIQUES.

L'appareil consiste en un électroaimant BEAUDOUIN du type 107 alimenté par un redresseur fournissant un courant continu de 40 A sous 110 V.

Une balance METTLER modèle 16, d'une fidélité <sup>+</sup>\_\_\_\_O,05 mg permet une mesure de la force exercée par le champ magnétique sur la substance.

La méthode expérimentale utilisée est celle de Faraday. La figure 1 donne le schéma d'ensemble de l'appareil.

#### SPECTROGRAPHIE INFRA ROUGE.

L'appareil est un spectrographe à réseau BECKMAN I.R. 8 à double faisceau L'échantillon est mélangé à du bromure de potassium de qualité spectroscopique puis pressé à 250 kg/cm<sup>2</sup>. L'épaisseur de la pastille est toujours inférieure à 1 mm. Cette méthode du pastillage s'est avérée préférable à la mise en suspension dans les huiles.

#### ETUDE MICROGRAPHIQUE.

Pour tenter d'élucider davantage les phénomènes de sulfuration de l'argent dans des conditions expérimentales différentes, des coupes micrographiques de divers échantillons furent réalisées. L'échantillon étudié est enrobé dans une résine synthétique. Après séchage, un polissage sur papier diamant est effectué puis terminé sur feutre imbibé de pâte diamant de grosseur de grains inférieure à  $0.8 \mu$ . Les coupes sont alors observées et étudiées :

- au microscope métallographique

- à la microsonde électronique.

- 9 -



figure 1.

#### METHODES ANALYTIQUES.

L'analyse chimique porte :

- sur l'argent sous ses deux états (Ag<sup>o</sup> et Ag<sup>+</sup>)
- sur le soufre
- sur le cuivre.

#### DOSAGE DE L'ARGENT.

## - Dosage de l'argent métallique en présence de sulfure d'argent.

La méthode utilisée s'inspire de celle de OUDAR et BARBOUTH (9). L'échantillon est attaqué par le cyanure de potassium en solution concentrée. Cette attaque sous CO<sub>2</sub> laisse intact l'argent métal. Après quelques heures on filtre, lave avec une solution diluée à 5 % d'aldéhyde formique puis termine à l'eau bouillante après disparition des ions CN<sup>-</sup>. Le produit est séché à l'étuve puis pesé.

### - Dosage de l'argent total.

Le sulfure est attaqué par l'acide nitrique. La solution est alors évaporée presque à sec puis diluée. A celle-ci est ajouté , goutte à goutte de l'acide chlorhydrique 2 N à l'ébullition en agitant. Après avoir laissé déposer quelques heures à l'abri de la lumière, quelques gouttes d'HCl sont à nouveau introduites pour vérifier la précipitation complète d'AgCl. Le précipité est alors filtré, lavé à l'acide nitrique N/100 puis à l'eau. Séché à 150° il est ensuite pesé.

#### DOSAGE DU SOUFRE.

Le soufre est oxydé à l'état de sulfate par le mélange brome-acide nitrique fumant. Après attaque d'une dizaine d'heures, l'excès de brome est chassé par chauffage. L'acide nitrique est déplacé par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Le dosage se termine par la précipitation du sulfate de baryum par une solution à 5 % de chlorure de baryum. Le précipité abandonné une douzaine d'heures à 30 - 40°C pour laisser grossir les grains est alors filtré, lavé à l'eau bouillante puis calciné à 800°C. Les déterminations du rapport Ag/S sont reproductibles à 5 %.

# - Dosage polarographique.

La méthode est de Ian MEYER (10).

Le principe consiste à échanger les ions sulfate en chromate. La concentration en ions chromate étant alors déterminée à partir de la vague polarographique de réduction du  $Cr^6$  en  $Cr^3$ .

Cependant les résultats variaient dans des limites trop étendues.

DOSAGE DU CUIVRE.

Par iodométrie classique.

CHAPITRE II

DETERMINATION DE LA LIGNE

D'EQUILIBRE BIPHASEE Ag - Ag<sub>2</sub>S

Le système Ag -  $Ag_2S$  ayant fait l'objet de nombreux travaux, en bon accord à quelques kilocalories près, se présentait à priori, compte tenu de la facile réductibilité du sulfure d'argent, comme idéal pour l'expérimentation de l'appareillage. Cependant, les données bibliographiques montrent que le système ne fut pratiquement pas étudié aux basses températures. Ainsi PELABON (11) étudie l'équilibre entre 380° et 700°C, FELSING et KEYES (12) entre 468° et 633°C. ROSENQVIST (13) utilisant la réaction de dissociation de l'hydrogène commence ses expériences aux températures supérieures à 500°C puis extrapole ses résultats jusqu'à la température ambiante. JELLINEK et ZAKOWSKI (14) font de même. WATANABE (15) fait l'étude à partir de 450°C Seules les mesures électrochimiques de KIUKKOLA et WAGNER (16) intéressent exclusivement le domaine des basses températures. L'ensemble de ces résultats présente une divergence d'autant plus grande que la température décroît (figure 2). D'autre part quelques originalités relevées précisément dans le domaine des basses températures sont à l'origine d'une étude plus approfondie de l'équilibre dans cette région du système. Enfin la diversité des résultats concernant les transformations allotropiques du sulfure d'argent était de nature à rendre intéressante l'exploration du système depuis les basses températures jusqu'à la température de fusion.

#### PRINCIPE DE L'APPAREILLAGE.

Une méthode permettant d'obtenir avec une grande précision des pressions de soufre relativement faibles, consiste à utiliser l'équilibre de dissociation de l'hydrogène sulfuré en présence d'hydrogène.

$$2 H_2 + S_2 = 2 H_2 S$$
 (1)

En soumettant alors un sulfure à diverses atmosphères  $H_2/H_2^S$  de composition connue et contrôlée, il est possible d'atteindre l'équilibre :

$$M_{(II)}S + H_2 = M_{(II)} + H_2S$$



puis en utilisant les données thermodynamiques relatives à l'équation (I) d'obtenir l'enthalpie libre de formation du sulfure étudié à partir des éléments.

$$2 M_{(11)} + S_2 = 2 M_{(11)}S$$

Malheureusement les expériences effectuées suivant ce principe sous atmosphères  $H_2/H_2S$  sont souvent faussées par la ségrégation thermique (17) et (18).

Cette cause d'erreur est particulièrement importante lorsque les deux gaz en présence ont des masses moléculaires très différentes comme l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré. Pour éliminer cette tendance qu'a l'hydrogène à s'accumuler dans la partie la plus chaude du four, des précautions particulières doivent être prises. Ainsi est-il indispensable de :

- travailler en régime dynamique (19)

- préchauffer les gaz (20)

- choisir une enceinte laboratoire de faible diamètre et assurer une circulation rapide des gaz (21)

L'appareillage décrit en annexe (figure 34) satisfait à ces impératifs.

#### Remarques importantes.

- En raison de la dissociation de  $H_2S$  suivant la réaction (I), l'atmosphère  $(H_2/H_2S)_T$  qui règne au-dessus de l'échantillon, à la température T du four est différente de celle mesurée à la température ambiante. La relation donnée par le calcul montre que la correction est nécessaire seulement pour les températures supérieures à 1000°C et sous des atmosphères inférieures à 80 % en hydrogène ; la présence d'hydrogène retarde en effet la dissociation du sulfure d'hydrogène.

- Les espèces moléculaires telles que HS, S,  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$  sont présentes mais en proportion négligeable devant  $S_2$ . Ainsi en portant  $H_2S$  à la température de 1500°K sous une pression de une atmosphère Mac BRIDE (22) calcule :

> $P_{S_2} = 0,15 \text{ atm.}$  $P_{HS} = 10^{-3} \text{ atm.}$  $P_{S} = 10^{-5} \text{ atm.}$

De même BRAUNE (28) estime que les teneurs en S $_4$ , S $_6$  et S $_8$  sont insignifiantes par rapport à celle de S $_2$  dans le domaine de température étudié ici.

#### TECHNIQUE EXPERIMENTALE

#### Préparation des produits de départ.

- L'argent est préparé par réduction de l'oxyde à 400°C sous hydrogène ou provient directement du commerce.

- Le sulfure d'argent est obtenu par précipitation à partir d'une solution de nitrate d'argent ou par sulfuration à  $500^{\circ}$ C de l'argent ou de l'oxyde dans un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S à 40 % en hydrogène. Dans tous les cas, le sulfure d'argent est passé au soxhlet pendant une nuit puis séché à  $30^{\circ}$ C jusqu'à poids constant. Le cliché de rayons X effectué sur chaque préparation correspond à la forme monoclinique. L'analyse chimique donne un rapport Ag/S variant de 1,99 à 2,02, ce qui correspond à la précision du dosage.

#### Mode opératoire.

La température du four est d'abord fixée, puis un mélange d'argent et de sulfure est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous courant d'azote désoxygéné et sec. Lorsque l'équilibre est atteint, l'azote est substitué par un mélange gazeux de composition déterminée et constante pendant toute la durée d'une expérience. Le débit total moyen du flux gazeux est de 15 l/h.

L'état de division des produits pouvant avoir une influence non négligeable sur l'équilibre, il est placé, pour chaque expérience, dans une même nacelle :

- une lamelle d'argent de 5/100 de mm de pureté 99,9 %
- de l'argent en poudre tamis AFNOR, module 21.
- une lamelle de sulfure d'argent
- du sulfure d'argent en poudre

La durée moyenne d'une expérience est de 10 h. Les produits de la réaction sont trempés sous azote purifié dans une partie réfrigérée du tube laboratoire. Le retrait de la nacelle s'effectue à l'aide d'un dispositif spécial interdisant toute entrée d'air. Les phases solides finales sont ensuite identifiées par analyse radiocristallographique.

Le plus souvent la présence de "cheveux" d'argent poussant sur la surface du sulfure et de l'argent maintenu intact ou inversement le noircissement de l'argent métal permet de situer sans ambiguité possible le domaine.

#### RESULTATS.

De multiples essais furent effectués pour des températures et des pressions de soufre dans les domaines monophasés proches de la frontière argent - sulfure d'argent donnée par la littérature. Ainsi l'étude de l'équilibre :

 $Ag_2S + H_2 = 2Ag + H_2S$ 

entre 200 et 800°C conduit aux résultats rassemblés dans le tableau I.

La courbe  $\Delta$  G en fonction de la température ainsi que les travaux antérieurs sont comparés sur le graphique de la figure 3.

L'étude comparative de la figure 2 fait apparaître deux faits principaux.

Pour les températures supérieures à 450°C les résultats obtenus sont en bon accord avec la compilation de KELLEY (24), surtout inspirée des travaux de KAPUTINSKII (25), à 200 calories près. Il est remarquable cependant que la présente courbe se trouve en tout point au-dessus de celle proposée par cet auteur. Ce fait permet de penser que le phénomène de thermodiffusion est parfaitement minimisé. Les valeurs proposées par KUBASCHEWSKI (21) établies à 1000 calories près, d'après les travaux de RICHARDSON et JEFFES (26) notamment, sont également en bon accord.

Pour les températures inférieures à 450°C, le désaccord est total. Le fait que le point singulier de la courbe, compte tenu de l'incertitude absolue admise sur les valeurs d'enthalpie libre, corresponde au point d'ébullition du soufre, ne constitue absolument pas une explication.

- 19 -

- 20 -

# TABLEAU I

	1	1	1		
Τ°C	T °K	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} H_2 \\ \hline H_2 \\ \end{array} \\ \end{array}$	% H <sub>2</sub>	$\log \frac{H_2}{H_2S}$	$\Delta G = + RT \log \frac{H_2}{H_2 S}$
760	1033	5,226	83,82	0,7182	3495
712	<b>9</b> 85	4,561	81,98	0,6590	2 971
661	934	4,156	80,60	0,6186	2644
603	876	3,88	79,47	0,588	2360
581	854	3,82	79,21	0,582	2275
520	7 93	3,46	77,60	0,539	1 953
497	770	3,35	77,00	0,525	1849
485	758	3,31	76,8	0,519	1799
461	734	3,20	76,2	0,505	1695
447	720	3,258	76,53	0,513	1690
423	696	3,83	79,3	0,583	1854
391	664	4,74	82,6	0,676	2054
354	627	6,52	86,7	0,814	2332
315	588	9,20	90,2	O, 963	2587
302	575	10,23	91 , 1	1,01	2656
287	560	10,625	91,44	1,022	2740
259	532	15,47	93,8	1,189	2895
213	486	23,32	95,8	1,367	3042
187	460	34,12	97,2	1,533	3227
158	431	47,87	97,8	1,680	3313



D'autre part, le changement de pente semble trop brutal pour être attribué à une transition allotropique du sulfure d'argent, bien que H. WILMAN et A. SINHA (27) puis BOETTCHER et HAASE (28) aient signalé l'existence d'une transition vers  $400^{\circ}$ C Cette interprétation du phénomène conduirait d'après un calcul thermodynamique rapide à admettre pour ce changement de structure une chaleur de transformation de l'ordre de 3 à 4 kilocalories à  $20^{\circ}$ C, ce qui est très peu probable.

