

N° 174. — DÉTERMINATION DE LA COURBE DE FUSION DU SOUFRE SOUS PRESSION JUSQU'A 90 KBARS,

par CHRISTIANE SUSSE, RAYMOND EPAIN et BORIS VODAR.

[Laboratoire des Hautes Pressions, C.N.R.S., Bellevue, France.]

(Manuscrit reçu le 24.6.66.)

SOMMAIRE

La courbe de fusion du soufre a été déterminée par analyse thermique dans un appareil du type « belt » jusqu'à 90 kbars. Les résultats confirment l'existence d'un point triple du diagramme de phase du soufre au voisinage de 20 kbars et 300 °C et montrent l'existence probable d'un maximum de la courbe de fusion de cet élément à environ 86 kbars et 680 °C. Ce maximum est vraisemblablement lié à un changement progressif de l'état d'association des atomes dans le soufre liquide sous haute pression. Les résultats sont en accord avec ceux de PAUKOV, TONKOV et MIRINSKI dans l'intervalle commun de pression (0-37 kbars). Ils sont par contre en désaccord avec ceux de DEATON et BLUM d'une part et de BAAK d'autre part. Les raisons possibles de ce désaccord sont discutées.

On examine d'autre part l'incidence des résultats sur l'interprétation de certaines données obtenues sur le soufre soumis à une onde de choc.

SUMMARY

The melting curve of sulfur has been determined by thermal analysis in an apparatus of the « belt » type up to 90 kbars. The results corroborate the existence of a triple point in the phase diagram of sulfur in the vicinity of 20 kbars — 300 °C and show the probable existence of a maximum of the melting curve at about 86 kbars — 680 °C. This maximum is most probably related to a progressive change of the degree of association of atoms in liquid sulfur at high pressure. The results agree with those of PAUKOV, TONKOV and MIRINSKI in the common pressure range (0-37 kbars). The results, however, disagree with those from DEATON and BLUM on the one hand and from BAAK on the other hand. The possible reasons of these discrepancies are discussed.

Finally the correlation of the results with some data obtained during shock wave experiments on sulfur has been considered.

I. — Introduction.

On peut penser a priori que le soufre, qui présente à pression atmosphérique un grand nombre de

variétés ⁽¹⁾, toutes de structure peu compacte, est un élément qui doit subir sous haute pression des modifications profondes. Ses voisins dans la classification de Mendéléeff, le phosphore ⁽²⁾, le sélénium ^(3, 4) et le tellure ^(5, 6), subissent dans ces conditions des transformations polymorphiques et l'un d'eux fournit même un exemple de transformation irréversible induite par la pression [phosphore noir, semi-conducteur ⁽²⁾].

Dans le cas du soufre cependant, malgré des recherches effectuées jusqu'à 100 kbars ⁽⁷⁾, ce n'est que très récemment ⁽⁸⁾ que l'existence probable d'une transformation de phase située au voisinage de 20 kbars et de 300 °C a été suggérée. Cette existence est maintenant confirmée par des travaux récents ⁽⁹⁾. Le travail que nous présentons ici avait pour buts de préciser autant que possible les coordonnées du point triple associé sur la courbe de fusion à la transformation ci-dessus et de continuer la détermination de cette courbe en vue, en particulier, d'une comparaison avec certains résultats des ondes de choc.

II. — Méthode expérimentale.

Les mesures ont été effectuées dans un appareil à pistons profilés qui a été précédemment décrit ⁽⁸⁾. Son étalonnage a été réalisé à température ordinaire par l'observation des transformations du bismuth (25,4 et 88 kbars), du thallium (36,7 kbars), du baryum (59 kbars) et de la solidification du mercure à 20 °C (12 kbars). Sous réserve d'un changement dans l'appréciation de la pression de la transformation haute du bismuth (88 kbars) nous estimons la précision des mesures à ± 1 kbar jusqu'à 30 kbars et à $\pm 1,5$ kbars au-dessus de 30 kbars.

