

Teneur en Oxygène et Formule Exacte d'Une Famille de Composés Habituellement Appelés "Variété β " ou "Phase Complexe" des Sulfures de Terres Rares

PIERRE BESANÇON

Laboratoire de Chimie Minérale, Equipe Associée au C.N.R.S. n° 26, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Université de Paris

Received July 10, 1972

The β variety of rare earth sulfides shows solid solution, the formula of which is $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ ($L = La \dots Sm, 0 < x < 1$). The unit cell is tetragonal ($I4_1/acd$) and contains 8 formulas. Oxygen and sulphur substitute for one another on the same site. The $L_{10}S_{14}O$ oxysulfides exist with all rare earths from La to Sm. They are the most stable compounds of this family at high temperature. $L_{10}Se_{14}O$ oxyselenides of La, Ce, Pr, and the solid solution $La_{10}Se_{14}O_xSe_{1-x}$, also exist. The extent of the homogeneity range decreases from La to Sm. From determination of oxygen by activation analysis, true La_2S_3 sulfide of β form seems to exist only with lanthanum. Lanthanum sulfide La_2S_3 shows three polymorphic forms: α (orthorhombic), β (tetragonal), γ (cubic). The other rare earth (Ce to Tb) sulfides show only two: α and γ .

Les sulfures des terres rares légères comprises entre le lanthane et le gadolinium (europium excepté) présentent autour de la composition L_2S_3 trois formes cristallines usuellement appelées α , β , et γ .

La forme γ a été décrite en 1949 par Zachariasen (1). Elle est cubique (8 Å), de type Th_3P_4 , et présente un domaine d'homogénéité entre les compositions L_3S_4 et $L_{2,66}S_4$ (i.e., L_2S_3). A la composition L_3S_4 , tous les sites atomiques sont occupés, mais le déséquilibre des charges entre anions et cations provoque l'apparition d'une conductivité électrique de type métallique. A la composition $L_{2,66}S_4$, des lacunes sont en désordre sur les sites des cations, tandis que les composés sont isolants.

La forme α a été décrite par Prewitt et Sleight (2) en 1968. Elle est orthorhombique ($4 \times 7.5 \times 16$ Å), et il s'est avéré par la suite que c'est la seule variété des sulfures des terres rares légères qui soit toujours exactement stoechiométrique L_2S_3 . Le groupe spatial est $Pnma$, et la maille unité contient 4 masses formulaires.

La forme β n'était connue que par ses clichés de Debye et Scherrer, complexes, qui n'avaient pas permis d'en déterminer le réseau cristallin. De plus, un certain nombre d'opinions divergentes s'opposaient quant à sa formule. D'après

Eastman et coll. (3), Banks et coll. (4), cette phase devait être un oxysulfure. Selon Flahaut et coll. (5) Fitzpatrick et Munir (6), les trois formes α , β , et γ étaient trois variétés polymorphiques des sulfures L_2S_3 . Enfin, Marcon (7), qui a observé ces phases avec le sulfure de plutonium, estimait que la forme β était en général un sous-sulfure comme la forme γ .

Il était généralement admis que la forme α était stable à basse température, la forme β à température intermédiaire, et la forme γ à haute température. Cependant, les domaines de stabilité étaient mal précisés et la réversibilité des transformations réciproques incertaine. La stabilité de la forme α semblait s'accroître du lanthane au gadolinium, et celle de la forme β décroître du lanthane au samarium (le sulfure de gadolinium ne présente pas de forme β).

Nous nous proposons dans cet exposé d'établir la formule exacte de la forme β et de préciser les relations entre les trois formes α , β , et γ .

1. Oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ β et Oxysélénures $L_{10}Se_{14}O$ β

Nous avons pu préparer des monocristaux de cette variété par recuit des poudres dans un bain d'halogénure de potassium fondu.

TABLE I

Composi- tion	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Forme cristalline	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}
Pr S _{1.30}	15.10	20.02	$\beta + \gamma$		
Pr S _{1.35}	15.10	20.02	$\beta + \gamma$		
Pr S _{1.40}	15.10	20.02	β	5.47	5.41
Pr S _{1.425}	15.17	20.11	β	5.41	5.36
Pr S _{1.45}	15.20	20.13	β	5.28	5.35
Pr S _{1.475}	15.21	20.17	$\beta + \text{trace } \alpha$		
Pr S _{1.50}	15.21	20.17	$\beta + \alpha$		
Pr S _{1.55}	—	—	α		

Ils ont révélé une grande maille quadratique dont les paramètres varient selon la terre rare autour des valeurs $a = 15 \text{ \AA}$ et $c = 20 \text{ \AA}$. Le groupe spatial, $I(4_1/a)cd$, a pu être déterminé sans ambiguïté par les extinctions systématiques.