Enfin la conception de l'appareillage et la reproductibilité des résultats à 100 calories près éliminent la possibilité d'une cause accidentelle.

- 22 -

# CHÂPITRE III

ETUDE PHYSICO - CHIMIQUE DE

L'EQUILIBRE Ag/Ag<sub>2</sub>S

Dans le but de vérifier l'exactitude des résultats précédents obtenus point par point, d'autres méthodes d'investigation furent utilisées.

Le montage est donc complété par une thermobalance MAC BAIN, un appareil d'analyse thermique différentielle et un dispositif de mesure de conductibilité électrique. Ainsi l'enregistrement des diverses transformations en fonction des conditions expérimentales est réalisé en continu. La vérification des lignes biphasées à l'aide des trois procédés physico-chimiquesci-dessus, s'effectue suivant deux techniques différentes :

- à potentiel chimique de soufre constant et température variable

- à température constante et pression partielle de soufre variable.

Dans le premier cas les pics de réaction des courbes d'analyse thermique différentielle sous  $H_2/H_2S$  sont repérés après déduction des pics réversibles des diagrammes d'ATD sous azote purifié. Dans le second cas les "pics" observés sont exclusivement des pics de réaction.

#### ETUDE A POTENTIEL CHIMIQUE DE SOUFRE CONSTANT.

#### ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET THERMOGRAVIMETRIQUE.

La tête d'A.T.D. conçue pour travailler sous atmosphère corrosive et la thermobalance de type MAC BAIN sont décrites dans la partie annexe (figures 36 et 35).

## Technique opératoire

Les prises d'essai sont de 250 mg pour les études thermogravimétriques. Le poids des échantillons placés dans la tête d'analyse thermique différentielle est déterminé une fois pour toute de façon à obtenir une dérive minimum. Les phénomènes sont mis en évidence par emploi simultané des deux techniques avec un programme de chauffe de 300°/h puis précisés à la thermobalance avec des programmes plus lents de 150° à 60°/h. Les produits de la réaction sont ensuite trempés sous azote dans une partie réfrigérée du tube laboratoire solidaire du four vertical. Cette manoeuvre est réalisée en descendant le four. Les produits finals sont alors pesés puis analysés par diffraction des rayons X, dosés ou étudiés par analyse magnétique.

#### Résultats

Une étude préalable du sulfure d'argent est effectuée sous azote et sous hydrogène sulfuré.

- Les enregistrements thermogravimétriques sous azote, réalisés sur diverses préparations du sulfure d'argent ne montrent aucune perte de poids.

Les diagrammes d'analyse thermique différentielle ne signalent que deux pics endothermiques réversibles à 168 °C et 810 °C. La transformation acanthite monoclinique en argentite cubique est responsable du premier, le deuxième pic est dû à la fusion.

 $Ag_{0}S$  est donc stable sous azote jusqu'à sa température de fusion.

- De l'argent soumis à un courant de gaz sulfhydrique se sulfure dès la température ambiante. Cette réaction est signalée par un gain de poids et un pic exothermique à 60°C. A 165° et 808°C l'A.T.D. enregistre le pic de transition et de fusion d'Ag<sub>2</sub>S. Sur certains diagrammes apparaît un pic endothermique de faible amplitude à 597°C correspondant probablement à la transition signalée par KRACEK (29) et donnée par DJURLE (30). La chaleur de transformation est de toute façon inférieure à 100 calories.

L'étude dans des mélanges  $H_2 - H_2S$  constitue la partie la plus importante de ce chapitre.

Une série de mesures est effectuée au-dessus de la ligne biphasée donnée par la littérature, c'est-à-dire pour des mélanges gazeux de composition supérieure à 72 % en hydrogène. Les thermogrammes et diagrammes d'analyse thermique différentielle transcrits ici sont relatifs à des mélanges contenant 78,14 %, 85,09 % et 88,87 % d'hydrogène.

- 26 -

#### . Courbe à 88,7 % d'hydrogène (figure 4)

La partie a-b de la courbe thermopondérale correspond à la sulfuration de l'argent. La réaction commence dès la température ambiante et se poursuit jusque 350°C, après quoi la perte de poids conduit à l'argent.

. Courbes à 85,09 % d'hydrogène (figure 5)

L'enregistrement gravimétrique se compose également de deux parties a-b et b-c. Le gain de poids au point b situé à 390°C, avec un programme de 300°/h est de 5,7 mg.

Le diagramme d'analyse thermique différentielle (I) donne un pic exothermique à 275 °C et endothermique à 470 °C. Il s'agit de deux réactions mettant en jeu des énergies thermiques faibles de même ordre de grandeur et de signes opposés. Ainsi la partie a-b correspond à la formation du sulfure, la partie b-c à sa réduction.

. Courbes à 78,14 % d'hydrogène (figure 6).

Le gain de poids de 9,1 mg résulte de la sulfuration de l'argent (partie a-b) jusque 450°C. Cette réaction est exothermique également. La partie b-c se situe dans le domaine de l'argent. Au point c, soit à 595°C, le sulfure d'argent Ag<sub>2</sub>S commence à se former, la réaction est faiblement exothermique par rapport à la première.



Prise d'essai : 250 mg d'argent en poudre.





#### CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE.

La cellule de mesure est décrite en annexe (fig. 38). Le fil d'argent utilisé est de pureté 99,9 %. La sonde ainsi constituée est introduite sous azote. Le mélange gazeux, de composition définie est admis dans l'enceinte laboratoire. Un balayage en température (montée puis descente) est ensuite réalisé. Malheureusement l'attaque est beaucoup plus lente qu'avec des poudres et il est difficile de préciser le début des phénomènes même avec des programmes de chauffe très lents,

La courbe de la figure 7 représente l'enregistrement obtenu sous une atmosphère de 80,84 % d'hydrogène. Au cours de l'étape a-b-c l'argent se sulfure. En c le fil est entièrement sulfuré, c-d traduit la réduction du sulfure en argent. Enfin en d-e il y a de nouveau sulfuration de l'argent. Le pic provient de la fusion du sulfure. La courbe révèle que la résistivité du sulfure d'argent de basse température est supérieure à celle de haute température.



#### ETUDE A POTENTIEL CHIMIQUE DE SOUFRE VARIABLE.

Cette méthode originale est décrite en annexe. Elle présente un double avantage.

- La transition d'un domaine monophasé à un autre est plus franche que dans la méthode classique. Ceci s'explique par le fait que les lignes d'équilibre ont souvent une pente faible par rapport à l'axe des températures. Cela est d'ailleurs le cas pour la frontière Ag-Ag<sub>2</sub>S donnée par la littérature. De ce fait les coordonnées d'un point quelconque de l'équilibre sont mieux précisées. D'autre part, les conditions isothermes de la méthode permettent de s'affranchir de toute dérive dans les courbes d'analyse thermique différentielle. Ainsi celles-ci présentent une ligne de base rigoureusement plate une fois atteint l'équilibre thermique des phases solides (référence et échantillon) et gazeuses. De plus, les "pics" observés ne proviennent que des réactions solides-gaz. Il faut noter cependant que toute réaction se traduit plutôt par l'apparition d'un changement de pente dans la ligne de base que par un pic. Le point anguleux correspond au début de la réaction. En effet, la chaleur mise en jeu au cours de la trapsformation s'étend dans le temps en fonction de la cinétique de la réaction.

#### TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Les produits initiaux sont l'argent ou le sulfure. Pour l'A.T.D. les prises d'essai peuvent être importantes et par conséquent dans un rapport quelconque avec la référence puisque la dérive n'est plus à craindre. Les enthalpies de transformation se trouvent ainsi amplifiées. Les échantillons sont introduits sous azote et le four monté en température. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'azote est remplacé par l'un des deux gaz H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S. Le mécanisme de variation continue de la composition gazeuse est alors déclenché. Les vitesses de variation sont de l'ordre de 10 %, 5 % 2 % à l'heure suivant le diamètre des poulies. Les réactions sont enregistrées par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle. Les produits de la réaction sont finalement pesés et analysés aux rayons X.

- 32 -

#### RESULTATS.

Les expériences sont réalisées de part et d'autre de la température remarquable située à 450°C.

# - Domaine de température supérieure à 450°C.

Les résultats portent sur trois températures :  $450^{\circ}$  -  $510^{\circ}$  et  $606^{\circ}$ C. Les thermogrammes donnent le début de la réduction du sulfure d'argent initial en argent métal. La valeur obtenue est confirmée par analyse thermique différentielle. La vitesse de variation de la composition des gaz est de 5 à 10 % par heure. Le tableau suivant donne le pourcentage d'hydrogène de début de la réaction directe (réduction de Ag<sub>2</sub>S) et de la réaction inverse (sulfuration de l'argent). La valeur moyenne est adoptée pour l'équilibre Ag - Ag<sub>2</sub>S.

#### TABLEAU II

T °C	vitesse de variation de la composition des gaz en % H <sub>2</sub> /h	% H <sub>2</sub> de début de réduction d'Ag <sub>2</sub> S	% H <sub>2</sub> de début de sulfuration de l'Ag	% H <sub>2</sub> moyen	figures correspondantes
450	5 %	77,82	76,72	77,27	fig. 8
510	10 %	79,12	75,97	77,54	fig. 9
606	5 %	81,08	78,35	79,71	fig. 10






Figure 9.

- 35 -





- Domaine de température inférieur à 450°C.

Les essais furent réalisés pour plusieurs températures dont trois sont reportées ici :  $423^{\circ} - 300^{\circ} - 285^{\circ}$ C. La cinétique de ces réactions, d'autant plus faible que la température décroît, nécessite une variation de la composition du mélange gazeux la plus lente possible.

. Courbes à 423°C (figure 11)

Le début de la réduction du sulfure d'argent a lieu pour un rapport  $H_2/H_2S = 3,88$ . La composition de l'atmosphère réactionnelle est maintenue constante à 86,84 % en hydrogène jusqu'à perte de poids nulle. La pesée, après une nuit sous cette pression partielle de soufre, indique la transformation totale en argent. La réaction inverse commence à 77,93 %.

. Courbes à 300°C. (figure 12)

Les phénomènes enregistrés par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle semblent montrer deux étapes mais la première débutant à 40,2 % en hydrogène, très lente forme un palier assez mal dessiné car la perte de poids est encore faible lorsque apparaît la seconde vers 93,4 %. Afin de préciser exactement le phénomène, le micromoteur est arrêté à 40,2 % en hydrogène. En 24 heures la perte de poids est 17,3 mg pour 290,8 mg de sulfure d'argent. En 48 heures elle est de 17,9 mg, en trois jours elle est de 18,2 mg. A 92,68 % la réaction suivante a lieu. La perte de poids de 37,5 mg indique la transformation totale du sulfure en argent.

. Courbes à 285°C (figure 13)

Le même phénomène que précédemment s'observe sur l'enregistrement thermopondéral . La perte de poids, commence à 39 % en hydrogène. Après une perte de 15,9 mg obtenue en trois jours pour 250 mg d'acanthite le potentiel de soufre est diminué. Pour une activité en soufre correspondant à une teneur en hydrogène du mélange gazeux de 93 % la réaction reprend jusqu'à la transformation totale en argent obtenue pour 32,3 mg de perte de poids.





Prise d'essai 250 mg d'Ag
$$_2$$
S t°C = 423

Figure 11.



- 40 -



#### ETUDE AUX RAYONS X.

#### BIBLIOGRAPHIE.

Le sulfure d'argent cristallise sous trois variétés allotropiques dont deux sont unanimement reconnues.

- Une phase monoclinique, forme de basse température : Ag $_2$ S (III) stable au-dessus de 180°C,c'est l'acanthite naturelle. Ses paramètres cristallins varient d'un auteur à l'autre.

a o	=	4,229	Å	b <sub>o</sub>	= 6,931	Ă	°0	= 7,862	Å	β	=	99°61	(31)
a <sub>o</sub>	~	9,49	Å	bo	= 6,93	Å	с	= 8,30	Å	ß	=	124°	(32)
ao	=	9,53	Å	b	= 6,95	Å	c	= 8,27	Å	ß	=	123,85	(30)

- Une phase cubique centrée  $Ag_2S$  (II) stable au-dessus de  $180^{\circ}C_{j}d'après$ RAHLFS (31) le paramètre cristallin est de 4,889 Å tandis que pour DJURLE (30) il est de 9,53 Å.

