

Mécanisme de la Solution Solide des Oxysulfures de Terres Rares $L_{10}S_{15-x}O_x$

PAR PIERRE BESANÇON, DANIEL CARRÉ ET PIERRE LARUELLE

Laboratoires de Physique et de Chimie Minérale (équipe associée au CNRS), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 12 janvier 1973, accepté le 24 janvier 1973)

The rare earth oxysulphides $L_{10}S_{14}O$ form solid solutions $L_{10}S_{15-x}O_x$, up to $L_{10}S_{15}$ for lanthanum. The crystal structure of $La_{10}S_{15-x}O_x$, which contains a void cavity with $x=0.5$, has been established and refined to a final R of 0.13. It is shown that sulphur replaces oxygen in statistical disorder, the cavity remaining unoccupied.

Introduction

Les premiers auteurs à avoir signalé l'existence de la variété β des sulfures de terres rares sont Klemm, Meisel & Vogel (1930) qui observent à côté de la forme cubique normale de Pr_2S_3 , une seconde phase qui, disent-ils, contient 5% d'oxygène. Après les travaux de Eastman, Brewer, Bromley, Gilles & Lofgren (1951) qui observent également cette même phase solide et lui donnent le nom de 'phase complexe', Banks, Stripp, Newkirk & Ward (1952) tentent de vérifier l'hypothèse de la présence d'oxygène, mais ils ne peuvent donner aucune formule définitive correspondant à cette phase.

Flahaut & Guittard (1956) identifient alors cette phase à une nouvelle variété des sulfures de terres rares, L_2S_3 , dite forme β . Puis Besançon (1968) montre que la formule L_5S_7 doit être préférée à L_2S_3 , et en utilisant un cristal de sulfure de praséodyme de variété β , il décrit un réseau cristallin de maille quadratique et de paramètres ($a=15,06$, $c=20,01$ Å), le groupe spatial étant $I(4_1/a)cd$.

La structure cristalline est alors établie par Carré, Laruelle & Besançon (1970). Ces auteurs montrent, sur un cristal de sulfure de praséodyme de variété β , que la formule de ces composés est en réalité $L_{10}S_{14}O$, la maille contenant 8 unités formulaires.

L'atome d'oxygène, en position spéciale $8(a)$ sur l'axe $\bar{4}$, se trouve au centre d'un groupement tétraédrique OL_4 placé symétriquement par rapport à ce même axe $\bar{4}$. Dans le cas présent, ce groupement tétraédrique lie 4 atomes de praséodyme à l'atome d'oxygène. La distance de la liaison Pr-O est égale à 2,40 Å (Fig. 1).

L'examen de l'arrangement des atomes de cette structure montre d'autre part l'existence d'une cavité inoccupée dont le centre se trouve dans une position spéciale $8(b)$ située un peu plus haut sur l'axe $\bar{4}$, à l'intersection de deux axes binaires perpendiculaires à ce dernier. La position de ce site est précisée par le point A dans la Fig. 1. Il y a donc une alternance sur l'axe de symétrie $\bar{4}$ du site de l'oxygène et de la cavité vide.

Nous donnons ci-dessous les différentes distances existant entre le point A et les atomes les plus proches formant cette cavité:

A-Pr(3), Pr(3')	2,86 Å
A-S(1), S(1')	
S(1''), S(1''')	3,17 Å
A-S(3), S(3')	
S(3''), S(3''')	2,93 Å

Cette lacune est donc presque assez grande pour contenir un atome de soufre, comme le montrent les distances du centre de cette cavité aux atomes voisins. Notons enfin que les oxysulfures du lanthane, du cérium, du praséodyme, du néodyme et du samarium ont pu être préparés régulièrement en ajoutant de l'oxyde L_2O_3 en quantité stoechiométrique pour atteindre la formule $L_{10}S_{14}O$.

Un problème nouveau est posé par la présence d'une solution solide qu'on observe en faisant décroître la proportion d'oxygène dans la préparation. La formule évolue alors de $L_{10}S_{14}O$ vers $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$, tout en conservant l'équilibre des charges. Cette solution solide est mise en évidence par l'accroissement des paramètres du réseau, et avec le lanthane la valeur de x peut approcher zéro.