Il s'est alors avéré qu'il était impossible de placer dans la maille unité un nombre entier de masses formulaires qui satisfasse à la fois à la densité observée et aux conditions de symétrie du groupe spatial. Partant de l'hypothèse d'un sulfure, la formule cristallographique qui s'accordait le mieux avec ces deux contraintes était $(L_5S_7)_{16}$. Nous avons alors avancé l'hypothèse d'une solution solide entre les compositions L_5S_7 et L_2S_3 analogue à celle qu'on observe à propos de la variété γ : à la composition L_5S_7 tous les sites seraient occupés, et à la composition L_2S_3 on verrait des lacunes désordonnées sur les sites des cations.

Effectivement, nous avons mis en évidence un domaine d'homogénéité en préparant par union des éléments en ampoule de silice scellée sous vide deux séries de préparations de sulfure de cérium et de praséodyme dont les compositions s'espacèrent régulièrement entre $LS_{1.33}$ et $LS_{1.5}$. Ce domaine se manifeste par une augmentation continue des paramètres de la composition $LS_{1.4}$, (*c'est-à-dire* L_5S_7) à $LS_{1.475}$. Dans cet intervalle on observe la forme β à l'état pur. Hors de cet intervalle, les paramètres demeurent constants, cependant que la forme β est mélangée avec la forme γ pour les compositions pauvres en soufre, et avec la forme α pour les compositions riches en soufre. Voici par exemple les résultats observés avec le praséodyme (cf. Table 1).

Cependant l'analogie entre les deux formes était trompeuse comme le montrait leur comportement électrique différent. Si la formule du

type β avait été exactement L_5S_7 , il aurait dû présenter, comme la forme γ , une conductivité électrique de type métallique. Or, tous les représentants de la solution solide β sont isolants.

La formule du type β n'a pu être exactement précisée que grâce à la détermination de la structure cristalline (β), effectuée sur un cristal de sulfure de praséodyme dont la formule présumée était Pr_5S_7 . Sur 570 réflexions non nulles enregistrées au moyen d'une chambre de Weissenberg, le facteur d'incertitude a atteint $R = 0.056$. La fonction de Patterson a permis de repérer un pic de rotation, et les atomes lourds ont pu être localisés par le calcul d'une fonction minimum au sens de Buerger. Les atomes de soufre sont alors apparus sur les cartes des différences. Ainsi ont été mis en évidence deux atomes de praséodyme et un de soufre en position générale 32 g, un atome de praséodyme et un de soufre en position spéciale 16 f, ce qui correspond à un motif L_5S_7 répété 16 fois dans la maille unité: l'hypothèse sur la formule paraissait confirmée.

Mais, de plus, à la fin de l'affinement est apparu un atome d'oxygène en position spéciale 8e en $(1/2, 1/4, 1/8)$. Cet atome d'oxygène est caractérisé par sa densité électronique égale à la moitié de celle d'un atome de soufre, et, par sa distance avec les atomes de terres rares voisins, 2.40 Å, en très bon accord avec une liaison Pr-O (2.39 Å), mais beaucoup plus courte qu'une liaison Pr-S (2.95 Å). Il est entouré d'un tétraèdre de cations entièrement construit par les positions équivalentes d'un même atome de praséodyme. (cf. Fig. 1).

La formule de ce cristal était donc $(Pr_{10}S_{14}O)_8$. Sa teneur en oxygène est de l'ordre de grandeur d'une impureté: 0.8% en poids, ce qui explique qu'il n'ait pu être mis en évidence par un dosage pondéral. On peut aussi expliquer la synthèse facile de cet oxysulfure par union des éléments dans les proportions L_5S_7 en ampoule de silice scellée sous vide par l'oxydation superficielle du métal utilisé comme matière première, ou par l'attaque de la silice par le métal libre.