- Une forme stable au-dessus de 600°C : l'argentite haute température signalée par KRACEK (29) et confirmée par DJURLE (30) serait C.F.C. Ce dernier attribue à l'arête de la maille la valeur :  $a_0 = 6,269$  Å. Il faut noter cependant que ce résultat est établi à partir de l'unique raie du cliché de diffraction des rayons X.

Vers 400°C la forme (II) évoluerait vers un C.F.C. (27) ou vers une forme quadratique (28).

#### RESULTATS

Tous les clichés de diffraction des rayons X se rapportent à la forme monoclinique quels que soient le mode (précipitation ou sulfuration de l'argent par  $H_2S$ ) et la température de préparation. Malgré de nombreux essais il ne fut pas possible de mettre en évidence les clichés des autres variétés allotropiques. Les

- 41 -

trempes brutales dans l'eau glacée effectuées sur de l'acanthite placée en tube scellé après les pics signalés par analyse thermique différentielle n'ont jamais réussi à figer la structure cubique. Il faut donc admettre que les réactions de changement de structure sont extrêmement rapides. Par conséquent, les différentes variétés du sulfure d'argent Ag<sub>2</sub>S sont non trempables et ne peuvent être mises en évidence qu'à la chambre de diffraction haute température. D'autre part la transition à 600°C ou à 400°C n'a pu être décelée à l'analyse thermique différentielle. Il faut donc penser que l'enthalpie de transformation est faible, ce qui semble confirmer qu'il s'agit simplement d'une déformation du réseau sans bouleversement de la structure.

Le sulfure obtenu aux basses températures semble se distinguer de l'acanthite monoclinique par quelques raies supplémentaires vers les  $\Theta$  faibles. Cette particularité sera étudiée plus précisément dans un prochain chapitre.

#### CONCLUSION

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 14. Aux températures supérieures à 450°C ils sont en bon accord avec les données expérimentales antérieures compilées par KELLEY (24) et KUBASCHEWSKI (21). Ce fait permet d'accorder à l'appareillage une confiance totale.

Le changement de pente brutal, observé à 450°C lors des expériences effectuées point par point, est retrouvé. Les thermogrammes et diagrammes d'analyse thermique différentielle réalisés sous atmosphères  $H_2 - H_2S$  et sous azote prouvent que cette variation n'est pas due à une transition allotropique.

En ce qui concerne  $Ag_2^S$  la transition acanthite monoclinique – argentite cubique a été vérifiée. La réaction est endothermique et s'effectue à 167°C ; de nombreux auteurs l'estiment comprise entre 175°C et 179°C. SKINNER (34) la situe à 176,7°C.

- 42 -



- 44 -

La transition à 600°C n'est pas visible à l'A.T.D. Aucune des variétés du sulfure d'argent n'est trempable. Le point de fusion du sulfure Ag<sub>2</sub>S est 821°C; la littérature le situe entre 825 et 842°C. Une publication russe récente (35) donne 838°C. Sous hydrogène sulfuré pur il fond à 790°C. Ainsi son point de fusion est fonction de la pression partielle de soufre environnante. Le sulfure d'argent est stable sous azote au-dessus de sa température de fusion.

Aux basses températures, le sulfure d'argent  $Ag_2S$  PERD la moitié de son soufre lorsqu'il est soumis à un mélange gazeux contenant plus de 19 % d'hydrogène ; son spectre de diffraction des rayons X se différencie alors de celui de l'acanthite. De plus, l'argent placé dans des conditions où il devrait être stable d'après les données de la littérature (basses températures et teneurs en hydrogène élevées), se sulfure nettement et accuse un gain de poids. Ces résultats excluent l'hypothèse d'une adsorption de soufre qui se vaporiserait ensuite à 444°C en donnant lieu à une réaction endothermique. La dissolution du soufre dans l'argent est également peu probable. Peut-être faut-il s'attendre à la formation d'une solution solide d'argent et de sulfure d'argent  $Ag_2S$ . Cependant sa formation limitée aux basses températures ne s'explique guère. L'apparition d'un nouveau composé dont la formule serait  $Ag_4S$  semble plus vraisemblable. Sa caractérisation fera l'objet du chapitre prochain.

# CHAPITRE IV

CARACTERISATION D'UN

SOUS-SULFURE D'ARGENT DE

COMPOSITION Ag<sub>4</sub>S

Le sous-fluorure d'argent  $Ag_2F$  est le seul composé dans lequel la valence de l'argent est inférieure àl et dont l'existence est actuellement bien démontrée. Le sous-oxyde d'argent  $Ag_4O$  préparé par WÖHLER (36) et GÜNTZ (39) fut signalé par de nombreux auteurs (38) (39). LEWIS (40) voyait dans ce composé un mélange d'oxyde  $Ag_2O$  et d'argent colloïdal. FAIVRE (41) a montré qu'il s'agit en réalité d'une solution solide d'argent dans l'oxyde  $Ag_2O$ .

En ce qui concerne  $Ag_4S$ , seul GÜNTZ (37) a cru le mettre en évidence. En soumettant le sous-fluorure  $Ag_2F$  à un courant d'hydrogène sulfuré il remarqua que le produit de la réaction se différenciait du mélange  $Ag_2G_2S$  par une nette solubilité dans l'acide sulfurique. Depuis lors il ne fut plus jamais signalé et sa nonexistence semble maintenant ne faire plus aucun doute. Pourtant l'existence de cette phase constituerait une explication idéale de tous les phénomènes observés au cours des expériences constituant la première partie de ce travail. La formation, par analogie avec  $Ag_4O$ , d'une solution solide  $Ag_2S$  - Ag semble moins vraisemblable. L'analyse chimique, l'étude magnétochimique, cristallographique et l'absorption des infra-rouges permettrons de fournir une réponse aux diverses questions qui se posent encore et d'apporter de nouvelles preuves à l'existence de ce composé.

#### ANALYSE CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE.

#### ANALYSE CHIMIQUE

Les sulfures préparés dans le domaine précédemment délimité, après élimination de l'argent métallique qui n'a pas réagi,présentent un rapport Ag/S compris entre 3,8 et 4. La reproductibilité des résultats est de l'ordre de 5 %.

- 47 -

- 48 -

## ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Les distances réticulaires du composé  ${\rm Ag}_4 {\rm S}$  sont données dans le tableau III.

# TABLEAU III.

4 <del>0</del>	d	$10^2/d^2$	4 θ	d	$10^2/d^2$
24,95	7,120	1,974	73,1	2,4 <b>56</b>	16,55
25,85	6,846	2,134	73,6	2,440	16,794
28,75	6,158	2,640	74,2	2,421	17,059
31,16	5,683	3,068	75,4	2,383	17,595
33,25	5,329	3,523	77,8	2,313	18,689
34,10	5,196	3,685	79,97	2,253	19,717
36,20	4,897	4,170	81,4	2,213	20,384
37,20	4,766	4,402	86,4	2,093	22,842
40,10	4,424	5,108	86,8	2,083	23,043
42,60	4,16	5,757	87,3	2,072	23,246
44,8	3 , 96	6,36	88,4	2,047	23,858
49,8	3,571	7,83	90,8	1,995	25,101
51,8	3,437	8,465	91,45	1,982	25,443
52,6	3,383	8,724	92,4	1,963	25,945
57,8	3,08	10,425	93 , 8	1,935	26,693
63, <b>0</b>	2,836	12,419	94,7	1,918	27,124
67,2	2,664	14,081	95,4	1,903	27,557
68,7	2,606	14,697	97,5	1,866	28,71
69,4	2,583	14,989	100,4	1,816	30,330
71,3	2,515	15,772	101,5	1,798	30,954

SUS ULLE Le cliché de diffraction des rayons X de la phase  $Ag_4^S$  ne diffère de celui de l'acanthite que par l'apparition des raies supplémentaires. Ce fait peut s'expliquer en supposant que le réseau de  $Ag_4^S$  dérive de celui du sulfure d'argent  $Ag_2^S$  par élimination d'un atome de soufre sur deux, créant ainsi une surstructure dans le réseau des atomes de soufre ; le sous-réseau de l'argent reste inchangé. Dans le cliché de l'acanthite, les raies sont essentiellement dues aux ions cargent, le facteur de structure de ceux-ci étant supérieur à celui du soufre. Cela explique que le départ de soufre ne se traduise pas par une modification considérable dans l'intensité des raies de  $Ag_2S$ .

### SPECTROGRAPHIE INFRA ROUGE.

L'acanthite monoclinique est inactive dans le proche infra-rouge. Son spectre d'absorption étudié dans le domaine 4000 cm<sup>-1</sup> à 600 cm<sup>-1</sup> n'est caractérisé par aucune fréquence de vibration. Par contre  $Ag_4^S$  présente 4 bandes faibles à : 1460, 1130, 1000 et 670 cm<sup>-1</sup>; la figure (15) en donne la représentation.



Figure 15

# 

#### TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

La méthode de FARADAY est utilisée. Toute substance de susceptibilité magnétique  $\chi_g$ , placée dans un champ magnétique variable le long d'un axe de symétrie x, subit une force de module

 $F = m \chi_g H_y - \frac{d H_y}{d x}$  mest la masse de l'échantillon

 $\frac{d}{d}$  H  $\frac{y}{dx}$  est le gradient de champ le long de l'axe x.

Ainsi la mesure de  $\chi_g$  se ramène à celle de la force F. L'appareil est décrit dans le chapitre I, figure I.

L'étalonnage est effectué avec des composés paramagnétiques connus tels que : sel de Mohr  $\chi_g = 37,56$ . 10<sup>-6</sup> uem C.G.S.

pyrophosphate de manganèse  $\chi_g = 103, 1 \cdot 10^{-6}$  uem C.G.S.

La position idéale dans l'entrefer de l'électroaimant est alors précisée. Enfin la constante de l'appareil et du tube porte-échantillon est déterminée. Ainsi pour toute substance la relation devient :

$$\chi_g = \frac{F}{m K}$$

Les échantillons à étudier sont placés dans un tube dans lequel règne un vide de  $10^{-2}$  mm de Hg. La prise d'essai constante est de 200 mg. Les mesures à basses températures sont effectuées sous courant d'hélium sec et régulé. Le chauffage est assuré par un double enroulement en fil de platine.

#### BIBLIOGRAPHIE.

Tous les composés de l'argent monovalent sont diamagnétiques (oxyde, sulfate....).

La susceptibilité spécifique de l'argent métal est donnée par HUME et ROTHERY (42)  $\chi_{\sigma} = -0.20 \cdot 10^{-6}$  uem C.G.S.

Pour le soufre MATHUR et NEVGI (44) trouvent  $\chi_g = -0,484$ .  $10^{-6}$ Seul l'ion Ag<sup>++</sup> a un paramagnétisme de Weiss de moment 1,77  $\mu_B$ . Il obéit à la loi de Curie-Weiss entre 84°K et 194°K d'après PERAKIS et CAPATOS (45).

L'ion  $Ag^{3+}$  beaucoup moins bien connu a été étudié dans des tellurates complexes. Il a été reconnu diamagnétique (46).

#### RESULTATS.

## - Etude préliminaire sur Ag<sub>2</sub>S

Les diagrammes d'analyse thermique différentielle effectués sous azote avec de multiples échantillons d'Ag<sub>2</sub>S ont toujours signalé un pic réversible à 167°C. Cependant malgré de nombreux essais il ne fut pas possible d'isoler autre chose que le sulfure monoclinique. Ainsi l'étude magnétique de l'acanthite s'imposait afin de s'affranchir totalement de quelques phénomènes particuliers dont serait responsable le sulfure d'argent. Les résultats sont reportés sur la figure 16. La courbe présente une discontinuité pour 165  $\pm$  5°C, due à la transformation allotropique de l'acanthite monoclinique en argentite cubique. Le cliché de diffraction des rayons X effectué en fin d'opération après trempe est encore celui du sulfure monoclinique. Pour l'acanthite les mesures expérimentales effectuées à température ambiante donnent :

 $\chi_{g}$  moyen = -0,26 . 10<sup>-6</sup> ± 0,02 uem C.G.S.

alors que pour l'argentite, la valeur calculée à partir de la courbe F = f(t°C) donne un diamagnétisme constant et une susceptibilité spécifique correspondante égale à - 0,32 .  $10^{-6}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec celles proposées par PERAKIS.