La température de fusion de l'échantillon a été déterminée par analyse thermique différentielle

jusqu'à 60 kbars et par analyse thermique simple au-dessus de 60 kbars. Les températures ont été mesurées à l'aide de thermocouples Pt/Pt 10 % Rh. On a observé des signaux de fusion nets dans tout le domaine de pression. Néanmoins l'amplitude des signaux d'analyse thermique différentielle était environ deux fois moindre à $p < 20$ kb qu'à $p > 20$ kb. Tous les échantillons ont été préparés d'une manière identique : du soufre rhombique en provenance de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine contenant comme impureté principale du sélénium dans la proportion d'environ 0,001 % a été porté à quelques degrés au-dessus de son point de fusion dans une atmosphère d'argon et coulé dans de minces capsules de platine. La proportion de soufre insoluble dans le sulfure de carbone (S_u) dans les échantillons a été trouvée égale à 2,8 %. On a observé une attaque très superficielle du platine des capsules par le soufre avec formation d'un film noir (de sulfure de platine probablement) de quelques microns d'épaisseur. Sous ce film le soufre, à condition de n'avoir pas été porté à une température très supérieure au point de fusion, avait gardé sa couleur jaune clair. D'autre part, il a été possible d'obtenir occasionnellement (*) des signaux de seconde fusion. Les températures étaient dans ce cas identiques à celles des signaux de première

fusion à 1 °C près. Enfin quelques échantillons préalablement portés sous pression à une température légèrement inférieure à la température de fusion ont été examinés aux rayons X. Seules les raies correspondant à S_2 ont été retrouvées. Malgré le caractère qualitatif des observations ci-dessus nous pensons qu'elles sont de nature à faire supposer que les erreurs dues à la contamination des échantillons sont faibles.

III. — Résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus sont représentés avec ceux des auteurs antérieurs figure 1 et 2. Dans le tableau ci-contre sont précisés les méthodes et les types d'appareils utilisés par chacun des auteurs ainsi que la pression maximale des mesures et la pureté des échantillons. Aucun des résultats n'a été corrigé pour tenir compte de l'effet de la pression sur les thermocouples (Pt/Pt 10 % Rh ou chromel/alumel suivant le cas) car cet effet n'est pas actuellement connu avec une précision suffisante; son ordre de grandeur est par ailleurs tel que les conclusions que l'on peut tirer de la comparaison des diverses courbes et de leur interprétation, restent inchangées ^(10, 11).

TABEAU

Auteurs	Milieu compresseur et Appareil	Méthode	P. Max. Kbars	Courbe	Pureté du soufre %
TAMMANN ⁽¹²⁾	milieu fluide	discontinuité de volume à température constante	3	(a)	non précisée
PAUKOV, TONKOV et MIRINSKI ⁽⁹⁾	a) milieu fluide b) appareil cubique à 6 enclumes milieu solide	analyse thermique analyse thermique	11 37	(b) (b)	99,999
Présent travail	appareil type « belt » milieu solide	analyse thermique	90	(c)	99,999
ROSE et MÜGGE ⁽¹³⁾	appareil cylindrique et piston milieu solide	étude optique a posteriori des échantillons (monocristaux)	20	(d)	non précisée
DEATON ET BLUM ⁽¹⁴⁾ ...	appareil tétraédrique à 4 enclumes milieu solide	analyse thermique utilisant les différences de conductibilité thermique	45	(e)	99,5
BAAK ⁽¹⁷⁾	enclumes simples milieu solide	étude optique et par RX des échantillons a posteriori	60	(f)	non précisée

(*) La disposition interne des cellules ne permet en effet pas en général d'observer la solidification du soufre ni une seconde fusion de celui-ci ⁽⁸⁾.

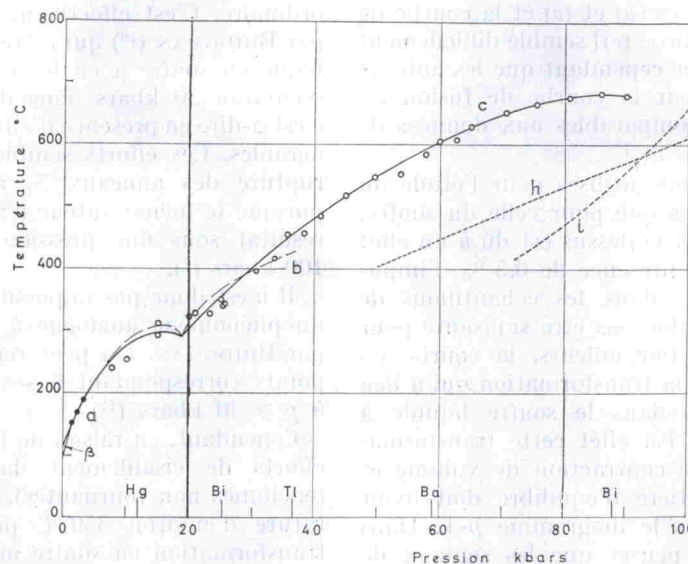


Fig. 1. — Variation de la température de fusion du soufre en fonction de la pression a) TAMMANN (19); b) PAUKOV, TONKOV et MIRINSKI (9); c) présent travail; h) BERGER, JOIGNEAU et BOTTET (22); i) voir texte.