Les études chimiques de Besançon fixent l'étendue de cette solution solide pour les différentes terres rares et l'on a pour le lanthane pour lequel cette étendue est maximale:

$La_{10}S_{14}O$	$La_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$	$x \simeq 0$
$a = 15,36$ Å	$a = 15,62$ Å	
$c = 20,41$	$c = 20,62$	

La structure des oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ présentant la particularité d'une cavité vide assez grande pour recevoir un atome de soufre, on peut envisager deux mécanismes à propos du remplacement de l'oxygène par le soufre, pour une composition définie par $x \simeq 0$:

(1) Le soufre vient en partie remplacer l'oxygène sur son propre site. Cela implique une dilatation du tétraèdre de terres rares qui l'entoure, et on devra observer sur la carte de densité électronique plus de 8 électrons sur ce site.

(2) Le soufre vient se loger dans la cavité vide. On observera alors deux pics distincts, un sur le site de l'oxygène et l'autre dans la cavité où prend place l'atome de soufre.

Etude cristallographique de la solution solide

Nous avons été longtemps arrêté dans cette étude faute de pouvoir préparer un monocristal convenable. Nous voulions obtenir un cristal aussi pauvre que possible en oxygène. Le choix de l'atome de terre rare a été dicté par le fait que la solution solide n'a pas la même étendue suivant l'atome de terre rare considéré. Cette solution solide s'étendrait en fait jusqu'à la formule $\text{La}_{10}\text{S}_{15}$ uniquement pour le lanthane et peut-être pour le cérium. C'est pourquoi nous avons choisi le lanthane pour l'étude cristallographique.

Pour obtenir le cristal nécessaire à l'expérimentation, nous avons dû pulvériser du sulfure de lanthane $\text{La}_{10}\text{S}_{15}$ de variété β et traiter cette poudre par un bain d'iodure de potassium fondu. Or par cette méthode, les cristaux fixent de l'oxygène et tendent vers la formule plus stable $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Le choix d'un cristal est cependant facilité par sa couleur, plus jaune s'il est riche en oxygène, plus rouge s'il ne l'est pas.

Le cristal choisi a une forme polyédrique; sa taille moyenne est de $110\ \mu\text{m}$, ce qui correspond à un coefficient d'absorption μ_r égal à 2 pour la radiation $K\alpha$

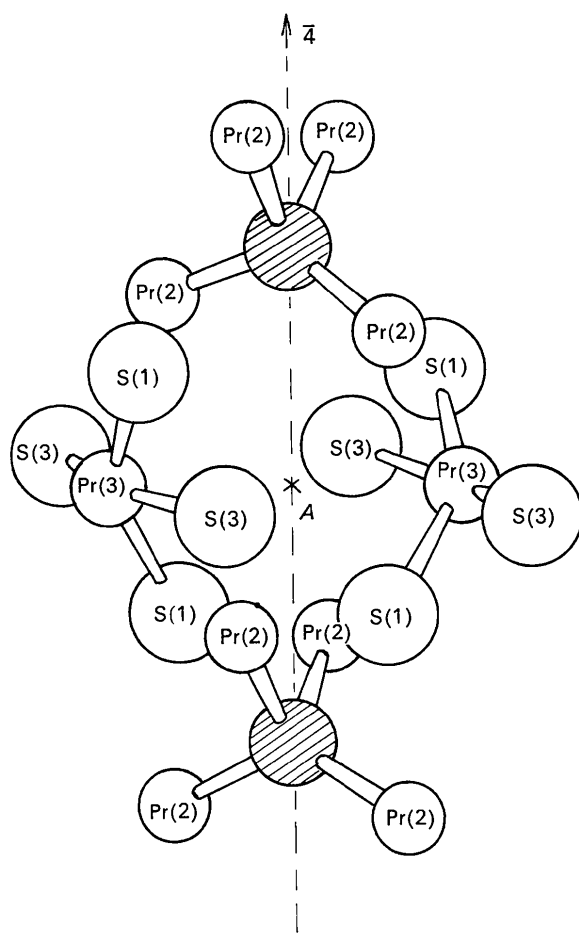


Fig. 1. Cavité inoccupée en position 8(b) dans la structure de $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Les cercles hachurés sont des atomes d'oxygène.

du molybdène. Les paramètres cristallins sont: $a=15,49$, $c=20,52\ \text{\AA}$, valeurs qui situent la composition du cristal étudié approximativement au milieu du domaine d'existence de la solution solide.