# - Etude magnétique de différents sulfures préparés sous atmosphère $H_2$ - $H_2$ S

Cette étude intéresse uniquement des échantillons placés dans des mélanges gazeux de composition au moins égale à 75 % en hydrogène et tout particulièrement aux températures inférieures à 450°C.

## Figure 16.

Comportement magnétique d'Ag<sub>2</sub>S.



Les produits obtenus sous de telles atmosphères, mais à des températures supérieures, présentent une susceptibilité spécifique moyenne de  $-(0,18\pm0,02)$ .  $10^{-6}$ . Cette valeur est en bon accord avec celle qu'on attribue généralement à l'argent métal. Par contre, tous les échantillons préparés dans le domaine des basses températures sont PARAMAGNETIQUES. Ce phénomène inattendu est d'autant plus marqué que le temps de réaction est plus long. La cinétique de formation de ces produits étant très lente, la réaction fut rarement complète. De ce fait de nombreux échantillons contiennent encore de l'argent non transformé. Le dosage chimique permet de tenir compte de la présence d'argent et de calculer la susceptibilité spécifique de  $Ag_4S$ . Le paramagnétisme lié à  $Ag_4S$  montre qu'il s'agit là d'une propriété intrinsèque de cette phase et permet de rejeter l'hypothèse du soufre adsorbé sur l'argent, ainsi que l'existence d'une solution solide.

# DETERMINATION DU MOMENT MAGNETIQUE EFFICACE DE LA PHASE Ag,S.

L'étude porte notamment sur un échantillon préparé à 210°C dans un mélange gazeux contenant 93,22 % d'hydrogène. La susceptibilité spécifique du mélange  $Ag_4S + Ag$  obtenu après trois jours de réaction est  $\chi_g = +2,19$ . 10<sup>-6</sup> uem C.G.S. Le dosage chimique donne 5,9 mg d'argent métal dans 100 mg de mélange.

Les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire ramenées à un atome d'argent sont suivies en fonction de la température absolue. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV et sur la figure 17.

La susceptibilité molaire par atome d'argent à 27°C pour la phase  $Ag_4^S$  est égale à (270  $\frac{+}{2}$  20) .  $10^{-6}$  uem C.G.S.

La loi de Curie-Weiss est vérifiée jusque 587  $\pm$  20°K. La constante de Curie est 110  $\pm$  20°K.

Le moment magnétique efficace calculé est :

 $\mu_{eff} = 2,839 \sqrt{M_{corr}^{(T+\Theta)}} = 0,95 \pm 0,05 \mu_{B}$  par atome d'Ag.

- 53 -

# TABLEAU IV.

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	۱ <u></u>	
T °K	Xg. 10 <sup>+6</sup> du mélange uem C.G.S.	$\chi_{g} \overset{Ag_{4}S pur}{\underset{. 10^{+6}}{}_{}_{}_{}_{}_{}_{}_{}_{}_{}_{}_{}_{}$	$\chi_{\rm M}$ . 10 <sup>+6</sup> par atome d'argent	$\chi_{\rm M}$ 10 <sup>+6</sup> corr. du diamagnétisme	$\frac{1}{\chi}$ 10 <sup>3</sup>
77	5,70	5,72	665	689	1,45
209	2,71	2,73	316	330	3 , 03
273	2,25	2,27	262	286	3,49
2 96	2,19	2,21	256	280	3,57
348	1,86	1,88	218	2 42	4,13
380	1,77	1,79	208	232	4,31
3 90	1,72	1,74	202	226	4,42
3 93	1,67	1,69	1 96	220	4,55
399	1,63	1,65	191	215	4,65
411	1,58	1,60	185	209	4,78
416	1,54	1,56	181	205	4,87
436	1,49	1,51	175	199	5,03
455	1,48	1,50	174	1 98	5,05
485	1,39	1,41	163	187	5,35
530	1,25	1,27	147	171	5,85
539	1,19	1,21	1 40	164	6,10
575	1,10	1,12	130	154	6,49
587	1,01	1,03	119	1 43	6,99
623	0,86	O, 88	1 02	126	7,94
630	0,79	0,81	94	118	8,47
678	0,52	0,54	62	86	11,57
683	0,44	O,46	53	77	12,98
731	0,29	0,31	36	60	16 62

BUS

. .

.





Cette valeur du moment magnétique efficace par atome d'argent de la phase  $Ag_4^S$ ne permet pas d'attribuer à chaque atome d'argent un électron célibataire. En effet, en admettant que les orbitales soient bloquées, la théorie donne  $\mathcal{M}_{eff} = 1,73$   $\mathcal{M}_B$  ce qui est en désaccord total avec la valeur expérimentale. Il faut donc envisager l'hypothèse qu'au sein de la molécule tous les atomes d'argent ne sont pas identiques et qu'il existe deux types de liaisons chimiques. De ce fait il est possible d'admettre que :

2 Ag sont dans la même situation que dans  $Ag_2S$ . Dans ce cas  $\mu_{eff} = 0$ .

2 Ag ont la même configuration électronique que l'argent métal (4 d<sup>10</sup>, 5 s<sup>1</sup>). L'orbitale 5 s<sup>1</sup> délocalisée dans la liaison métallique serait ici localisée. Ainsi le moment magnétique efficace théorique calculé serait : 1,73 x 2 = 3,46. Cette hypothèse conduit pour la phase  $Ag_4S$  à un moment magnétique de 3,46  $\mu_B$ , valeur en assez bon accord avec la valeur expérimentale à 3,8  $\stackrel{+}{-}$  0,2 magnétons de Bohr.

Dans cette structure, la liaison chimique serait assurée par les deux doublets électroniques du soufre, les orbitales s restant vacantes et localisées. Les quatre liaisons chimiquement équivalentes pivotent autour du soufre central, attribuant successivement les deux électrons célibataires sur deux argent différents. Ainsi, dans cette structure hétérodesmique, le soufre serait lié à quatre atomes d'argent par deux liaisons ioniques et deux liaisons de coordination. Cela implique une hybridation sp<sub>3</sub> de ses orbitales donnant à la molécule Ag<sub>4</sub>S une géométrie tétraédrique.



Cette géométrie de la molécule pourrait expliquer les bandes d'absorption observées dans le spectre I -  $\mathbb{R}$  de ce composé ainsi que la résistivité de Ag<sub>4</sub>S supérieure à celle de Ag<sub>2</sub>S.

- 56 -

# ETUDE DU POINT SINGULIER DANS LA COURBE $\frac{1}{\chi M} = f(T^{\circ}K)$

A 587 °K la courbe présente un brusque changement de pente. A cette température le phénomène de paramagnétisme décroît brusquement. La suceptibi-lité spécifique à 731 °K est + 0,31 .  $10^{-6}$ 

Après refroidissement lent, la susceptibilité mesurée à 23 °C suite à ce traitement thermique est 1,17.  $10^{-6}$ . Il semble donc que la phase Ag<sub>4</sub>S se détruise sous vide à partir de 310°C. Le soufre restant dans l'enceinte sert à reformer partiellement Ag<sub>4</sub>S lors du refroidissement ce qui explique la valeur élevée de la susceptibilité à 23°C par rapport à celle obtenue à 731°K.

# - Expériences complémentaires.

De l'argent en poudre est placé, pendant trois jours, sous atmosphère  $H_2 - H_2S$  constante, à différentes températures. La susceptibilité des produits de réaction est alors déterminée. Le tableau V et la figure 18 montrent la discontinuité dans la courbe  $\chi_g$  en fonction de la température de préparation correspondant au passage de la frontière Ag/Ag<sub>4</sub>S.

### TABLEAU V.

	$\frac{p H_2}{p H_2 S} = 13,75  3 \text{ jours de réaction.}$
t °C	$10^6$ . $\chi_g$ de mélange uem C.G.S.
95	- 0,16
1 08	- 0,09
180	+ 1,10
210	+ 2,19
250	+ 2,20
300	- 0,20
315	- 0,18
354	- 0,19

- 57 -



La première partie de la courbe résulte de la lente sulfuration de l'argent aux basses températures. Le paramagnétisme croît avec le taux de transformation. A 300°C la susceptibilité des produits de réaction est égale à celle de l'argent. Donc la frontière Ag - Ag<sub>4</sub>S pour un mélange gazeux à 93,2 % en hydrogène se situe à 275  $\pm$  25°C.

- 58 -

# CHAPITRE V

# ETUDE THERMODYNAMIQUE DU

.

# SYSTEME Ag - S

Pour déduire de l'ensemble de nos résultats, l'enthalpie libre de formation des deux sulfures d'argent, à partir des éléments, il faut utiliser la réaction de dissociation de l'hydrogène. La figure 19 résume les travaux de différents auteurs (26) (48) (47). La courbe (2) satisfaisant à la relation linéaire de RICHARDSON et JEFFES (26)

 $\Delta G_0 = -43.160 + 23,61 T$ 

sera utilisée dans les calculs ultérieurs.

## ETUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME Ag/Ag\_S

Pour la réaction :

(1)  $4 \text{ Ag} + 2 \text{ H}_2 \text{ S} = 2 \text{ Ag}_2 \text{ S} + 2 \text{ H}_2 \qquad \Delta \text{ G}_1$ 

 $\Delta G_1$  est donné directement par les résultats précédents.

En ajoutant la réaction de formation de l'hydrogène sulfuré à partir des éléments :

(0) 
$$2 H_2 + S_2 (gaz) = 2 H_2 S$$
  $\Delta G_0$   
1'enthalpie libre de la réaction :  
(1)  $4 Ag + S_2 (gaz) = 2 Ag_2 S$   $\Delta G_1$   
s'obtient immédiatement  
 $\Delta G_1 = + RT \log P_{S_0}$ 

 $\boldsymbol{\Delta} \mathbf{G}_{\mathbf{I}} = \boldsymbol{\Delta} \mathbf{G}_{\mathbf{I}} + \boldsymbol{\Delta} \mathbf{G}_{\mathbf{O}}$ 





Le tableau VI donne l'enthalpie libre de formation de l'argentite à partir des éléments pour différentes températures.

## TABLEAU VI

t °C	t°K	$-\Delta G_1$ cal	$-\Delta G_0$ cal/mole S <sub>2</sub>	$-\Delta G_1$ cal/mole S <sub>2</sub>	P <sub>S2</sub>
460	733	3380	25860	29240	1,89.10 <sup>-9</sup>
500	773	3720	24920	28640	7,99 10 <sup>-9</sup>
550	823	4160	23750	27910	3,88 . 10 <sup>-8</sup>
600	873	4660	22560	27220	$1,531, 10^{-7}$
650	923	5200	21390	26590	5,05 10 <sup>-7</sup>
700	973	5880	20180	26060	1,40 10 <sup>-6</sup>
750	1023	6620	18980	25600	3,39 10 <sup>-6</sup>
800	1073	7440	17800	25240	7,23 . 10 <sup>-6</sup>
	~				

L'équation de la courbe obtenue peut s'écrire en bonne approximation sous la forme :

 $\Delta G_{I} = -38680 + 12,96 T$ 

- 63 -

# ETUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME $Ag/Ag_4S$ (2) 8 Ag + 2 H<sub>2</sub>S = 2 Ag<sub>4</sub>S + H<sub>2</sub> $\Delta G_2$ (0) 2 H<sub>2</sub> + S<sub>2</sub> (gaz) = 2 H<sub>2</sub>S $\Delta G_0$ 8 Ag + S<sub>2</sub> (gaz) = 2 Ag<sub>4</sub>S $\Delta G_{11}$

(11) 
$$\Delta G_{II} = + RT \log P_{S_2}$$
  
 $\Delta G_{II} = \Delta G_2 + \Delta G_0$ 

TABLEAU VII

t°C	t <sup>o</sup> K	-∆G <sub>2</sub>	-ΔG <sub>0</sub>	- 2 <sup>G</sup> 11	P <sub>S2</sub>
440	713	3440	26320	29760	7,53 10 <sup>-10</sup>
400	673	4050	27270	31320	6,83 . 10 <sup>-11</sup>
350	623	4720	28430	33150	2,33 . 10 <sup>-12</sup>
300	573	5300	29625	34925	4,78 . 10 <sup>-14</sup>
250	523	5840	30800	36640	5,25 10 <sup>-16</sup>
200	473	6300	31950	38250	2,15 . 10 <sup>-18</sup>
1.50	423	6730	33120	39850	2,60 . 10 <sup>-21</sup>
100	373	7128	34300	41428	5,37 . 10 <sup>-25</sup>
			,		

