

*Acta Cryst.* (1966). **21**, 832

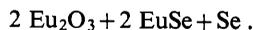
**La série complète des oxysélénures des terres rares et d'yttrium.** Par M. GUITTARD, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie de Paris, France*

(Reçu le 20 juin 1966)

L'existence des oxysélénures des terres rares et d'yttrium, de formule générale  $L_2O_2Se$ , a été montrée pour la première fois par Benacerraf, Guittard, Flahaut & Domange (1959). Puis Eick (1960) donnait une nouvelle description de certains de ces composés.

Nous avons repris cette étude pour deux raisons. La première résulte de l'existence de quelques discordances entre certaines valeurs des paramètres obtenus dans les deux séries de recherches. La seconde provient de ce qu'une partie seulement des combinaisons possibles était décrite: sur les quinze composés susceptibles d'être obtenus (en incluant l'yttrium aux terres rares) il en était seulement retenu dix par Benacerraf *et al.* et huit par Eick. En particulier, les dérivés du terbium, du thullium, et surtout de l'euporium n'étaient pas cités.

Il était spécialement intéressant de rechercher l'existence de l'oxysélénure d'euporium. Il se trouve en effet que l'on ne connaît, parmi les sélénures, aucun dérivé de l'euporium trivalent: seul EuSe a pu être obtenu. La tendance à la formation de l'euporium trivalent est plus marquée chez les sulfures, où l'on connaît  $Eu_3S_4$ , le polysulfure  $Eu_2S_4$ , et l'oxysulfure  $Eu_2O_2S$ . Cette tendance s'accroît encore en passant aux oxydes, puisque l'oxyde courant d'euporium a pour formule  $Eu_2O_3$ . On pouvait donc s'attendre à ce que l'euporium trivalent puisse exister dans l'oxysélénure par suite de l'influence stabilisatrice de l'oxygène. Nous avons préparé  $Eu_2O_2Se$  en chauffant en ampoule de silice scellée un mélange d'oxyde, de monosélénure et de sélénium, dans les proportions



On opère vers  $800^\circ C$  pendant sept jours. Une première tentative de préparation (Benacerraf, *et al.*, 1959) avait été infructueuse, la température choisie étant manifestement trop basse ( $550^\circ C$ ).

Tous les autres oxysélénures ont été préparés à l'aide de deux méthodes générales: d'une part l'action ménagée de l'hydrogène sélénié sur les oxydes, à température convenable, et d'autre part la combinaison directe de l'oxyde  $L_2O_3$  et du sélénures  $L_2Se_3$  à haute température. La première ne s'applique qu'aux éléments de la fin de la série, soit approximativement à partir du gadolinium. Elle repose sur le fait que dans l'action de l'hydrogène sélénié sec sur les oxydes, la température de formation des oxysélénures ( $1000^\circ C$  environ) est notablement inférieure à la température de formation des sélénures  $L_2Se_3$  ( $1300^\circ C$  environ). Pour les éléments du début de la série, les sélénures se forment toujours en même temps que les oxysélénures, et cette méthode ne peut donc être employée.

Dans la seconde méthode, utilisée du lanthane au terbium, un mélange d'oxyde et de sélénure, pris en proportions voulues et comprimé en une pastille, est chauffé à  $1300^\circ C$  pendant trois heures dans une nacelle de borure de titane sous vide (les sélénures ne se dissocient pas dans ces conditions).

L'oxysélénure de scandium a également été préparé, mais son diagramme est d'un type différent, et nous ne l'étudions pas ici.

Les diagrammes de rayons X de tous ces composés ont le même type, analogue à ceux des oxysulfures. Rappelons que la structure de  $Ce_2O_2S$  a été décrite par Zachariasen (1949). Elle est hexagonale, de groupe  $C\bar{3}m$ , ( $O_{3d}$ ) et se rattache directement à celle des oxydes tels que  $La_2O_3$ , par remplacement de l'un des atomes d'oxygène par un atome de soufre ou de sélénium. La maille contient une molécule.

Les paramètres (Tableau 1) ont été calculés par la méthode des moindres carrés, sur les raies 311, 312, 223, 117 et 216, facilement lisibles, et toujours distinctes des autres raies.

Tableau 1. Paramètres et masses spécifiques des oxysélénures

	$a$ ( $\pm 0,003$ )	$c$ ( $\pm 0,005$ )	$c/a$ ( $\pm 0,002$ )	$d$
$La_2O_2Se$	4,089 Å	7,146 Å	1,748 Å	6,24 g.cm <sup>-3</sup>
$Ce_2O_2Se$	4,043	7,078	1,751	6,48
$Pr_2O_2Se$	4,008	7,030	1,754	6,67
$Nd_2O_2Se$	3,978	6,991	1,757	6,92
$Sm_2O_2Se$	3,928	6,919	1,761	7,39
$Eu_2O_2Se$	3,906	6,890	1,764	7,57
$Gd_2O_2Se$	3,887	6,866	1,766	7,86
$Tb_2O_2Se$	3,863	6,834	1,769	8,06
$Dy_2O_2Se$	3,842	6,804	1,771	8,32
$Ho_2O_2Se$	3,820	6,778	1,774	8,55
$Er_2O_2Se$	3,800	6,752	1,776	8,76
$Tm_2O_2Se$	3,781	6,727	1,779	8,95
$Yb_2O_2Se$	3,765	6,711	1,782	9,21
$Lu_2O_2Se$	3,751	6,692	1,784	9,38
$Y_2O_2Se$	3,824	6,789	1,775	5,58

La courbe de variation du paramètre  $a$  en fonction du rayon ionique des terres rares est exactement rectiligne. Au contraire, les courbes des variations du paramètre  $c$  et du rapport  $c/a$  sont légèrement incurvées.

Les couleurs de ces composés sont les suivantes:

La: blanc	Eu: jaune orangé	Er: gris rosé
Ce: marron	Gd: beige	Tm: gris rosé
Pr: beige clair	Tb: beige rosé	Yb: jaune verdâtre
Nd: gris bleu	Dy: beige	Lu: blanc
Sm: gris beige	Ho: gris	Y: beige

Les propriétés chimiques de ces composés ont été précédemment décrites (Benacerraf *et al.*, 1959).

#### Références

- BENACERRAF, A., GUITTARD, M., DOMANGE, L. & FLAHAUT, J. (1959). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1920.  
 EICK, H. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 161.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 57, 60.