Des dosages quantitatifs de l'oxygène présent dans ce composé ont été effectués par radioactivation et indiquent également pour x une valeur voisine de 0,5.

Partir d'un cristal pratiquement exempt d'oxygène eût certes été préférable, mais les cristaux sont d'autant moins bien formés qu'ils contiennent moins d'oxygène.

Mesure des facteurs de structure

546 réflexions indépendantes non nulles sont enregistrées au moyen d'une chambre de Weissenberg en équi-inclinaison avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les intensités correspondantes sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le facteur d'échelle propre à chaque strate est apprécié par comparaison avec les facteurs de structure de l'oxysulfure de praséodyme $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

Affinement

Nous introduisons dans les hypothèses atomiques les 3 atomes de lanthane [2 en position 32(g) et 1 en position 16(f)] et les 4 atomes de soufre [3 en position 32(g) et 1 en position 16(e)] qui doivent occuper des positions voisines dans les structures de $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ et de $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$. Nous leur attribuons les coordonnées qu'ils prennent dans l'oxysulfure $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, c'est à dire celles données dans le Tableau 1. Après plusieurs cycles d'affinement, ils se stabilisent dans une position proche de leur site initial et l'indice d'incertitude R atteint la valeur $R=0,15$. Les facteurs d'agitation thermique des différents atomes ont tous des valeurs physiquement significatives, ce qui confirme la validité de nos hypothèses atomiques.

Tableau 1. Paramètres structuraux de l'oxysulfure de praséodyme $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ ($\times 10^4$) (avec l'écart-type évalué par le programme d'affinement), Carré et al. (1970)

	Position	x	y	z	B (\AA^2)
Pr(1)	32(g)	1280 (1)	275 (1)	464 (1)	0,47
Pr(2)	32(g)	3680 (1)	2557 (1)	579 (1)	0,38
Pr(3)	16(f)	1346 (1)	3846 (1)	1250	0,38
S(1)	32(g)	239 (3)	3811 (3)	23 (3)	0,56
S(2)	32(g)	3429 (3)	720 (3)	930 (3)	0,53
S(3)	32(g)	383 (3)	707 (3)	1726 (3)	0,38
S(4)	16(e)	3529 (3)	0	2500	0,27
O	8(a)	5000	2500	1250	0,55

Une carte de la série de Fourier des différences révèle un pic positif sur le site de l'oxygène, c'est à dire en $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ (l'origine étant fixée au centre de symétrie). Par contre, la cavité A, en $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$ reste vide.

Un demi atome de soufre introduit dans la cavité prend un facteur d'agitation thermique $B=19$, dépourvu de signification physique.

Un atome mixte de poids $\frac{1}{2}\text{O} + \frac{1}{2}\text{S}$, correspondant à une valeur de x égale à 0,50, est introduit sur le site de

Tableau 2. Paramètres structuraux ($\times 10^4$) d'un cristal de formule $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ ($x \approx 0,5$)

	Position	x	y	z	B	Déplacement (Å)
La(1)	32 (g)	1255 (2)	297 (2)	458 (1)	0,46	0,05
La(2)	32 (g)	3576 (3)	2616 (3)	539 (1)	0,89	0,21
La(3)	16(f)	1334 (5)	3920 (5)	1250	0,27	0,05
S(1)	32 (g)	268 (12)	3826 (14)	53 (7)	0,98	0,07
S(2)	32 (g)	3402 (12)	778 (12)	924 (7)	0,66	0,07
S(3)	32 (g)	390 (11)	721 (11)	1712 (6)	0,40	0,03
S(4)	16(e)	3468 (13)	0	2500	0,89	0,10
$\text{O}(\frac{1}{2})\text{-S}(\frac{1}{2})$	8(a)	5000	2500	1250	0,30	

l'oxygène. Son facteur d'agitation thermique se stabilise à $B=0,30$ et l'indice d'incertitude descend à $R=0,13$.* A ce stade il n'est plus possible d'améliorer les résultats de l'affinement, à cause de la qualité médiocre du cristal utilisé.