L'équation simplifiée de cette courbe se ramène raisonnablement à celle d'une droite.

$$\Delta G_{II} = -54270 + 34,3 T$$

# $\underline{ \text{ TTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME Ag}_4 \underline{\text{S/Ag}}_2 \underline{\text{S}}}$

Calculons la variation d'enthalpie libre en fonction de la température pour la réaction :

(III) 
$$2 \text{ Ag}_{4}\text{S} + \text{S}_{2} = 4 \text{ Ag}_{2}\text{S} \qquad \Delta \text{G}_{III}$$
  
 $\Delta \text{G}_{III} = 2 \Delta \text{G}_{I} - \Delta \text{G}_{II}$   
 $\Delta \text{G}_{III} = 2 (-38680 + 12, 96 \text{ T}) - (-54270 + 34, 3 \text{ T})$   
 $\Delta \frac{\text{G}_{III} = -23090 - 8, 38 \text{ T}}{\text{En utilisant les réactions :}}$   
 $2 \text{ H}_{2} + \text{S}_{2} (\text{gaz}) = 2 \text{ H}_{2}\text{S} \qquad \Delta \text{G}_{0}$   
 $2 \text{ Ag}_{4}\text{S} + \text{S}_{2} (\text{gaz}) = 4 \text{ Ag}_{4}\text{S} \qquad \Delta \text{G}_{III}$   
il est possible de calculer l'enthalpie libre de la réaction IV  
(IV)  $\text{Ag}_{4}\text{S} + \text{H}_{2}\text{S} = 2 \text{ Ag}_{2}\text{S} + \text{H}_{2} \qquad \Delta \text{G}_{IV}$   
 $\Delta \text{G}_{IV} = \frac{1}{2} (\Delta \text{G}_{III} - \Delta \text{G}_{0})$   
 $\Delta \frac{\text{G}_{IV} = +10035 - 15,99 \text{ T}}{\text{Pour T} = 500^{\circ}\text{K}} : \qquad \Delta \text{G}_{IV} = 2040 \text{ cal/mole d'H}_{2}\text{S}$   
 $T = 700^{\circ}\text{K} : \qquad \Delta \text{G}_{IV} = 1158 \text{ cal/mole d'H}_{2}\text{S}$ 

La figure 20 résume l'ensemble de ces résultats.



## CHAPITRE VI

ETUDE CINETIQUE DE LA

SULFURATION DE L'ARGENT

Dans une réaction hétérogène du type :

Solide (I) + Gaz (I) = Solide (2) + Gaz (2)

l'interface formé peut jouer un rôle dans le phénomène d'attaque. Si les réactifs gazeux sont solubles dans les deux phases en présence, on pourra considérer la réaction comme homogène, à condition toutefois que les transformations qui s'y produisent soient assez lentes pour que l'équilibre de composition ait le temps de se réaliser entre les phases de contact. Si ce transfert se fait trop lentement, il s'établira un gradient de composition suffisant pour constituer un front réactionnel. La cinétique sera alors hétérogène au sens strict comme cela se vérifiera pour le système Ag - Ag<sub>2</sub>S. L'existence de ce front est du point de vue cinétique l'une des caractéristiques les plus importantes des réactions hétérogènes. La vitesse de transformation, lors de telles réactions, sera la résultante du processus de déplacement de l'interface réactionnel et du transfert de matière (diffusion d'un gaz, mobilité d'un ion ou d'un atome). Comme l'influence relative de ces deux processus sur la cinétique globale peut varier avec les conditions opératoires, il pourra arriver que l'un des deux joue dans un certain domaine un rôle limitatif qu'il ne remplissait pas dans des conditions expérimentales voisines. Ainsi cette étude doit être considérée comme le complément de l'étude thermodynamique précédente. En effet, si cette dernière permet de prévoir le sens d'évolution d'une réaction dans des conditions expérimentales de température et de pression déterminées, elle ne peut préciser la vitesse de transformation et surtout la variation de celle-ci avec les différents paramètres : température, composition du mélange réactionnel.

#### ORDRE GLOBAL DE LA REACTION.

Cette étude est effectuée avec de l'argent en poudre. Les prises d'essai sont de 250 mg ce qui implique pour une réaction totale, un gain de poids de 37,2 mg.

Les expériences sont effectuées dans un mélange gazeux contenant 69,06 % d'hydrogène. Elles sont rassemblées dans le tableau VIII.

# TABLEAU VIII

69,06 % en  $H_2$ 

t °C	tps en mn	х	1 – X	$\log \frac{1}{1 - X}$
	30	0,091	0,909	0,0414
	60	O,162	0,838	0,0767
	90	0,220	0,780	0,108
416°C	120	0,270	0,730	0,137
	150	0,317	0,683	0,166
	180	0,350	0,650	0,187
	240	0,415	O,585	0,233
÷				
	30	0,110	0,890	0,051
	60	0,200	0,800	0,097
	90	0,270	0,730	0,137
527 °C	120	O,335	O,665	0,178
	150	0,395	0,605	0,219
	180	O,444	0,556	0,255
	240	0,502	0,498	0,304
	30	0,162	0,838	0,076
	60	0,249	0,751	0,124
56690	90	0,325	0,675	0,171
566°C	120	0,396	0,604	0,219
	150	0,455	O,545	0,263
	180	0,512	0,488	0,311

······	1		1	
t °C	tps en mn	X	1 – X	$\log \frac{1}{1 - X}$
	30	0,251	0,749	0,125
	60	0,420	0,580	0,237
	90	0,542	0,458	0,337
585 °C	120	0,640	0,360	O, 447
	150	0,721	0,279	O,553
	180	0,785	0,215	0,668
	240	0,866	0,134	0,781
	10	0,268	0,732	0,135
	30	0,514	0,486	0,314
	60	0,714	0,286	0,543
678 °C	90	0,821	0,179	0,747
	120	0,900	0,100	1,003
	150	0,957	0,043	1,371
	180	O, 991	0,009	2,0457
	10	0,282	0,718	0,143
	30	0,581	0,419	0,377
714°C	60	0,782	0,218	0,660
	90	0,903	0,097	1,014
	120	O , 97 4	0,026	1,585

Les courbes log  $\frac{1}{1-X}$  en fonction du temps sont des droites (fig. 21). X est le taux de transformation.

La cinétique globale est d'ordre un. Ainsi la vitesse de sulfuration est proportionnelle à la concentration en sulfure formé. Ce résultat ne permet pas d'accéder au mécanisme exact de la réaction.

La représentation graphique log K = f  $(\frac{1}{T})$  où K est la constante apparente de vitesse présente un changement de pente pour 540°C, (fig. 22). Ce point singulier ne peut correspondre à la sulfuration de deux vàriétés allotropiques du sulfure d'argent étant donné la trop grande différence dans les énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$ . Cette brutale discontinuité correspondrait plutôt à la formation d'un front réactionnel et la réaction deviendrait hétérogène au sens strict. Il semble donc que la réaction s'effectue en deux étapes.

- Aux basses températures l'étape lente correspondrait au processus de dissociation de l'hydrogène sulfuré sur la couche chimisorbée.

- Vers les hautes températures la vitesse serait régie par le déplacement du front réactionnel.

- 72 -


- 74 -



1

## Première étape.

La dissociation de l'hydrogène sulfuré contrôle la vitesse de début de sulfuration.

Les courbes donnant la variation de poids en fonction du temps représentées sur la figure 23 sont des droites jusqu'à un gain de poids de 13 à 15 mg correspondant à un taux de transformation de 35 à 40 %. Cette croissance linéaire signifie que la pellicule de sulfure n'est pas compacte ou qu'elle n'est pas encore totalement formée. Cette étape est de durée d'autant plus réduite que la température est élevée. Compte tenu de l'énergie d'activation raisonnable, il est vraisemblable que la vitesse de cette première étape soit dominée par la réaction de dissociation de H<sub>o</sub>S.

### Deuxième étape.

La diffusion des cations  $Ag^+$  à travers la couche de sulfure détermine la cinétique de croissance.

Les courbes  $\Delta m^2 = f(temps)$  sont des droites (figure 24). Ainsi la cinétique de croissance de la couche de sulfure obéit dans des conditions isothermes à une loi parabolique à constante additive.

 $\Delta m^2 = Kt + k$ 

Ceci signifie qu'une pellicule compacte de sulfure enrobe chaque grain d'argent. La couche imperméable n'autorise plus alors le passage des gaz. La croissance se poursuit alors par transfert de matière et notamment par diffusion de cations Ag<sup>+</sup> dont la mobilité est bien supérieure à celle des ions S<sup>--</sup> (49). Cette interprétation est étayée par le fait que l'énergie d'activation pour cette étape est élevée, de l'ordre de celle d'un processus d'autodiffusion. L'observation montre d'autre part, que lors d'une sulfuration incomplète de l'argent, le sulfure se trouve au fond de la nacelle et l'argent à la surface en contact avec la mélange H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>S.







#### ETUDE MICROGRAPHIQUE.

Les plaques d'argent soumises à l'action du sulfure d'hydrogène sont observées au microscope métallographique puis à la microsonde électronique.

## Morphologie des pellicules de sulfure.

Les photos (1) et (2) représentent la coupe d'une pellicule de 7  $\mu$  environ formée par sulfuration dans l'hydrogène sulfuré pur à 500 °C pendant 3 heures. La même morphologie des couches de sulfure s'observe sur d'autres préparations effectuées à des températures et des pressions de soufre différentes. Toutes les photos montrent que la couche est compacte et que l'interface métal-sulfure est pratiquement linéaire Cela signifie que l'argent ne présente pas d'impuretés ou d'inclusions étrangères (60).

## Croissance des pellicules de sulfure.

Les images électroniques (3) et (4) mettent en évidence la présence, à l'intérieur de la couche de sulfure, d'inclusions prenant naissance à la base de l'argent et migrant à travers le sulfure pour venir essentiellement à l'interface sulfureatmosphère gazeuse. Il ne peut s'agir d'un élément plus lourd que l'argent mais plutôt d'ions Ag<sup>+</sup> peu conducteurs, arrachés à l'argent métal suivant l'une des deux réactions :

ou

2 Ag (métal) + 
$$[2(Ag^+ \square') + 2 \oplus ]_{Ag_2S} \iff zéro$$

• défaut de charge +

**U**' lacune d'argent

 $2 \text{ Ag (métal)} \iff (2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e}^-) \text{ Ag}_S$ 

Ces observations confirment les lois cinétiques énoncées précédemment.



100 M Photo I.



X 1300 Photo II





50 Photo IV

# CHAPITRE VII

ETUDE DU SYSTEME

 $Ag_2S - Cu_2S$ 

L'action du sulfure de cuivre sur le sulfure d'argent conduit toujours à trois sulfures mixtes.

Des considérations thermodynamiques simples situent les équilibres monovariants de ces trois sulfures dans le domaine de l'argent. De plus l'étude de ces courbes au voisinage de la limite Ag - Ag<sub>4</sub>S aux basses températures présente un très grand intérêt théorique.

Cependant des données bibliographiques récentes révélaient l'existence, audessus de 170°C, d'une solution solide en toutes proportions, confirmant ainsi les investigations originales de SCHWARTZ (51) et ROSS (52). Il y a une contradiction qu'il est nécessaire de lever avant d'entreprendre l'étude thermodynamique du système  $Ag_2S - Cu_2S$ .

# CARACTERISATION D'UNE SOLUTION SOLIDE Ag2S - Cu2S.

La vérification des divers résultats donnés par la littérature utilise trois méthodes expérimentales.

- Tubes scellés sous vide à  $600^{\circ}C$ 

- Analyse thermique différentielle sous azote purifié

- Analyse thermogravimétrique de mélanges  $Cu_2S$  -  $Ag_2S$  soumis à différents potentiels de soufre.

Les phases sont ensuite identifiées par clichés de diffraction des rayons X.

### Bibliographie.

-SUHR (53) opère en tubes scellés sous vide à 200°C avec des mélanges de chalcocite et d'argentite dont la composition varie de 5 en 5 %. Il analyse les phases obtenues par diffraction X. Il identifie ainsi : la JALPAITE, une phase A inconnue, la STROMEYERITE et une phase B inconnue. Ses résultats ne mentionnent pas de solution solide. - SKINNER (34) utilise essentiellement comme méthode expérimentale la diffraction des rayons X à haute température. Ses résultats sont représentés sur le diagramme de la

figure 25.