Nous avons confirmé la formule $L_{10}S_{14}O$ en synthétisant tous les oxysulfures du lanthane au samarium par union du sulfure L_2S_3 γ et de l'oxyde en proportions stoechiométriques. Les mélanges sont comprimés en pastilles frittées et chauffés en nacelle de carbone placée dans un four sous vide à la température de 800°C. Par cette méthode, nous sommes également parvenus à synthétiser les oxyséléniures β

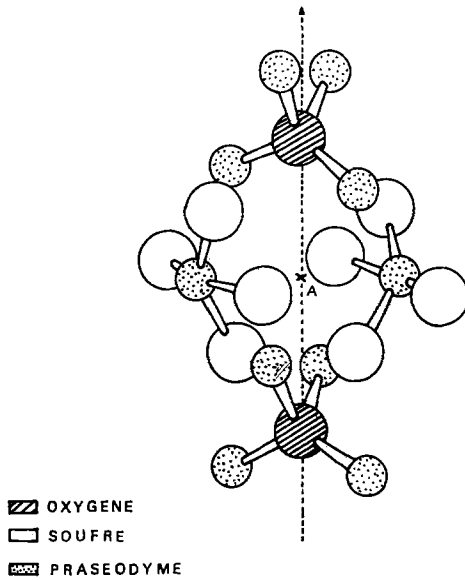


FIG. 1. Environnement de l'oxygène.

$L_{10}Se_{14}O$ de lanthane, de cérium et de praséodyme qui n'avaient pas encore été observés.

2. La Solution Solide $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$

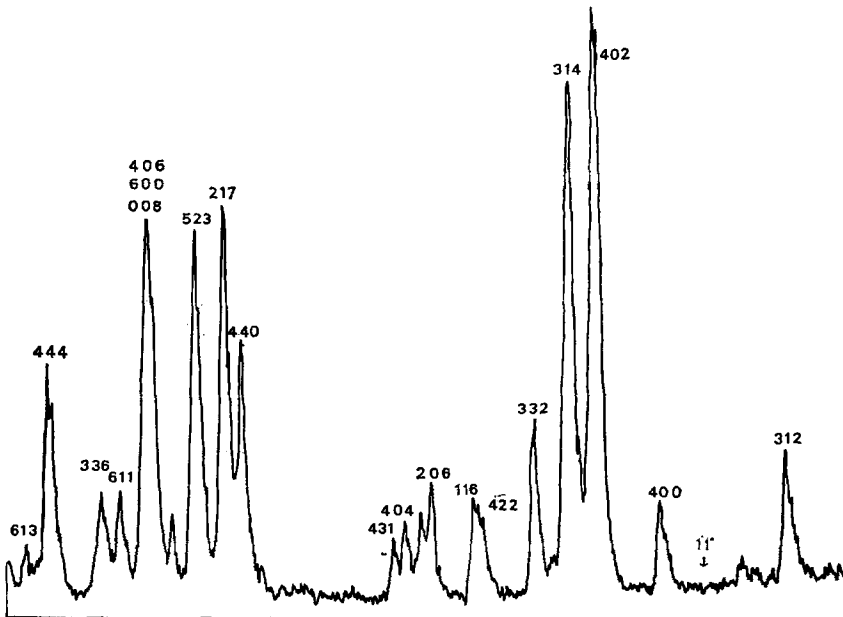
Quelle était dans ces conditions la formule de la solution solide que nous avons remarquée auparavant ?

D'après les clichés de poudre, la formule $L_{10}S_{14}O$ correspond à l'extrémité de la solution solide pour laquelle les paramètres sont minimaux. Ceux-ci augmentent lorsque la composition s'enrichit en soufre.

Or, la structure des oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ présente une particularité (cf. Fig. 1): sur un axe de symétrie 4_1 alternent l'oxygène et une cavité vide, sur un site de multiplicité 8 également, presque assez grande pour recevoir un atome de soufre. On pouvait, par conséquent, envisager deux hypothèses principales:

(a) Ou bien la formule de ce domaine d'homogénéité est $L_{10}S_{14}OS_x$ ($0 \leq x \leq 1$), les cavités étant remplies progressivement par du soufre. Il s'agirait donc d'un polysulfure. Cette supposition est cependant contredite par le fait qu'on n'observe aucun précipité de soufre par attaque acide, ni aucune variation de paramètre par chauffage d'oxysulfure $L_{10}S_{14}O$ en présence de soufre.

(b) Ou bien le soufre vient remplacer l'oxygène dans la formule $L_{10}S_{14}O$, qui s'écrirait donc $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Effectivement nous avons pu synthétiser les représentants de ces domaines d'homogénéité en mettant en présence le sulfure γ avec moins d'oxyde qu'il n'en est requis par la formule $L_{10}S_{14}O$. Les réactions ont lieu à poids constant. Des précautions particulières ont été prises pour éviter la contamination des préparations par l'oxygène:

FIG. 2. $La_{10}S_{14}O$. Diffractogramme. Anticathode de Cuivre.