La corrélation très forte qui se manifeste dans le calcul d'affinement entre la composition de l'atome mixte placé sur le site de l'oxygène et son facteur d'agitation thermique ne nous permet pas de préciser par cette voie les proportions de soufre et d'oxygène présents sur le site 8(a). Les séries de Fourier des différences donnent aussi les mêmes résultats, que l'on prenne un atome mixte riche en soufre avec un B élevé ou qu'il soit riche en oxygène avec un facteur d'agitation thermique faible.

La distance entre le site de l'atome mixte et les atomes de lanthane voisins [La(2)] vaut 2,64 Å. La longueur habituelle d'une liaison La-O est 2,43 Å et celle d'une liaison La-S 2,92 Å. Puisqu'on observe la moyenne du contenu des mailles du cristal, on peut admettre que la distance observée puisse, par interpolation linéaire entre les valeurs de La-O et La-S, fournir la proportion de distances La-O et La-S existant dans le cristal, c'est à dire finalement sa composition. Cette distance interatomique conduit alors à une valeur de x égale à 0,55.

Ce résultat est en assez bon accord avec celui obtenu à partir des paramètres cristallins et du dosage de l'oxygène par radioactivation.

Le Tableau 2 donne les résultats obtenus pour le cristal de formule $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ ($x=0,5$) que nous avons étudié, ainsi que les déplacements que l'on peut observer pour les différents atomes par rapport à un cristal de formule $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

L'atome de terre rare numéro 2, c'est-à-dire celui qui entoure l'atome d'oxygène, est le seul à avoir ses coordonnées notablement changées. Son facteur d'agitation thermique est nettement plus élevé que celui des deux autres atomes de terre rare, ce qui n'apparaît pas dans le cas de l'oxysulfure $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Cela vient du fait que cet atome étant tantôt lié à un atome d'oxygène, tantôt lié à un atome de soufre, son image statistique

est rendue plus floue, ce qui se traduit par une augmentation artificielle de son facteur de température isotrope.

Conclusion

Malgré les conditions défavorables que nous avons rencontrées, les résultats obtenus permettent d'affirmer que la solution solide s'effectue bien par substitution de l'oxygène par du soufre, cette substitution ayant lieu sur le site de l'oxygène. Par contre, la cavité existe toujours et reste vide. La composition du cristal étudié, c'est à dire la valeur de x , est établie avec une bonne sécurité: la mesure des paramètres du réseau cristallin et le dosage de l'oxygène concourent à donner à x une valeur voisine de 0,5. La distance statistique anion-lanthane obtenue après localisation du soufre et affinement de la structure concorde très bien avec cette valeur.

Il faut d'autre part signaler que nous n'avons mis en évidence aucun phénomène d'ordre. Aucune réflexion supplémentaire n'a pu être observée. Le remplacement de l'oxygène par le soufre paraît distribué de façon aléatoire. A supposer que cette substitution possède un certain degré d'ordre, la différence des facteurs de diffusion de l'oxygène et du soufre est trop petite en regard des autres pour que nous puissions espérer observer des réflexions dans les conditions expérimentales où nous avons opéré. Enfin, cette étude permet de mieux comprendre toutes les divergences que l'on a pu rencontrer jusqu'à présent au sujet de la véritable formule de cette variété β des sulfures de terres rares, l'atome d'oxygène pouvant être partiellement remplacé par un atome de soufre et la proportion d'oxygène dépendant essentiellement des conditions de préparation ou de recristallisation.

Références

- BANKS, E., STRIPP, K. F., NEWKIRK, H. W. & WARD, R. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2450-2453.
 BESANÇON, P. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 1130-1132.
 CARRÉ, D., LARUELLE, P. & BESANÇON, P. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 537-539.
 EASTMAN, E. D., BREWER, L., BROMLEY, L. A., GILLES, P. W. & LOFGREN, N. L. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3896-3898.
 FLAHAUT, J. & GUITTARD, M. (1956). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **243**, 1419-1422.
 KLEMM, W., MEISEL, K. & VOGEL, H. U. (1930). *Z. anorg. allgem. Chem.* **190**, 123-144.

* La liste des facteurs de structure observés et calculé est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30062). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.