

CHIMIE MINÉRALE. — *Prévision par ordinateur de la composition et des propriétés physico-chimiques des halogéno-chalcogénures des éléments des groupes A^{III} et A^V ($A_m^{III}B_n^{VI}C_q^{VII}$, $A_m^VB_n^{VI}C_q^{VII}$ avec $A^{III}=Ga, In$; $A^V=As, Sb, Bi$; $B^{VI}=O, S, Se, Te$; $C^{VII}=F, Cl, Br, I$). Note de Sardar Gadjiev et Sergej Koutolin, présentée par Jean Flahaut.*

La possibilité d'existence, la composition et les propriétés physico-chimiques des composés du titre sont calculées par ordinateur, à l'aide de fonctions discriminantes établies à partir des coefficients de Chebichev X_i des éléments constituants. La prévision de l'existence des composés est faite de la somme des produits

$Y_i = \sum_{i=1}^{42} a_i X_i$ suivant la méthode de Koutolin. Près de 200 halogéno-chalcogénures ont été analysés, dont la moitié ont été antérieurement décrits par les diagrammes de phase et par cristallographie.

INORGANIC CHEMISTRY. — Computer forecast of the compositions and physical-chemical properties of the Chalcogenid (Oxo)-halides formed by elements of the A^{III} and A^V groups. ($A_m^{III}B_n^{VI}C_q^{VII}$, $A_m^VB_n^{VI}C_q^{VII}$, $A^{III}=Ga, In$, $A^V=As, Sb, Bi$; $B^{VI}=O, S, Se, Te$; $C^{VII}=F, Cl, Br, I$).

Formation possibility, composition and physico-chemical properties of the title compounds are forecast by computer, from the discriminant functions calculated with the Chebyshev X_i coefficients of the constituting elements. The formation of these compounds is forecast from the sum of the $Y_i = \sum_{i=1}^{42} a_i X_i$ functions, according to the Koutolin's method. About 200 halogeno-chalcogenides are analyzed, half of them having their existence previously shown by phase diagrams and crystallographic studies.

Chaque constituant des composés $A_m^{III}B_n^{VI}C_q^{VII}$ et $A_m^VB_n^{VI}C_q^{VII}$ est affecté de 13 coefficients de Chebichev X_i [1] qui, sous forme polynomiale, représentent les variations d'énergie des électrons de valence des bandes s , p et d de l'élément à l'état condensé, en relation avec le quasi-moment correspondant aux premières, deuxièmes et troisièmes zones de Brillouin, et avec la position du niveau de Fermi. Les 3 constituants de chaque composé font intervenir 39 coefficients de Chebichev auxquels on ajoute 3 autres coefficients correspondant aux poids relatifs des coefficients stœchiométriques $X_{40} = m/m+n+q$, $X_{41} = n/m+n+q$, $X_{42} = q/m+n+q$. Connaissant les valeurs X_i d'après Koutolin et coll. [1], nous avons calculé les valeurs des coefficients m , n , q dans les composés considérés. L'emploi de la méthode des fonctions discriminantes conduit à une fonction

de la forme $Y = \sum_{i=1}^{42} a_i X_i$ dont la valeur est calculée par ordinateur « BESM-6 », et qui

permet de prévoir la possibilité de formation d'un composé. Les composés $A_m^{III}B_n^{VI}C_q^{VII}$ et $A_m^VB_n^{VI}C_q^{VII}$ sont stables pour les valeurs de Y_i supérieures à $-1,60$. Les composés suivants, pour lesquels $Y_i < -1,60$, sont instables : GaOF ($Y = -1,87$), GaSeF ($Y = -1,82$), GaTeF ($Y = -2,18$), InOF ($Y = -1,91$), InTeF ($Y = -2,13$) en accord avec les observations de Hahn et Nickels ([4], [5]) et Hahn et Katscher [6]. Les thiochalcogénures de gallium $Ga_9S_8Cl_{11}$ et $Ga_9S_8Br_{11}$ (Hardy et Cottreau [7]) ont des valeurs respectives de Y égales à $-1,261$ et $1,293$, correspondant à la stabilité.

Cependant les valeurs de Y_i voisines de la limite $-1,60$ ne permettent pas une prévision satisfaisante et des déterminations expérimentales sont alors nécessaires.

Parmi les composés $A_m^VB_n^{VI}C_q^{VII}$ correspondant à $m=n=q=1$, les suivants, pour lesquels Y_i est inférieur à $-1,60$, n'existent théoriquement pas : AsOF ($Y = -1,88$), AsSF ($Y = -1,70$), AsSBr ($Y = -1,80$), AsSeF ($Y = -1,83$) et AsSeBr ($Y = -1,78$). Par contre, les composés signalés par [8] ont des valeurs de Y supérieures à $-1,60$:

TABLEAU I

Densité des composés A^{III}B^{VI}C^{VII}.