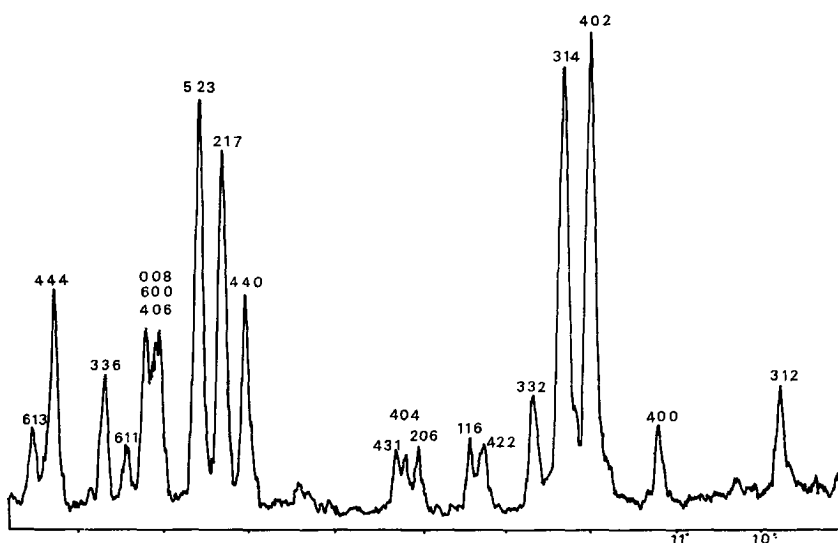


FIG. 3. $\text{La}_2\text{S}_3 \beta$. Diffractogramme. Anticathode de Cuivre.

le sulfure γ a été lavé au tétrachlorure de carbone et dégazé sous vide, les oxydes décarbonatés par calcination, la nacelle de carbone dégazée à chaud au préalable, les chauffés ont été effectuées dans un four qui conserve un vide de 10^{-4} Torr à haute température.

Ces solutions solides existent pour toutes les terres rares, du lanthane au samarium, mais parmi les composés sélénés, nous n'avons pu obtenir que la solution solide $\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}_x\text{Se}_{1-x}$.

Leur étendue diminue du lanthane au samarium et des sulfures aux sélénures.

Du fait de l'existence d'une cavité, on pouvait encore imaginer deux mécanismes possibles de substitution de l'oxygène par le soufre :

(a) D'une part, le soufre peut remplacer l'oxygène sur son site même, entraînant une dilatation du tétraèdre de coordination et, par suite, une augmentation des paramètres cristallins.

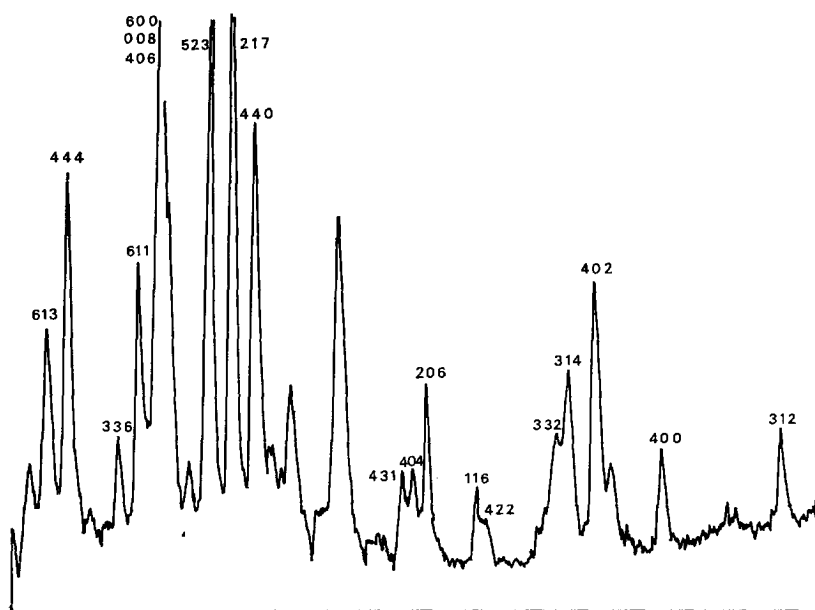


FIG. 4. $\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$. Diffractogramme. Anticathode de Cuivre.