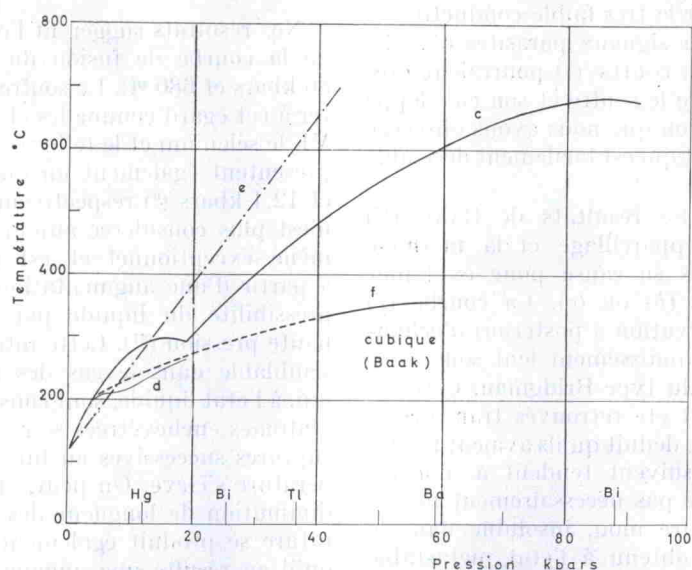


Fig. 2. — Variation de la température de fusion du soufre en fonction de la pression; c) présent travail; d) ROSE, MÜGGE (13); e) DEATON et BLUM (14); f) BAAK (17).

IV. — Discussion.

a) Courbe de fusion dans l'intervalle 0-60 kbars. Comparaison avec les autres auteurs.

Le départ de la courbe de fusion est déterminé avec précision par les courbes (a) et (b) (entre 0 et 11 kbars) qui proviennent de mesures effectuées en milieu compresseur fluide (fig. 1). La courbe (b) au delà de 11 kbars a été obtenue grâce à l'emploi d'un appareil de grand volume interne et de capsules

étanches permettant de déterminer plusieurs points de la courbe de fusion à partir du même échantillon et par conséquent avec une faible dispersion (points non représentés sur la figure 1). Elle représente probablement les meilleures données actuelles dans l'intervalle 0-37 kbars. C'est pourquoi dans le tracé de la courbe (c) on a utilisé les coordonnées du point triple déterminées par la courbe (b). Les résultats de Rose et MÜGGE (13) [courbe (d)] qui n'ont pas tenu compte des corrections de frottement dans leur calcul de la pression sont de caractère plutôt qualitatifs.

L'écart entre les courbes (b) et (c) et la courbe de DEATON et BLUM ⁽¹⁴⁾ [courbe (e)] semble difficilement explicable. On peut noter cependant que les auteurs ci-dessus ont obtenu pour la courbe de fusion du sélénium des résultats comparables aux données de la littérature ^(15, 16).

L'appareil et la méthode utilisés pour l'étude du sélénium étant les mêmes que pour celle du soufre, il est probable que l'écart ci-dessus est dû à un effet spécifique au soufre. La présence de 0,5 % d'impuretés et de 25 % de S_μ dans les échantillons de DEATON et BLUM ne semble pas être suffisante pour expliquer le désaccord. Par ailleurs, la courbe (e) ne peut pas être reliée à la transformation qui a lieu au voisinage de 159 °C dans le soufre liquide à pression atmosphérique. En effet cette transformation s'accompagne d'une contraction de volume et par conséquent sa frontière d'équilibre doit avoir une pente négative dans le diagramme p - T . Dans ces conditions on peut penser que les signaux de fusion ont peut-être été masqués dans les mesures de DEATON et BLUM par l'existence de gradients de température trop grands dans l'échantillon. Ceux-ci sont en effet favorisés par la très faible conductibilité thermique du soufre. Les signaux parasites enregistrés par les auteurs de la courbe (e) pourraient provenir d'une réaction entre le soufre et son enveloppe de nitrure de bore, réaction que nous avons observée au cours de nos travaux et qui est facilement décelable par analyse thermique.

En ce qui concerne les résultats de BAAK ⁽¹⁷⁾ [fig. 2, courbe (f)], l'appareillage et la méthode utilisés peuvent être mis en cause pour expliquer l'écart avec les courbes (b) ou (c). La courbe (f) résulte en effet de l'observation a posteriori d'échantillons obtenus après refroidissement lent sous pression dans des enclûmes du type Bridgman. Certains de ces échantillons ayant été retrouvés transformés en soufre mou, l'auteur en déduit qu'ils avaient fondu. Les considérations qui suivent tendent à montrer qu'ils n'avaient peut-être pas nécessairement fondu.