A ^{III} B ^{VI} C ^{VII}	D (g. cm ⁻³)		A ^{III} B ^{VI} C ^{VII}	D (g. cm ⁻³)	
	Exp. (7)	Calc.		Exp. (5)	Calc.
GaOBr	3,510	3,669	InSeCl	4,520	4,381
GaSeBr	3,920	3,755	InSBr	4,290	4,188
GaSI	3,700	3,562	InSeI	4,580	4,381

TABLEAU II

Enthalpie de formation standard des composés A^VB^{VI}C^{VII}.

A ^V B ^{VI} C ^{VII}	-ΔH ₂₉₈ ⁰ (K _{J/mole})		A ^V B ^{VI} C ^{VII}	-ΔH ₂₉₈ ⁰ (K _{J/mole})	
	Exp. (8)	Calc.		Exp. (8)	Calc.
SbSBr	121,0 ± 12	120,90	SbTeI	5,8 ± 8	57,5
SbSI	106 ± 10	89,61	BiTeI	77,0 ± 9	77,5
SbSeI	93 ± 12	89,61	BiSeI	114 ± 10	113,5

TABLEAU III

Entropie de formation des composés A^VB^{VI}C^{VII}.

A ^V B ^{VI} C ^{VII}	S ₂₉₈ ⁰ (J/mole K)		A ^V B ^{VI} C ^{VII}	S ₂₉₈ ⁰ (J/mole K)	
	Exp. (8)	Calc.		Exp. (8)	Calc.
SbSBr	132 ± 13	132,0	SbTeI	156 ± 15	143
SbSI	113 ± 6	113,0	BiSeI	140 ± 11	142,5
SbSeI	130 ± 7	143,0	-	-	-

SbOI (Y = -0,654), Sb₄O₅I₂ (Y = -0,793), Sb₈O₇I (Y = -0,913), Sb₈O₁₁I₂ (Y = -0,835), Bi₄O₅I₂ (Y = -1,411), Bi₈O₁₁I₂ (Y = -1,399) et leur existence est ainsi théoriquement confirmée.

La méthode d'analyse de régression [1] conduit à des relations permettant le calcul des propriétés physico-chimiques.

Masse spécifique :

$$D(\text{g. cm}^{-3}) = 34,769 X_6 + 6,041 16 X_{16} + 4,431 4 \quad (\text{tableau I});$$

Enthalpie de formation standard :

$$-\Delta H_{298,7}^0 (\text{kJ. mol}^{-1}) = 11 665,16 X_{26} + 63 486,04 X_{27} + 63,27 \quad (\text{tableau II});$$

Entropie de formation standard :

$$S_{298,7}^0 (\text{joule. mol}^{-1} \text{K}^{-1}) = 1 178,68 X_{26} + 27 924,5 X_{31} \quad (\text{tableau III});$$

expressions dans lesquelles les termes X_i représentent les coefficients de Chebichev des atomes A, B et C.

La comparaison de nos prévisions avec les observations expérimentales (4 à 11) prouve que 140 combinaisons peuvent être prévues et que leurs propriétés physico-chimiques

concordent avec les déterminations expérimentales à l'approximation de 10 à 15 pour cent.

Remise le 15 avril 1985, acceptée le 20 mai 1985.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. A. KOUTOLIN et V. A. KOTJOUKOV, *Izv. Akad. Nauk. S.S.R., Neorgan. mater.*, 16, 1979, p. 1389-1392.
- [2] G. A. ZAJIDOVA, S. M. GADJIEV et R. G. BACHISHOV, *Izv. Akad. Nauk S.S.R., Neorgan. Mater.*, 15, 1979, p. 1482-1483.
- [3] LE KONG CHOA, R. G. BACHISHOV et S. M. GADJIEV, *Izv. Akad. Nauk S.S.R., Neorgan. Mater.*, 18, 1982, p. 789-791.
- [4] H. HAHN et W. NICKELS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 314, 1962, p. 303-307.
- [5] H. HAHN et W. NICKELS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 314, 1962, p. 307-320.
- [6] H. HAHN et H. KATCHER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 321, 1963, p. 83-93.
- [7] A. HARDY et D. COTTREAU, *Comptes rendus*, 262 série C, 1966, p. 739-742.
- [8] B. A. POPOVKEN, *Autoref. Doctor. Dissert*, Moscou, 1984, p. 19-20.
- [9] I. FENNER, A. RABENAU et G. TRAGESER, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 23, 1980, p. 388-389.
- [10] R. KNIEP, A. WILMS et H. BEISTER, *Z. Naturforsch.*, 36B, 1981, p. 1520-1525.
- [11] R. KNIEP, A. WILMS et H. BEISTER, *Mater. Res. Bull.*, 18, n° 5, 1983, p. 15-20.

*Chaire de chimie physique et colloïdale,
Université d'Azerbaïdjan, 23, rue de P.-Lounoumba, 370073, Bakou.*