La phase A identifiée par SUHR correspond d'après lui au sulfure mixte  $^{Ag}_{1,2}^{Cu}_{0,8}^{S}$ , quant à la phase B, elle proviendrait d'un sulfure initial non stoe-chiométrique.

- Les travaux de KRESTOVNIKOV, MENDELEVICH et GLAZOV (35) rejoignent ceux de SKINNER. Ils donnent de plus la température de fusion de la solution solide en fonction de sa composition (fig. 25).

DJURLE (30) réalise différents mélanges qu'il étudie également par diffraction des rayons X à la chambre haute température. Son domaine d'investigation s'étend de 20 à 500°C. Il identifie trois sulfures mixtes :

Ag<sub>1,55</sub><sup>Cu</sup><sub>0,45</sub><sup>S</sup> (♥) correspondant au minéral JALPAITE
Ag<sub>1,2</sub> <sup>Cu</sup><sub>0,8</sub> <sup>S</sup> (♥)
Ag<sub>0,93</sub><sup>Cu</sup><sub>1,07</sub><sup>S</sup> (♥) correspondant au minéral STROMEYERITE.

Chacun de ces sulfures mixtes possède 3 variétés allotropiques dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau IX. DJURLE signale également l'existence de la phase (Ag,Cu)<sub>2</sub>S cubique faces centrées aux températures élevées.

## Préparation des produits de départ.

Le sulfure de cuivre est préparé par action d'un mélange  $H_2 - H_2S$  à 95 % d'hydrogène sur du cuivre en poudre, rigoureusement pur, porté à 600°C pendant quelques heures. Le cliché de diffraction X identifie le sulfure formé à la chalcocite orthorhombique stoechiométrique. Le sulfure d'argent se prépare sous atmosphère  $H_2 - H_2S$  comme il a été vu précédemment. - 86 -

## TABLEAU IX.

Composé		Composi	tion en % At	Domaine	Swatàma	
		Ag	Cu	S	d'existence en <sup>o</sup> C	cristallin
Ag <sub>2</sub> S	111 11 1	$66 \frac{2}{3}$	0	$33 \frac{1}{3}$		monoclinique cubique centré C.F.C.
X	III II I	$51 \frac{2}{3}$	15	$33 \frac{1}{3}$	112 112 - 300 300	quadratique cubique centré C.F.C.
ß	III II I	40	$26 \frac{2}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	97 97 - 130 130	faible symétrie C.C. C.F.C.
γ	III II I	31	$35\frac{2}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	90 90 - 180 180	orthorhombique hexagonal C.F.C.
Cu <sub>2</sub> S	III II I	0	$66 \frac{2}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	110 110 - 470 470	orthorhombique hexagonal C.F.C.



#### RESULTATS.

### - Tubes scellés sous vide à 600°C.

Des mélanges de chalcocite et d'acanthite sont réalisés puis placés dans des tubes de silice scellés sous vide. La composition de ces mélanges varie de 5 en 5 %. Après quelques heures de réaction dans un four à 600°C, les tubes sont trempés brutalement dans l'eau glacée. Les résultats obtenus permettent de tracer le diagramme (figure 26). Même à 600°C, il semble donc qu'il n'existe pas de solution solide mais uniquement les composés basses températures définié par DJURLE. Ainsi ces résultats permettent de remarquer que les autres variétés allotropiques ne sont pas trempables. Il est donc vraisemblable que la solution solide, si elle existe, ne soit pas observable à température ambiante. Les réactions sont donc suivies par analyse thermique différentielle.

- Etude par A.T.D.

Cette étude est effectuée sous azote purifié avec un programme de chauffe rapide afin de mettre en évidence tous les pics de transformation. Les pics observés sont tous réversibles. Les sulfures mixtes sont donc stables sous azote jusqu'à des températures supérieures à leur point de fusion. Ainsi ils pourront être préparés indifféremment en tubes scellés ou sous azote. La figure 27 donne les diagrammes d'A.T.D. de la JALPAITE, du sulfure mixte **B** et de la STROMEYERITE.

La jalpaite donne 2 pics endothermiques réversibles à 110 et  $660^{\circ}$ C. Le premier peut correspondre à la transformation de DJURLE :



La transition à 300°C signalée par ce même auteur n'est par contre pas visible. Cela s'explique par la très faible chaleur mise en jeu lors de la transition cubique centré - cubique faces centrées. Le pic endothermique à 660° correspondrait au franchissement du liquidus (35). Cependant le produit final ne présente pas l'aspect fondu. Les clichés RX correspondent toujours à la variété 🗙 (III)°







à travers une courbe d'équilibre monovariant devrait se traduire par une variation de poids du mélange initial. Ainsi le thermogramme enregistré, en diminuant de façon continue la pression partielle de soufre de l'atmosphère réactionnelle dans laquelle est placé un mélange acanthite-jalpaite, devra présenter trois paliers correspondant à la réduction successive de l'acanthite, de la jalpaite et du sulfure. Les produits finals de la réduction sont alors l'argent et la stroméyerite. Dans le second cas, c'est-à-dire s'il existe une solution solide à la température considérée, la perte de poids devra être observée à une pression de soufre inférieure à celle qui correspond à l'équilibre Ag -  $Ag_2S$ . Mais si cette condition est nécessaire pour prouver l'existence d'une solution solide, elle n'est pas suffisante, car l'observation d'une perte de poids continue peut avoir des causes cinétiques. Il faut vérifier que les courbes thermopondérales se caractérisent par une succession de paliers correspondant pour chacun d'eux à un potentiel chimique de soufre bien déterminé. La perte de poids reprend alors dès que la pression partielle de soufre du mélange gazeux diminue.

#### - Mode opératoire.

Des mélanges  $Cu_2S - Ag_2S$  de composition différente sont introduits sous azote dans l'enceinte de réaction. Les prises d'essai sont de 339 mg. Après 30 minutes à une heure de réaction, l'azote est substitué par le mélange gazeux de pression partielle en soufre initiale supérieure à celle de dissociation du sulfure d'argent. La température du four étant maintenue constante, le mécanisme de variation continue du potentiel chimique de soufre est mis en marche.

- Résultats

### - Isothermes de réduction à 655, 517 et 450°C.

Lors de l'enrichissement de l'atmosphère gazeuse en hydrogène, les thermogrammes effectués à différentes températures sur un mélange acanthite, chalcocite de composition Ag / Ag+Cu = 0,776 montrent une perte de poids continue (fig. 28). Le début de la réduction a lieu pour une tension de vapeur de soufre nettement inférieure à celle de la frontière biphasée Ag -  $Ag_2S$ . Ces résultats, joints aux courbes d'A.T.D., laissent prévoir l'existence d'une solution solide.

- 91 -



- 92 -

- Isothermes de réduction à 655°C.

La figure 29 est relative à des mélanges  ${\rm Ag}_2{\rm S}$  -  ${\rm Cu}_2{\rm S}$  de composition suivante :

-	$Ag_2S + Jalpaite$	à	50	%	(Cu	/	Cu + Ag = 0, 126)	
-	Jalpaite +	à	50	%	(Cu	/	Cu + Ag = 0,312)	
-	ß				(Cu	/	Cu+Ag = 0,40 )	
-	Stroméyerite				(Cu	/	Cu+Ag = 0,535)	

Le poids diminue régulièrement lorsque l'on fait décroître de manière continue le potentiel de soufre de l'atmosphère réactionnelle.

- Composition des mélanges  $Ag_2S$  -  $Cu_2S$  en équilibre sous diverses atmosphères.

Le diagramme thermogravimétrique représenté sur la figure 30 montre de façon indiscutable l'existence d'une solution solide en toutes proportions audessus de 400°C. En effet, dans ce domaine, à une température et une pression partielle de soufre données, correspond une composition de la solution solide en équilibre. D'autre part, ces résultats permettent de se rendre compte de la rapidité des réactions, expliquant ainsi la non trempabilité de la solution solide.



- 94 -



- 95 -

#### ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE CUBIQUE A FACES CENTREES

# Calcul de l'activité de Ag<sub>2</sub>S.

La composition de la solution solide est déterminée par pesée après établissement de l'équilibre. La réaction est suivie par analyse gravimétrique.

Pour la réaction :

 $2 \text{ Ag} + \text{H}_2 \text{S} = \text{Ag}_2 \text{S} + \text{H}_2$ 

la constante d'équilibre K s'écrit :

$$K = \left(\frac{H_2}{H_2S}\right)_{Ag} = \left(\frac{H_2}{H_2S}\right)_{SS} \cdot \frac{{}^{a}Ag_2S}{{}^{a}Ag}$$

 $\left(\frac{1}{H_2S}\right)_{Ag}$  représente la composition de l'atmosphère en équilibre avec le mélange Ag +  $Ag_2S$  et

$$\left(\frac{H_2}{H_2S}\right)_{ss}$$
 la composition de l'atmosphère en équilibre avec le mélange

Ag + solution solide (Ag, Cu)<sub>2</sub>S. L'activité de l'argent sera prise égale à I, car la solubilité du cuivre dans l'argent métal est infime dans les conditions expérimentales. L'activité de  $Ag_{\mathbf{y}}S$  dans la solution solide sera donc :

$$a_{Ag_2S} = \frac{(H_2 / H_2S)_{Ag}}{(H_2 / H_2S)_{SS}}$$

Les tableaux X et XI donnent les résultats obtenus à 655 et 517°C. Les figures 31 et 32 représentent l'activité du sulfure d'argent dans la solution solide en fonction de sa concentration. Ces courbes sont à déviation négative par rapport à l'idéalité. Du point de vue physique, cela signifie que dans le réseau métallique les liaisons Ag - Cu sont plus fortes que les liaisons Ag - Ag ou Cu - Cu.

- 96 -

TABLEAU X.

$t = 655 ^{\circ}C$								
H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	% H <sub>2</sub>	[Ag <sub>2</sub> S] en %	$\mathbf{a}_{Ag_2S}$					
4,40	81,50	100	1					
5,62	84,90	88,8	0,800					
6,27	86,24	83	0,702					
6,87	87,30	78,5	0,640					
7,36	88,05	77,6	0,597					
7,81	88,30	74	0,564					
8,68	89,67	68,8	0,506					
9,88	90,90	60	0,445					
12,61	92,65	53,24	0,349					
16,39	94,25	46,49	0,268					
20,12	95,28	40	0,219					
27,58	96,50	30	0,156					
35,35	97,25	26	0,125					
40,68	97,60	23,5	0,108					
48,70	97,95	19	0,0928					
73,0	98,65	13	0,0616					

$t = 517 ^{\circ}C$							
H2/H2S	% H <sub>2</sub>	[Ag <sub>2</sub> S] en %	$\mathbf{a}_{Ag_2S}$				
3,67	78,61	100	1				
5,22	83,98	84,65	0,705				
5,76	85,21	80	0,637				
6,24	86,25	77,6	0,589				
6 , 99	87,50	73	0,525				
7 , 91	88,80	68	0,464				
8,49	89,48	65	0,432				
9,61	90,56	60	0,382				
10,63	91 , 40	56,5	0,345				
11,96	92,25	53	0,307				
15,35	93 , 90	46,49	0,239				
18,82	94,95	40	0,195				
27,50	96,47	30	0,133				
36,69	97,38	25	0,101				
47,67	97,88	20	0,077				





- 99 -

- 100 -

Le tableau XII permet de tracer la figure 33 donnant les courbes isocomposition de la solution solide en fonction de la température et du potentiel de soufre du mélange gazeux.

## TABLEAU XII

Composition en % Ag <sub>2</sub> S		665°C		517°C		
	$a_{Ag_2S}$	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	% н <sub>2</sub>	$a_{Ag_2S}$	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	% H <sub>2</sub>
90	0,830	5,30	84,09	0,835	4,39	81,5
80	0,643	6,85	87,25	0,637	5,76	85,21
77,6	0,605	7,27	88,00	0,589	6,24	86,25
70	0,510	8,625	89,65	0,490	7 , 48	88,25
60	0,400	11,00	91,70	0,376	10,01	90,90
50	0,305	14,42	93,50	0,275	13,33	93 , O
46,49	0,270	16,30	94,20	0,239	15,35	93 , 90
40	0,220	20,00	95,25	0,195	18,82	94,95
30	0,152	28,95	96,67	0,133	27,50	96 , 47
20	0,095	46,30	97 , 90	0,077	47,67	97,88



ANNEXE

## REALISATION DU MELANGE GAZEUX

## APPAREILLAGE

PRECISIONS DES RESULTATS

La rédaction de cette partie obéit au plan suivant :

A - Réalisation du mélange gazeux.