Rappelons que le soufre mou, insoluble dans le sulfure de carbone, est obtenu à l'état métastable à la température ordinaire par trempe de soufre liquide chauffé au-dessus de 159 °C. Il se produit en effet dans le liquide au voisinage de cette température une ouverture des cycles S_8 présents dans les variétés rhombique (S_α) et monoclinique (S_β) ainsi que dans le soufre liquide au voisinage du point de fusion (S_λ) ⁽¹⁾. Les segments à huit atomes ainsi formés se ressoldent entre eux et forment des chaînes enchevêtrées (S_μ) dont la longueur diminue quand la température s'élève. Des mesures dilatométriques dans le liquide ont montré que la transformation $S_\lambda \rightarrow S_\mu$ s'accompagne d'une contraction de volume ⁽¹⁸⁾. L'application d'une pression suffisamment élevée devrait donc stabiliser le soufre μ à température

ordinaire. C'est effectivement ce qui a été observé par BRIDGMAN ⁽¹⁹⁾ qui a transformé du soufre rhombique en soufre μ en le soumettant à une pression d'environ 50 kbars dans des enclûmes tournantes, c'est-à-dire en présence d'efforts de cisaillement considérables. Ces efforts semblent être nécessaires à la rupture des anneaux S_8 à température ordinaire puisque le même auteur n'a pas réussi à obtenir ce résultat sous une pression quasi-hydrostatique de 100 kbars ⁽⁷⁾.

Il n'est donc pas impossible que BAAK ait observé un phénomène analogue à la transformation notée par BRIDGMAN. On peut remarquer en effet que les points correspondant à ses essais se trouvent tous à $p \geq 40$ kbars ⁽¹⁷⁾.

Cependant, en raison de l'importance moindre des efforts de cisaillement dans l'appareil de BAAK (enclûmes non tournantes), il aura fallu une température d'environ 350 °C pour que se produise la transformation en soufre amorphe.

b) Courbe de fusion au-dessus de 60 kbars.

Nos résultats suggèrent l'existence d'un maximum de la courbe de fusion du soufre au voisinage de 86 kbars et 680 °C. Le soufre semble donc se comporter à cet égard comme les éléments voisins du groupe VI, le sélénium et le tellure dont les courbes de fusion présentent également un maximum [à 51 kbars ⁽²⁰⁾ et 12,4 kbars ⁽⁶⁾ respectivement]. Cette particularité n'est plus considérée aujourd'hui comme un phénomène exceptionnel et est généralement expliquée à partir d'une augmentation progressive de la compressibilité du liquide par rapport au solide sous haute pression ⁽²¹⁾. Cette interprétation est très vraisemblable dans le cas des trois éléments ci-dessus qui, à l'état liquide, sont constitués de longues chaînes d'atomes enchevêtrées se raccourcissant par suite de ruptures successives au fur et à mesure que la température s'élève. On peut, en effet, penser que cette diminution de longueur des chaînes à haute température se produit également sous haute pression et qu'il en résulte une augmentation de la compressibilité du liquide.

c) Corrélation avec les données sur le comportement du soufre soumis à une onde de choc.

Une augmentation très importante de la conductibilité électrique du soufre soumis à une onde de choc, a été observée par plusieurs auteurs dès 1958 ^(22, 23). Le phénomène a ultérieurement été utilisé pour la fabrication de transducteurs de pression ^(24, 25). En 1960, au cours de travaux effectués en vue de déterminer la courbe d'Hugoniot du soufre, BERGER et coll. ⁽²⁶⁾ ont montré que cette augmenta-

tion était liée à une transformation de phase se produisant dans les conditions du choc à une pression estimée à 87 ± 20 kbars. Selon BERGER et coll. cette transformation serait la fusion et non une transformation à l'état solide comme il avait été avancé précédemment⁽²²⁾. Pour appuyer cette interprétation les auteurs ont calculé théoriquement la courbe de fusion du soufre d'après l'équation de Lindemann et évalué, moyennant certaines hypothèses, les températures atteintes au cours du choc. Les résultats correspondants sont représentés sur la figure 1 par les courbes (h) et (i). D'après celles-ci, la fusion se produirait dans l'onde de choc à environ 90 kbars ce qui est en bon accord avec la pression de transition. Si au lieu de la courbe de fusion calculée on utilise les résultats du présent travail [courbe (c)], l'hypothèse de la fusion du soufre dans l'onde de choc apparaît justifiée. En effet, sans préjuger de la forme de la courbe de fusion à $p > 90$ kbars on peut facilement attribuer l'écart entre les courbes (c) et (h) à l'incertitude sur la courbe (h).