(b) D'autre part, le soufre peut remplir la cavité en même temps qu'une lacune apparaît sur le site de l'oxygène. Comme les cations du tétraèdre de coordinence ne peuvent se faire face à aussi courte distance, il faut, dans ce cas, supposer que deux paires de cations s'éloignent l'une de l'autre le long de l'axe 4_1 pour venir former un nouveau tétraèdre autour du soufre présent dans la cavité.

Nous avons pu déterminer le mécanisme exact de cette solution solide en examinant la structure cristalline d'un monocristal de sulfure de lanthane dont les paramètres indiquaient une teneur en oxygène correspondant environ à $x = 0.7$. Remarquons qu'il est difficile d'obtenir des monocristaux de la phase β pauvres en oxygène, sans doute par défaut d'empilement de mailles de taille légèrement différentes; d'autre part, les fondants utilisés introduisent le plus souvent de petites quantités d'oxygène parasite dans les préparations, aussitôt captées par la phase β . Le monocristal que nous avons réussi à isoler était de dimensions importantes (110μ) et assez fortement absorbant. Aussi le facteur de structure ne s'est pas abaissé à une valeur

inférieure à $R = 0.13$, sur 568 réflexions non nulles enregistrées au moyen d'une chambre de Weissenberg. Néanmoins nous avons pu discerner sans ambiguïté l'emplacement de l'atome de soufre. Il est apparu:

(a) que la cavité reste vide: un atome de soufre introduit dans les hypothèses atomiques sur ce site y prend un facteur d'agitation thermique dépourvu de signification physique.

(b) que le pic que l'on observe sur le site de l'oxygène au moyen d'une carte des différences correspond à un atome de soufre. En effet, un atome d'oxygène placé sur son site accuse un facteur d'agitation thermique nettement négatif (-2.8) alors qu'un atome de soufre y prend un facteur voisin de ceux des autres atomes présents dans la structure.

(c) que le tétraèdre de coordinence s'est dilaté; la longueur des liaisons est passée de 2.40 à 2.65 Å. En admettant une variation linéaire de cette distance avec la teneur en soufre, les proportions d'oxygène et de soufre sur ce site sont respectivement de 55 et 45 %.

L'examen de cette structure confirme donc la formule $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ et indique que la sub-

TABLE II

PARAMÈTRES STRUCTURAUX DE $Pt_{10}S_{14}O \beta$						
Atome	Position	x	y	z	β	
Pr ₁	32 g	0.1281	0.0275	0.0465		
Pr ₂	32 g	0.3680	0.2577	0.0578		
Pr ₃	16 f	0.1344	0.3844	0.1250		
S ₁	32 g	0.0239	0.3812	0.0020	0.58	
S ₂	32 g	0.3425	0.0714	0.0931	0.51	
S ₃	32 g	0.0384	0.0705	0.1722	0.44	
S ₄	16 e	0.3530	0.0000	0.2500	0.36	
O	8 a	0.5000	0.2500	0.1250	0.56	

PARAMÈTRES STRUCTURAUX DE $La_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ ($x \neq 0.55$)						
Atome	Position	x	y	z	β	Déplacement (Å)
La ₁	32 g	0.1255	0.0297	0.0460	0.41	0.05
La ₂	32 g	0.3576	0.2617	0.0539	0.81	0.21
La ₃	16 f	0.1376	0.3876	0.1250	0.45	0.05
S ₁	32 g	0.0268	0.3825	0.0055	0.94	0.07
S ₂	32 g	0.3406	0.0775	0.0924	0.64	0.07
S ₃	32 g	0.0389	0.0721	0.1712	0.29	0.03
S ₄	16 e	0.3467	0.0000	0.2500	0.80	0.10
O _x S _{1-x}	8 a	0.5000	0.2500	0.1250	0.23	0.00

TABLE III

Paramètres cristallins des oxysulfures β de terres rares			
	a	c	c/a
$\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.36	20.41	1.329
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.19	20.15	1.326
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.10	20.02	1.325
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.00	19.89	1.325
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	14.93	19.78	1.326
Paramètres cristallins des oxyséléniures β de terres rares			
	a	c	c/a
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	15.88	20.97	1.321
$\text{Ce}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	15.72	20.79	1.322
$\text{Pr}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	15.00	19.89	1.325
Paramètres cristallins des limites inférieures des solutions solides			
	a	c	c/a
Composés soufrés			
La_2S_3	15.62	20.622	1.321
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0.3}\text{S}_{0.7}$	15.34	20.33	1.3252
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0.3}\text{S}_{0.7}$	15.25	20.22	1.3259
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0.6}\text{S}_{0.4}$	15.04	19.94	1.3258
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0.2}\text{S}_{0.8}$	14.96	19.82	1.3248
Composés séléniés			
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	15.91	21.01	1.3205

stitution de l'oxygène par le soufre a lieu sur le site même de l'oxygène. Nous n'avons pas rencontré de composé isostructural où la cavité soit remplie.