- 1) Régulation des débits
- 2) Mesure des débits
- 3) Purification des gaz.
- 4) Précisions des résultats

B - Appareils de mesure.

- 1) Thermobalance Mac Bain
- 2) Dispositif d'analyse thermique différentielle
- 3) Conductibilité électrique

C - Dispositif permettant de faire varier la composition du mélange gazeux.

- 1) Principe
- 2) Appareil.

- 105 -

L'utilisation du système dynamique, plus rigoureux dans ses résultats et plus pratique dans son emploi, nécessite cependant un montage plus important que dans le cas d'un système statique.

Le dispositif comporte trois parties :

- A) la ligne à gaz proprement dite qui fournit un mélange  $H_2/H_2S$  de composition constante et rigoureusement décerminée.

- B) les appareils de mesure : analyse thermique différentielle, thermogravimétrique et mesures de conductibilité électrique.

- C) un mécanisme permettant de faire varier en continu la composition de l'atmosphère.

Le schéma d'installation est représenté sur la figure 34.

### A - REALISATION DU MELANGE GAZEUX.

#### I) Régulation des débits.

Pendant toute la durée d'une expérience la composition de l'atmosphère gazeuse doit être rigoureusement constante. Dans ce but trois éléments sont prévus.

- soupapes
- pertes de charge variables
- self-capacités.

a) <u>Soupapes</u> Leur rôle est d'absorber les variations du débit gazeux en ne laissant pénétrer dans le circuit d'utilisation qu'un débit constant. Le fluide de choix est le diphtalate de butyle qui possède une tension de vapeur très basse  $(10^{-6} \text{ mm de Hg})$ . H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub> n'y sont pas solubles ; sa faible densité permet une régulation souple.

b) <u>Pertes de charge</u>. Des pertes de charge additionnelles variables contenant de la silice ou du sable de Fontainebleau permettent d'assurer le maximum de régulation selon les débits nécessaires pour obtenir tout rapport  $H_2/H_2S$  compris entre 0,02 et 50.

#### Figure 34.

# Schéma de l'installation H2/H2S.

a - Compte bulles b - "Self-capacité" c - Soupape de diphtalate de butyle d - Réserves de diphtalate de butyle e - Pertes de charge additionnelle f - Débitmètres g - Cellules de mélange h - Four à cuivre i - Colonne à perchlorate de magnésium j - Colonnes à anhydride phosphorique k - Colonnes à sulfure d'aluminium 1 - Sulfure de carbone m - Piège à acétone - carboglace n - Four ADAMEL o - Manchon d'acier réfractaire p - Réfrigérant à eau pour la trempe

- q Système de retrait de la nacelle par enroulement
- r Sonde thermoélectrique.



## c) "Self-Capacités"

Elles consistent en un ou plusieurs ballons de grand volume (3 à 5 litres) intercalés entre la soupape et une perte de charge. Elles servent à amortir les à-coups du débit provoqués par les comptes-bulles.

### II - Mesure des débits.

Les rotamètres utilisés sont du type PROLABO et YARD et BRUN. Les derniers sont livrés avec une courbe d'étalonnage relative à l'air et une formule permettant pour tout gaz, le calcul des débits en fonction des divers paramètres. La validité de cette formule est d'ailleurs confirmée par notre étalonnage. Ils permettent de réaliser des mélanges gazeux dans un rapport de 50 environ soit 98 % de l'un des deux gaz. Pour réaliser des proportions supérieures en hydrogène ou sulfure d'hydrogène, il faut diluer l'un des deux gaz dans l'azote par exemple. La lecture de la position du flotteur s'effectue avec un cathétomètre. A la sortie des débitmètres sont placées deux cellules contenant des billes de verre pour assurer l'homogénéisation correcte du mélange. L'étalonnage des débitmètres se fait après lavage à l'acétone puis séchage absolu de toute l'installation par un courant d'hydrogène sec pendant une semaine environ. L'étalonnage s'effectue à l'aide d'un débitmètre à film de savon placé en fin de circuit. La stabilité des flotteurs permet d'apprécier leur position avec une précision d'un cinquième de millimètre. Une fois établi, le débit peut être maintenu indéfiniment avec la même stabilité.

III - Purification des gaz.

- Purification de H<sub>2</sub>S.

Le sulfure d'hydrogène utilisé laisse à la longue déposer du soufre dans les canalisations en amont du four. Afin d'éviter cet inconvénient dans les canalisations et en particulier dans les débitmètres, le gaz sulfhydrique est lavé par passage dans le sulfure de carbone. A 45°C le soufre s'y dissout à environ 80 % (54). Le sulfure de carbone est ensuite piégé par un réfrigérant à eau puis par un mélange acétone-carboglace maintenu à 223°K.

L'hydrogène sulfuré est séché par passage dans deux colonnes garnies de sulfure d'aluminium. Les dernières traces d'eau ainsi que les hydrocarbures volatils sont piégés lors du passage dans le mélange acétone-carboglace. - Purification de l'hydrogène.

L'hydrogène est désoxygéné par passage dans un four à cuivre divisé, porté à 450 °C.

Le gaz est ensuite envoyé dans 3 colonnes desséchantes placées en série par ordre croissant d'affinité pour l'eau : colonnes à perchlorate de magnésium puis colonnes à anhydride phosphorique.

## IV - Précision des résultats.

L'erreur absolue faite sur ca lecture des débits varie de 0,05 l/h à 0,06 l/h pour l'hydrogène et de 0,06 l/h à 0,07 l/h pour l'hydrogène sulfuré.

Incertitude sur l'enthalpie libre.

Soit la réaction générale :

$$M_{(II)} + H_2 S = M_{(II)} S + H_2$$

$$\Delta G = - RT \log \frac{H_2}{H_2 S}$$

$$\frac{\hat{S}(\Delta G)}{\Delta G} = \frac{1}{2,3 \log \frac{H_2S}{H_2}} \left[ \frac{\hat{S}(H_2S)}{(H_2S)} + \frac{\hat{S}(H_2)}{(H_2)} \right] + \frac{\hat{S}T}{T}$$

 $-\frac{S_T}{T}$  est négligeable devant le premier terme.

Pour le système étudié on calcule l'erreur absolue sur les enthalpies libres à différentes températures. Ainsi à 500°C l'équilibre est atteint pour  $\Delta G = 2360$  calories avec une incertitude :

 $\mathbf{S}(\Delta G) = 60$  calories.

compte tenu des approximations raisonnables effectuées, les valeurs des enthalpies libres sont estimées avec une précision de <sup>+</sup>/<sub>-</sub> 100 calories.

#### B - APPAREILS DE MESURE.

Dans la ligne à gaz se trouvent placés trois appareils de mesure à enregistrement graphique (balance Mac BAIN, conductibilité électrique, analyse thermique différentielle), ainsi qu'un dispositif permettant de faire varier en continu la composition du mélange gazeux.

1) Thermobalance Mac BAIN (fig. 35)

a	- F	es	sort	t ac	ie	r i	nox
			DUL I				

- b Enceinte thermostatée
- c Fente objet
- d Tiges de suspension
- e Creuset
- f Tête d'A.T.D.
- g Manchon acier réfractaire
- h Toile métallique reliée à la Terre
- i Tube silice transparente
- j Gaine Pythagoras 4 trous
- k Collimateur
- 1 Lentille
- m Miroirs
- n Réfrigérant à eau
- o Four ADAMEL
- p Système contre-poids
- q Tube laboratoire en silice solidaire du four.



Quelques modifications sont apportées au système classique. Le ressort en quartz, très fragile, est remplacé par un ressort en acier inoxydable de diamètre 15 mm. Les expériences ont montré que sa constante d'élasticité ne variait pratiquement pas pendant toute la durée d'un essai sous une atmosphère  $H_2/H_2S$ de composition 40 % en  $H_2$ , limite au-dessous de laquelle le domaine ne présente guère d'intérêt. Cependant après une dizaine d'expériences, il doit être remplacé. D'autre part, pour éviter une diminution de l'intensité lumineuse due au dépôt de soufre sur la cellule de verre contenant la fente objet, les gaz sont réfrigérés par un serpentin à eau glacée dès leur sortie du four. Ce dernier sert également à tremper les produits de réaction en fin d'expérience.

- un faible contre courant d'azote purifié est envoyé dans la partie supérieure de la balance.

- les tiges de suspension sont en silice extrêmement fine. Les creusets sont en silice fine transparente qui permet de se rendre compte d'une action éventuelle de la silice avec les produits. Les prises d'essai de 250 à 300 mg sont réparties sur une faible épaisseur. Le creuset est immobilisé dans la partie médiane du four, juste au-dessus de la tête d'A.T.D. conçue de telle sorte que les effets de thermodiffusion et de convection soient négligeables.

- Enregistrement graphique.

Un système de miroirs mobiles réfléchit l'image de la fente donnée par une lentille convergente vers une cellule photoélectrique. Le flux lumineux est canalisé dans un cylindre de papier noir. Le chemin optique de 5 m permet une bonne amplification des mouvements du ressort. Ainsi la sensibilité atteinte est de 1 cm de déplacement pour une variation de poids de 2 mg. L'enregistreur asservi est de type Graphispot (SEFRAM).

2) Dispositif d'analyse thermique différentielle.

La tête d'A.T.D. est en silice transparente étirée. Les fils ATE-BTE du couple thermoélectrique différentiel et de la prise de température ne sont pas en contact avec l'atmosphère corrosive. Conçue afin de travailler en permanence dans des mélanges  $H_0/H_0S$ , elle se compose de deux creusets larges superposés. La nacelle

- 112 -
supérieure est destinée à recevoir l'échantillon à étudier, la nacelle inférieure, non en contact avec le mélange gazeux contient la substance de référence. L'alumine employée est introduite par la partie inférieure. Des logements pour les soudures de la sonde thermoélectrique sont pratiqués dans la silice. Les fils sont isolés dans une gaine 4 trous en pythagoras. Sa représentation est donnée sur la figure 36.

- Enregistrement.

L'enregistreur A O I P asservi à un galvanomètre de sensibilité 0,15 mV est de type suiveur de spot.

#### - Four - Enceinte laboratoire

Le four A.D.A.M.E.L. classique est monté sur deux rails verticaux. Il est maintenu en position par un système de contrepoids. Le tube de réaction est en silice de faible diamètre intérieur pour éviter le phénomène de ségrégation thermique des deux gaz. Il est placé dans un manchon en acier réfractaire de 15 cm de long pour réduire les gradients de température vers les trois directions de l'espace. Enfin une toile d'acier protège les conducteurs (fils des thermocouples) des phénomènes électriques et magnétiques induits par l'enroulement simple du four. L'enceinte réactionnelle est solidaire du four afin d'être manoeuvrée facilement (fig. 37).

# 3) Conductibilité électrique

La technique employée est inspirée du procédé MARION Les fils conducteurs sont en platine rhodié. Les contacts sont assurés par un bobinage de spires jointives autour d'un fil d'argent. Les fils de jonction sont isolés dans une gaine réfractaire très fine à deux trous, elle-même enfermée dans un tube de silice bourré de Kaolin. La prise de température se fait par thermocouple Chromel - Alumel. La cellule (fig.38) est placée dans un tube laboratoire étroit équipé comme précédemment. Une alimentation stabilisée envoie un courant constant dans la cellule. Le schéma de principe fait l'objet de la figure 38. La tension aux extrémités du fil d'argent est enregistrée graphiquement.





- 115 -

### C - DISPOSITIF PERMETTANT DE FAIRE VARIER LA COMPOSITION DU MELANGE GAZEUX.

### Principe

Le débit d'un gaz est directement fonction de la hauteur de phtalate de butyle dans la soupape. Ainsi, en faisant varier dans le temps le niveau du fluide enfermé dans la soupape, il est possible de modifier la composition d'un mélange gazeux en fonction du temps de façon régulière et continue. Afin de conserver, si besoin est, un débit global constant, il est possible de diminuer le flux de l'un des gaz et d'accroître celui de l'autre par un système mécanique simple.

## - Appareil.

Il se compose d'un jeu de poulies à deux gorges de différents diamètres.

- Un micromoteur à deux sens de marche muni d'un réducteur de vitesse permettant d'effectuer un tour en une heure.

- Deux réservoirs de diphtalate de butyle reliés à leur soupape respective par un tube de caoutchouc très souple et entraînés dans un mouvement ascendant ou descendant par le micromoteur.

- Un système de contacts et de relais électriques, réglables, permet d'effectuer plusieurs cycles.

- Une horloge permet d'afficher le temps de démarrage et d'arrêt du mécanisme.