Il a été montré par BERG⁽²⁷⁾ que le soufre liquide se comporte comme un semi-conducteur intrinsèque et que l'augmentation de conductibilité électrique de cet élément dans une onde de choc en fonction de la pression (à $p > p_{\text{transition}}$) est due principalement à la température. Des mesures de conductibilité du soufre sous pression statique apporteraient une confirmation à cette interprétation.

V. — Conclusion.

L'examen des données actuelles sur le comportement du soufre sous haute pression, et en particulier sur sa courbe de fusion, confirme le caractère de complexité bien connu de cet élément. Il est encore difficile d'expliquer les divergences qui existent entre les résultats des divers auteurs, mais nous pensons que des travaux concernant la structure et la conductibilité électrique du soufre solide et liquide sous haute pression seraient susceptibles d'aider à la compréhension des résultats actuels. L'étude des conditions dans lesquelles s'effectue la rupture des anneaux S_8 permettrait sans doute de savoir pourquoi une forme du soufre analogue au phosphore noir n'a pu jusqu'à présent être synthétisée sous haute pression et de déterminer dans quelles condi-

tions cette synthèse pourrait éventuellement être effectuée. C'est dans le but de suggérer de tels travaux que l'analyse du paragraphe IV a été présentée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. MEYER. — *Chem. Rev.*, 1964, **64**, 429.
- (2) P. W. BRIDGMAN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1914, **36**, 1344.
- (3) P. W. BRIDGMAN. — *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 1940, **74**, 21.
- (4) A. S. BALCHAN et H. G. DRICKAMER. — *J. chem. Phys.*, 1961, **34** (n° 6), 1948.
- (5) P. W. BRIDGMAN. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 351.
- (6) S. M. STISHOV et N. A. TIKHOMIROVA. — *J. Expt. Theor. Phys. (U.R.S.S.)*, 1965, **49**, 618.
- (7) P. W. BRIDGMAN. — *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 1945, **76**, 1.
- (8) C. SUSSE, R. EPAIN et B. VODAR. — *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1964, **258**, 4513.
- (9) E. PAUKOV, E. TONKOV et D. MIRINSKI. — *Dokl. Acad. Nauk S.S.S.R.*, 1965, **164**, n° 3, 588.
- (10) R. E. HANNEMAN et H. M. STRONG. — *J. appl. Phys.*, 1965, **36**, 523.
- (11) I. C. GETTING et G. C. KENNEDY. — A paraître.
- (12) G. TAMMANN. — *Ann. Phys.*, 1900, **3**, 178.
- (13) H. ROSE et O. MÜGGE. — *Neues Jahrbuch Miner.*, 48 beilage band, 1923, p. 250.
- (14) B. C. DEATON et F. A. BLUM. — *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A 1131.
- (15) C. SUSSE et R. EPAIN. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1964, **259**, 3756.
- (16) E. TONKOV et E. PAUKOV. — *Dokl. Acad. Nauk S.S.S.R.*, 1965, **160**, 619.
- (17) T. BAAK. — *Science*, 1965, **148**, 1220.
- (18) P. MONDAIN-MONVAL. — *Bull. Soc. chim.*, 1928, **43**, 1301.
- (19) P. W. BRIDGMAN. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 825.
- (20) E. TONKOV et E. PAUKOV. — Communication présentée à la Conférence Internationale sur les Hautes Pressions, Le Creusot (France), 1965.
- (21) G. C. KENNEDY, A. JAYARAMAN et R. C. NEWTON. — *Phys. Rev.*, 1962, **126**, 1363.
- (22) S. JOIGNEAU et J. THOUVENIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 3422.
- (23) H. G. DAVID et S. D. HAMANN. — *J. chem. Phys.*, 1958, **28**, n° 5, 1006.
- (24) G. HAUVER. — ASTIA Report AD 248025, 1960.
- (25) G. HAUVER et R. J. EICHELBERGER. — Communication présentée au Colloque International sur les Ondes de Détonation, Gif-sur-Yvette, France, 1961.
- (26) J. BERGER, S. JOIGNEAU et G. BOTTET. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1960, **250**, 4331.
- (27) U. I. BERG. — *Arkiv for Fysik*, 1964, **25**, 111.

Travail de recherche fondamentale effectué sous contrat du commissariat à l'Énergie Atomique.

Les résultats du présent travail ont fait l'objet d'une communication à la Conférence Internationale sur les Hautes Pressions, Le Creusot (France), Août 1965.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.

Dépôt légal 4^e trimestre 1966. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

Imprimé en France.