Étendue des Solutions Solides—Le Sulfure $\text{La}_2\text{S}_3\beta$

Puisque l'oxygène peut être remplacé par du soufre, peut-être peut-il l'être totalement: auquel cas il existerait sous la forme β de véritables sulfures L_2S_3 . Pour résoudre ce problème, nous avons dosé par radioactivation l'oxygène résiduel des composés les moins oxygénés des solutions solides $\text{L}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ β des différentes terres rares.

Le principe de la méthode est le suivant: l'oxygène, irradié par un flux de neutrons de 14 MeV est transmué en azote radioactif ^{16}N qui retourne spontanément à l'état d'oxygène avec émission de radioactivité β et γ . Après arrêt de l'irradiation, on établit la courbe de décroissance de l'activité γ et on la compare à celle d'un étalon de teneur en oxygène connue. Le spectre

γ émis est quasi monochromatique, de haute énergie (6 MeV) et de courte période (7.3 s) en sorte qu'il n'y a presque pas d'interférence à redouter de la part des autres éléments présents dans l'échantillon. Nous avons été cependant gênés par celle du praséodyme. Il faut prendre soin de standardiser la géométrie de l'irradiation et du comptage de l'activité γ , qui sont les principales causes d'erreurs.

Les échantillons étaient constitués de pastilles comprimées, dégazées et enfermées sous atmosphère d'azote dans des containers étanches. Pour obtenir des sulfures β aussi pauvres en oxygène que possible, la meilleure méthode consiste à sulfurer les oxydes sous un courant d'hydrogène sulfuré à la température maximale compatible avec la stabilité d'une phase β pauvre en oxygène, c'est-à-dire: 1250–1300°C pour le lanthane, 1100–1150°C pour le cérium, 1050°C pour le praséodyme, 1000°C pour le néodyme et 900°C pour le samarium. L'hydrogène sulfuré est desséché par passage préalable sur du sulfure d'aluminium porté à 500°C.

Comme la teneur en oxygène résiduel devait être très faible, nous devons évaluer aussi l'oxygène inévitablement présent à l'état d'impureté dans tous les échantillons. La valeur moyenne observée dans des échantillons témoins de sulfure γ , qui ne contient pas d'oxygène structural, en fournit une première indication. Par ailleurs, nous avons lieu de craindre particulièrement l'oxygène adsorbé à la surface des grains des poudres qui ont servi à préparer les échantillons. En comparant des poudres de granulométries différentes, nous n'avons observé que des variations négligeables eu égard à la précision de la méthode. Voici par exemple les valeurs observées lors d'un essai préalable destiné à tester la méthode (en parties par million).

Nous avons réussi à préparer un échantillon de sulfure de lanthane, de forme β , dont la teneur en oxygène, 600 ppM était nettement inférieure à

TABLE IV
SULFURE DE LANTHANE

	Finesse 1 71–140 μ		Finesse 2 140–210 μ		Moyenne
Forme γ	2140	1760	1530	1490	1725
Forme β	5100	5700	5370	6840	5250
Moyenne	3650		3800		
	(La ₁₀ S ₁₄ O contient 8000 ppM)				

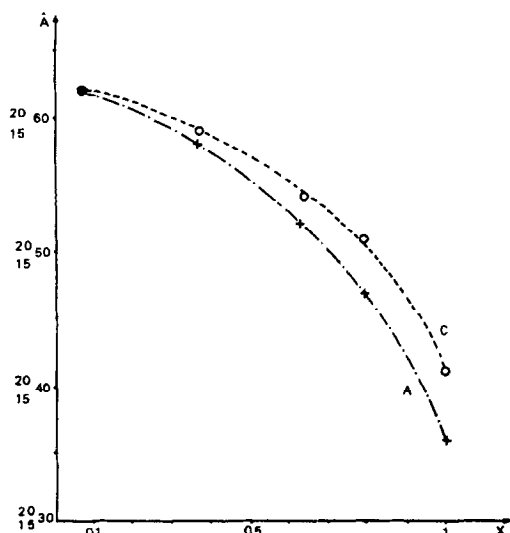


FIG. 5. Solution solide $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$. Paramètres a c et en fonction de x.

celle qu'on observe couramment dans un sulfure γ . Bien qu'il soit impossible de prouver l'existence sous la forme β d'un sulfure totalement exempt d'oxygène ($x = 0$), nous pensons que ce résultat (qui correspond à la valeur $x = 0.07$) rend l'existence d'un véritable sulfure de lanthane La_2S_3 β hautement vraisemblable.