# RESUME

ЕТ

CONCLUSIONS

Le présent travail a permis de construire un appareillage donnant des pressions partielles de soufre variant de  $10^{-1}$  à  $10^{-25}$  atmosphère et de mettre au point ou tester un ensemble de procédés physico-chimiques originaux, capables de fonctionner sous atmosphère corrosive  $H_0/H_0S$  notamment :

- une thermobalance

- une tête d'analyse thermique différentielle

- une cellule de conductibilité électrique

- un appareil de variation continue du potentiel chimique de soufre.

L'expérimentation de l'installation sur le système  $Ag/Ag_2S$ , par étude isotherme point par point d'une part et par les méthodes physico-chimiques directes d'autre part, aboutit à la remarquable vérification de la ligne d'équilibre monovariant au-dessus de 450°C.

De plus ces techniques ont mis en évidence un sous-sulfure d'argent et déterminé son domaine d'existence. Cette phase de composition Ag<sub>4</sub>S se caractérise par son cliché de diffraction des rayons X, son spectre d'absorption infra-rouge et son comportement magnétique.

- Son système cristallin est à basse symétrie

- Son spectre d'absorption comporte 4 fréquences de vibration à 1460, 1130, 1000 et 670 cm<sup>-1</sup>.

- Le sous-sulfure d'argent est paramagnétique. Sa susceptibilité magnétique par atome d'argent est  $(270 \pm 20)$ .  $10^{-6}$  uem C.G.S. Il vérifie la loi de Curie-Weiss jusque 587  $\pm 20^{\circ}$ K température à laquelle il se détruit sous vide de  $10^{-2}$  mm de Hg. Sa constante de Curie est 110  $\pm 20^{\circ}$ K. Le moment magnétique à saturation de cette phase est 3,8  $\mu_B$ . Cette valeur permet d'envisager une structure hétérodesmique à géométrie tétraédrique. La confirmation de cette hypothèse pourrait être apportée par une étude de l'effet Mössbauer qui devrait alors signaler l'existence de deux champs hyperfins à 0 et 1,73  $\mu_B$  et différencier ainsi deux types de configuration électronique pour les quatre atomes d'argent. La susceptibilité spécifique de l'acanthite est estimée à  $-0,26.10^{-6}$ uem C.G.S. et celle de l'argentite basse température à- $0,32.10^{-6}$ uem C.G.S. La transition de ces deux variétés allotropiques s'effectue à 165  $\pm$  5°C. L'argentite n'est pas trempable. La transformation cubique – cubique faces centrées est inférieure à 100 calories.

L'étude thermodynamique permet de calculer les enthalpies libres de formation des 2 sulfures d'argent à partir des éléments et leur tension de vapeur de soufre à différentes températures.

> $4 \text{ Ag} + S_2 (\text{gaz}) = 2 \text{ Ag}_2 \text{S}$   $\Delta \text{ G} = -38680 + 12,96 \text{ T} \qquad 723 \boldsymbol{\langle} \text{ T}^{\circ}\text{K} \boldsymbol{\langle} 1073$   $8 \text{ Ag} + S_2 (\text{gaz}) = 4 \text{ Ag}_4 \text{S}$  $\Delta \text{ G} = -54270 + 34,3 \text{ T} \qquad \text{T}^{\circ}\text{K} \boldsymbol{\langle} 723$

D'autre part l'enthalpie libre de formation de  $Ag_2^S$  suivant la réaction :

 $2 \text{Ag}_4 \text{S} + \text{S}_2 \text{ (gaz)} = 4 \text{Ag}_2 \text{S}$ 

obéit en bonne approximation à la relation linéaire :

 $\Delta G = -23090 - 8,38 T$  T°K  $\langle 723$ 

L'étude cinétique et micrographique de la sulfuration de l'argent au-dessus de 400 °C permet d'envisager une réaction globale d'ordre I. Le mécanisme de sulfuration s'effectue suivant deux processus différents comme l'indiquent les énergies d'activation  $E_1 = 3360$  calories

 $E_2 = 27200$  calories.

La première étape s'effectue suivant un régime d'attaque linéaire :

 $\Delta m = Kt$ 

Le régime de croissance obéit à une loi parabolique à constante additive :  $\Delta\,{\rm m}^2$  = Kt + k

Le transfert de matière, après établissement du front réactionnel, s'effectue suivant l'une des deux réactions suivantes :

2 Åg (métal) 
$$\iff$$
 (2 Åg<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup>)<sub>Åg<sub>2</sub></sub>S

ou

2 Ag (métal) +  $\left[2 \left(Ag^{\dagger} \Box^{'}\right) + 2\Theta\right] Ag_{2}S \iff Zéro$ 

• défaut de charge +

**D**' lacune d'argent

L'étude du système  ${\rm Ag}_2{\rm S}/{\rm Cu}_2{\rm S}$  permet de vérifier l'existence de trois sul-fures mixtes de composition :

<sup>Ag</sup><sub>1,55</sub><sup>Cu</sup><sub>0,45</sub><sup>S</sup> <sup>Ag</sup><sub>1,2</sub> <sup>Cu</sup><sub>0,8</sub> <sup>S</sup> <sup>Ag</sup><sub>0,93</sub><sup>Cu</sup><sub>1,07</sub><sup>S</sup>

stables sous azote au-dessus de leur température de fusion. Leur formation est rapide. Les variétés allotropiques de DJURLE (30), si elles existent, ne sont pas trempables. L'analyse thermique différentielle classique ne peut les mettre en évidence, seule la micro-A.T.D. pourrait éventuellement résoudre le problème.

L'allure des isothermes de réduction de différents mélanges acanthite chalcocite étudiés à 655, 517 et 450°C prouve de façon indiscutable l'existence d'une solution solide (Ag, Cu)<sub>2</sub>S en toutes proportions. La rapidité des réactions explique la non trempabilité de celles-ci. Les courbes activité-concentration tracées après détermination expérimentale de l'activité du sulfure d'argent  $Ag_2S$  dans la solution solide sont à déviation négative par rapport à l'idéalité. Par conséquent la force des liaisons Ag-Cu dans le réseau métallique est supérieure à celle des liaisons Ag-Ag ou Cu-Cu.

Les lignes d'isoactivité donnent la composition de la solution solide en fonction de la température et du potentiel chimique de soufre auxquels est soumis un mélange acanthite-chalcocite.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- 1 BERNARD J.C., Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960. BERNARD J.C. et TRIDOT G., C.R., 249, 1959, p. 1520.
- BUISINE A., Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960.
  BUISINE A. et TRIDOT G., C.R., 248, 1959, p. 558.
  BUISINE A. et TRIDOT G., C.R., 251, 1960, p. 2720
- 3 TUDO J., Thèse de Docteur Université, Lille, 1959.
  TUDO J. et TRIDOT G., Bull. Soc. Chim. Fr., 225, 1960, p. 1231.
- 4 TRIBODET P., Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1963.
- 5 LEROY J.M., Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1966.
  LEROY J.M. et TRIDOT G., Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1964, p. 1178.
  LEROY J.M. et TRIDOT G., C.R. 262, 1966, p. 114
  LEROY J.M. et TRIDOT G., C.R. 262, 1966, p. 1376
- 6 TUDO J., Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1964 TUDO J. et TRIDOT G., C.R. 257, 1963, p. 3602. TUDO J. et TRIDOT G., C.R. 258, 1964, p. 6437. TUDO J. et TRIDOT G., C.R. 259, 1964, p. 1138.
- 7 TURKDOGAN E.T., Trans. Metall. Soc., AIME, 242, 1968, p. 1665-72.
- 8 BRUGMANN W., URBAIN G., FROHBERG M.G., Mémoi. Scienti. Rev Métall., 65, 1968, p. 567-78.
- 9 OUDAR J. et BARBOUTH N., C.R. Acad. Sci., 264 C, n° 26, 1967, p. 2121.
- 10 MEYER I., Analyt. Chem., Vol. 39 n° 12, 1967, p. 1466.
- 11 PELABON H., C.R. Acad. Sci., 126, 1898, p. 1864. Ann. Chim. Phys., 25, 1902, p. 365.
- 12 FELSING W.A. et KEYES F.G., J. Am. Soc., 42, 1920, p. 246

13 - ROSENQVIST T., J. Metals Trans., 8, 1949, p. 451 J. Iron Steel Inst., 176, 1954, p. 37.

14 - JELLINEK K. et ZAKOWSKI J., Z. Anorg. Chem., 142, 1925, p. 1.

- 15 WATANABE M., Bull. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 8, 1929, p. 708.
- 16 KIUKKOLA K. et WAGNER C., J. Electrochem. Soc., 104, 1957, p.379-87.

17 - SHIBATA Z. et KITAGAWA H.J., Fac. Sci. Hokk. Univ. Serv. III, 2, 1939, p.223.

- 18 WALLEY E., J. Chem. Phys., 19, 1951, p. 509.
- 19 EMMET P.H. et SCHULTZ J.F., J. Amer. Chem. Soc., 104, 1929, p. 3249.
- 20 DASTUR M.N. et CHIPMAN J. Disc. Farad. Soc., nº 4, 1948, p. 100-8. J. Metals, I, 1949, p. 441.
- 21 KUBASCHEWSKI O. et EVANS E., La Thermochimie en métallurgie, Paris, 1964.
- 22 BRIDE M., HEIMEL S., EHLERS J.G. et GORDON S., NASA sp. 3001, Washington DC, 1963, p. 194-255.
- 23 BRAUNE H., PETERS S. et NEVELLING V., Z. Naturforschung, 6 a, 1951, p. 32-7. 24 - KELLEY K.K., U.S. Bureau of Mines, Bull. 476, 1949.

- 25 KAPUTINSKII, Zh. Fiz. Khim., 11, 1938, p. 68 14, 1940 p. 131.
- 26 RICHARDSON F.D. et JEFFES J.H.E., J. Iron Steel Inst., 171, 1952, p. 165-75.
- 27 SINHA H. et WILMAN H., Acta Cryst., 7, 1954, p. 682.
- 28 BOETTCHER et HAASE, Z. Angew. Chem., 7, 1955, p. 478.
- 29 KRACEK F.C., Trans. Am. Geophys. Union, 27, 1946, p. 364-73.
- 30 DJURLE S., Acta Chem. Scand., 12, 1958, p. 1427-36.
- 31 NATIONAL BUR. STAND., Circ. 539, 1960.
- 32 RAMSDELL L., Am. Mineral, 28, 1943, p. 401-5.
- 33 RAHLFS P., Zeits Phys. Chem., 31 B, 1936, p. 157-94.
- 34 SKINNER B.J., Econ. Geol., 61, 1966, p. 1-26.
- 35 KRESTOVNIKO A.N., MENTELEVICH A. Yu. et GLAZOV V.M., Izv. Akk. Nauk., S.S.S.R. Nevy Nat., 4, 1968, p. 1189-90.
- 36 WOHLER, Liebigs. Ann., 114, 1860, p. 119.
- 37 GUNTZ, C.R., 112, 1891, p. 861 et p. 1212.
- 38 OHMER, Traité de Chimie Minérale, Paris, 1932.
- 39 DUNOYER, C.R. 214, 1942, p. 556.
- 40 LEWIS, Z. Phys. Chem., 44, 1906, p. 449.
- 41 FAIVRE, Thèse Paris, 1943.
- 42 HUME-ROTHERY, Atomic Theory for srudents of Metall. Institute of Metal Londres, 1946.
- 43 PERAKIS N., C.R. Acad. Sci., 236, 1953, p. 1474.
- 44 MATHUR et NEVGI, Z. Phys. Chem., 100, 1936, p. 617.
- 45 PERAKIS N. et CAPATOS L., J. Phys. Radium, 7, 1936, p. 391 9, 1938, p. 27
- 46 MALATESTA, Gazz. Chim. Ital., 71, 1941, p. 467 et 580.
- 47 SPEISER R. et JOHNSTON H.L., Trans. Amer. Soc. Metal, 1950.
- 48 KUBASCHEWSKI O. et EVANS E., Z. Electrochem, 53, 1949, p. 32.
- 49 WAGNER C., Zeit. Phys. Chem., 21 B, 1933, p. 25.
- 50 COLLONGUES R., SIFFERLEN R., CHAUDRON G., Rev. Metall., 50, 1953, p. 727.
- 51 SCHWARTZ C.M., Econ. Géol., 30, 1935, p. 128.
- 52 ROSS V., Econ. Géol, 49, 1954, p. 750.
- 53 SUHR N., Econ. Géol. 50, 1955, p. 347.
- 54 JACEK et ROCZNIKI, Chem. Polon., 6, 1926, p. 501