Nous avons, par ailleurs, pu construire une courbe des paramètres cristallins en fonction de la teneur en oxygène de la solution solide $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ (cf. Fig. 5).

Pour les autres terres rares, par contre, la solution solide ne s'étend pas jusqu'au sulfure. Son étendue diminue du lanthane au samarium. Les valeurs observées sont reportées dans le Tableau V.

Ces résultats ont été confirmés par l'étude de la réaction:

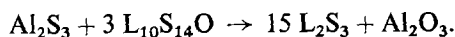


TABLE V

DOSAGE DE L'OXYGÈNE PAR RADIOACTIVATION^a

	ppM	x	a	c	c/a
Solution solide					
$\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$					
	600	0.07	15.62	20.62	1.321
	3070	0.36	15.58	20.59	1.322
	5350	0.63	15.52	20.54	1.324
	6700	0.79	15.47	20.51	1.326
	8760	1.03	15.36	20.41	1.329
Solution solide					
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}_x\text{Se}_{1-x}$					
Limite inférieure	4900	0.5	15.91	21.01	1.321
Solution solide					
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$					
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	9350	1.1	15.19	20.15	1.326
Limite inférieure:					
1. oxyde + H_2S	3300	0.39	15.34	20.33	1.325
2. $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + \text{Al}_2\text{S}_3$		0.2	15.36	20.35	1.325
Autres solutions solides					
Limites inférieures:					
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$		0.3	15.25	20.22	1.326
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$	5500	0.65	15.04	19.94	1.326
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$		0.8	14.96	19.82	1.325

^a Chaque détermination de la teneur en oxygène est la moyenne de deux mesures successives sur le même échantillon. Les valeurs en italiques résultent d'une évaluation indirecte à partir des courbes des paramètres en fonction de x construites pour le lanthane.

Cette réaction paraît totale entre 1000 et 1300°C. Mais tandis que, pour le lanthane, elle conduit à la forme β du sulfure La_2S_3 , elle conduit à la forme γ des sulfures L_2S_3 de Pr, Nd et Sm: il semble donc bien que le sulfure L_2S_3 β de ces dernières terres rares n'existe pas. Dans une zone étroite de température, entre 1000 et 1150°C environ, on peut obtenir une forme β du sulfure de cérium très pauvre en oxygène au vu des paramètres cristallins; mais ce résultat n'a pas pu être confirmé par le dosage de l'oxygène. L'existence d'un sulfure de cérium Ce_2S_3 β reste donc en suspens.

Stabilité Thermique des Phases α , β et γ

Les oxysulfures $\text{L}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ et les oxyséléniures $\text{L}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$ se décomposent avant de fondre en perdant leur oxygène et se transforment en sous sulfures ou sous séléniures de type γ . Les oxysulfures sont plus stables que les oxyséléniures. Voici les températures de décomposition de ces formes oxydées sous une pression de 10^{-4} Torr. (cf. Table VI).

Ces températures diminuent beaucoup avec la teneur en oxygène. Voici les températures de décomposition des extrémités pauvres en oxygène des solutions solides. (cf. Table VII).

La stabilité thermique diminue donc du lanthane au samarium.

A la composition L_2S_3 , les trois formes α , β et γ sont trois variétés polymorphiques du sulfure de lanthane; pour les autres terres rares,

TABLE VI

$\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1600–1700°C
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1500–1600°C
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1500°C
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1400°C
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1000°C
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	1000°C
$\text{Ce}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	900°C
$\text{Pr}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	800°C

TABLE VII

La_2S_3	1300°C
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,3}\text{S}_{0,7}$	1150°C
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,3}\text{S}_{0,7}$	1050°C
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,6}\text{S}_{0,4}$	1000°C
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,8}\text{S}_{0,2}$	900°C
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$	800°C

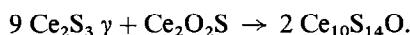
TABLE VIII

La_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	900°C
	$\beta \rightleftharpoons \gamma$	1300°C
Ce_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1150°C
Pr_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1030°C
Nd_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1180°C
Sm_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1110°C
Gd_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1060°C

sauf peut-être le cérium, seules les variétés α et γ présentent cette relation. Nous avons vérifié la réversibilité de leurs transformations réciproques. La forme α est stabilisée par une suppression de vapeur de soufre. Les transformations sont trop lentes pour être appréciées par analyse thermique différentielle et ont été déterminées par recuit. Dans les conditions de pression d'un tube de silice scellé sous vide, nous avons observé les points de transition suivants. (cf. Table VIII).

Quelques Remarques sur les Études Précédentes Concernant la Forme β

(a) D'après Eastman et coll. (3) on peut obtenir la forme β par réaction d'environ 10% d'oxysulfure de cérium $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ sur le sulfure Ce_2S_3 γ . La proportion indiquée correspond bien à la stoechiométrie de la réaction:



Toutefois nous n'avons pas observé cette réaction jusqu'à la température de 1300°C. Eastman et coll. ont dû opérer à une température comprise entre 1300° et 1600°C.

(b) D'après Banks et coll. (4), on peut réduire la forme β du sulfure de cérium par le sulfure de strontium SrS en faible proportion: 0.5%.

La réaction $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O} \beta + \text{SrS} \rightarrow \text{SrO} + 5 \text{Ce}_2\text{S}_3 \gamma$ a lieu certainement à température convenable (nous en avons observé une analogue en remplaçant SrS par Al_2S_3) mais elle exige une proportion molaire de 17% de SrS . Si la proportion 0.5% avancée par Banks est exacte, il y a là un nouvel indice de l'existence d'un sulfure de cérium $\text{Ce}_2\text{S}_3 \beta$.

(c) Dans ces conditions, on comprend que Flahaut, Patrie et Guittard (5) d'une part, Fitzpatrick et Munir (6) de l'autre, aient observé facilement des transformations apparemment réversibles $\text{Ce}_2\text{S}_3 \beta \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{S}_3 \gamma$ car ils ont opéré avec les composés du cérium, et la solution solide

$Ce_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ est une des plus étendues. Ces transformations ne s'observent pas avec les terres rares suivantes. Par contre, elles sont réellement réversibles dans le cas du lanthane.

Fitzpatrick et Munir ont remarqué la transformation $Ce_3S_4 \gamma \rightarrow \beta$ par recuit prolongé. Il s'agit manifestement d'une oxydation du sous sulfure de cérium par les impuretés présentes ou par les parois et non d'une transition de phase.

Conclusions

On rencontre sous la forme β , quadratique :

(a) des oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ du lanthane au samarium ; ce sont les composés les plus stables à température élevée.

(b) des oxyséléniures $L_{10}Se_{14}O$ de lanthane, cérium et praséodyme.

(c) des solutions solides $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ ($L = La, Sm$), ainsi que la solution solide $La_{10}Se_{14}O_xSe_{1-x}$. Leur étendue et leur stabilité thermique décroissent du lanthane au samarium.

(d) un sulfure de lanthane La_2S_3 . Les trois formes α , β , et γ sont trois variétés polymorphiques du sulfure de lanthane. Les autres sulfures

L_2S_3 des terres rares (Ce à Tb) n'en présentent que deux : α et γ .

Au point de vue structural, se présentent deux particularités : la substitution, sur un même site de coordinence 4, d'atomes d'oxygène, de soufre ou de sélénium, et une cavité qui demeure toujours vide.

Bibliographie

1. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **I**, 265, (1948); et **II**, 57, (1949); et **II**, 60, (1949); et **III**, 291, (1949).
2. C. T. PREWITT ET A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **716**, 1090, (1968).
3. E. D. EASTMAN, L. BREWER, L. A. BROMLEY, P. W. GILLES, ET N. L. LOGFREN, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2248, (1950).
4. E. BANKS, K. F. STRIPP, H. W. NEWKIRK ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2450, (1952).
5. J. FLAHAUT, L. DOMANGE, A. M. BOSTSARRON, M. PATRIE ET M. GUITTARD, *Advan. Chem. Ser.* **39**, 179, (1963).
6. R. L. FITZPATRICK ET Z. A. MUNIR, *Mat. Res. Bull.* **2**, 939, (1967).
7. J. P. MARCON, Thèse d'Ingénieur Docteur, Paris (1968).
8. D. CARRE, Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris (1970).