

## Les combinaisons $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ formées par les lanthanides légers ( $R = Ce$ à $Tb$ ) avec $n = 2$ et $3$ et dans le cas du lanthane avec $n = 2$ à $6$

VO VAN TIEN, M. GUITTARD, J. DUGUÉ, ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale, Unité Associée au CNRS UA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

Received December 29, 1986; in revised form March 30, 1987

Two series of compounds are described with the light lanthanides (from La to Tb) with  $n = 2$  and  $3$ . They are obtained by direct union at  $1400^\circ\text{C}$  of  $R_2O_2S$  and UOS. The  $n = 2$  series, of  $U_2R_2O_4S_3$  composition, is isostructural with  $Ce_4O_4S_3$  (or  $Ce_2^{IV}Ce_2^{III}O_4S_3$ ). The  $n = 3$  series, of  $U_2R_4O_6S_4$  composition, is isostructural with  $Ce_6O_6S_4$  (or  $Ce_2^{IV}Ce_4^{III}O_6S_4$ ). The orthorhombic structures of these compounds result in periodic sheers in the structural array of hexagonal  $R_2O_2S$ . The crystal parameters of the two series of compounds are determined. In the case of lanthanum, compounds are formed by periodic sheers having longer periods than the preceding ones. All the terms from  $n = 2$  to  $n = 6$  are described and their crystal parameters are determined. © 1988 Academic Press, Inc.

### Introduction

On sait que les oxysulfures des terres rares  $R_2O_2S$  possèdent un réseau hexagonal  $P\bar{3}m1$ , dans lequel tous les atomes sont situés sur les axes ternaires. Les atomes de soufre occupent les sommets de la maille. L'oxygène et la terre rare sont en  $\frac{1}{3}$  et  $\frac{2}{3}$   $z$  et forment un feuillet  $(R_2O_2)_n$  perpendiculairement à l'axe  $c$ , deux feuillets consécutifs étant séparés par un plan de soufre. Dans le motif  $(R_2O_2)$ , chaque atome d'oxygène est à l'intérieur d'un tétraèdre formé par les atomes de terre rare.

Ces oxysulfures sont susceptibles de se combiner à de nombreux autres sulfures ou oxysulfures métalliques, formant des combinaisons quaternaires dont nous avons donné précédemment des descriptions générales (1-3). Dans beaucoup des com-

posés obtenus, les structures cristallines sont faites de feuillets, un feuillet  $(R_2O_2)_n$  alternant avec un feuillet formé par le sulfure du second métal (1, 2). De plus, dans quelques cas, apparaissent des structures à rubans d'oxydes que l'on peut regarder comme résultant de cisaillements périodiques du feuillet  $(R_2O_2)_n$  (3).

Nous présentons ici une extension des travaux précédents au cas où les oxysulfures de terres rares sont combinés, non plus à un sulfure, mais à l'oxysulfure d'un second métal. Nous avons choisi l'oxysulfure d'uranium UOS. Nous verrons que les structures des produits formés font encore intervenir des mécanismes de cisaillement périodique analogues à ceux envisagés précédemment. Mais, à la différence des études précédentes, ces cisaillements périodiques interviennent avec des pé-

riodes différentes, conduisant à une famille de composés, de formule générale  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$  avec  $n$  allant de 2 à 6. Ils sont formés par les lanthanides légers.

Nous avons précédemment décrit une autre famille de composés, résultant de l'action de UOS sur les sulfures de terres rares  $R_2S_3$ , dans des conditions permettant une désulfuration partielle et conduisant à la composition  $(UO)_2RS_3$ . Ces composés sont formés cette fois par les lanthanides lourds. Ils sont très différents de ceux que nous décrivons ici, tant par leurs conditions de formation que par leur structure, constituée de feuillets (UO) alternant avec des feuillets ( $RS_3$ ) (4, 5).

#### Rappel sur les structures de $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$

Les structures observées dans les composés  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$  se rattachent directement à celles des oxysulfures de cérium de composition  $Ce_4O_4S_3$  et  $Ce_6O_6S_4$ , dont les structures ont été décrites par Dugué *et al.* (6–8). Pour  $Ce_4O_4S_3$ , de groupe spatial *Pham*, les paramètres ont pour valeurs:  $a = 6,851$ ,  $b = 14,529$ ,  $c = 3,958$  Å,  $Z = 2$ . Pour  $Ce_6O_6S_4$ , de groupe spatial *Pnam*,  $a = 6,856$ ,  $b = 21,491$ ,  $c = 3,971$  Å,  $Z = 2$ . Les paramètres  $a$  et  $c$  de ces deux réseaux sont sensiblement identiques, et correspondent respectivement aux paramètres  $c_h$  et  $a_h$  de la maille hexagonale de  $Ce_2O_2S$  ( $a_h = 4,051$ ,  $c_h = 6,943$  Å).

La comparaison des structures de  $Ce_2O_2S$ ,  $Ce_4O_4S_3$ , et  $Ce_6O_6S_4$  peut être faite en se reportant aux motifs ( $Ce_2O_2$ ) qui sont présents dans les 3 cas. Dans  $Ce_2O_2S$ , ces motifs sont associés en un feuillet plan ( $Ce_2O_2$ ) <sub>$n$</sub> . Dans  $Ce_4O_4S_3$  et  $Ce_6O_6S_4$  les motifs ( $Ce_2O_2$ ) s'associent par 2 ou 3 en formant des rubans ( $Ce_4O_4$ ) <sub>$n$</sub>  et ( $Ce_6O_6$ ) <sub>$n$</sub> , disposés parallèlement aux axes  $a$  des mailles orthorhombiques de  $Ce_4O_4S_3$  et  $Ce_6O_6S_4$ . Des atomes de soufre séparent ces rubans les uns des autres. Etant en nombre excédentaire par rapport à la formule  $Ce_2O_2S$ ,

leur présence entraîne le passage d'une partie du cérium de l'état trivalent à l'état tétravalent et leurs formules s'écrivent:  $(Ce^{IV})_2(Ce^{III})_2O_4S_3$  et  $(Ce^{IV})_2(Ce^{III})_4O_6S_4$ .

Partant de ces deux structures, on pouvait imaginer l'existence de la famille  $Ce_{2n}O_{2n}S_{n+1}$  (ou  $Ce_2^{IV}Ce_{2n-2}^{III}O_{2n}S_{n+1}$ ) dans laquelle les composés précédents s'inséreraient pour  $n = 2$  et  $n = 3$ . Les travaux réalisés à l'époque dans cette voie sont restés sans résultats.

#### Interprétation des structures de $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$ par un mécanisme de cisaillement périodique

Les structures de ces deux oxysulfures se déduisent de celle de  $Ce_2O_2S$  par un mécanisme de cisaillement périodique dont nous allons préciser les caractéristiques afin de pouvoir l'étendre à la famille  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ , lorsque  $n$  est supérieur à 2. Partons du réseau hexagonal de  $Ce_2O_2S$ , vu en projection dans le plan 110, et représenté figure la sur une hauteur de maille. Pour obtenir  $Ce_4O_4S_3$ , les plans de cisaillement interviennent perpendiculairement au plan 110 de la maille hexagonale de  $Ce_2O_2S$ , au niveau des sommets des mailles, et donc avec une période  $a_h\sqrt{3}$  le long de l'axe  $\langle 110 \rangle$  faisant intervenir 2 motifs ( $Ce_2O_2$ ). Une translation de  $\frac{1}{2}c_h$  le long des axes ternaires se produit au niveau de chaque plan de cisaillement. Il intervient de plus un retournement des motifs ( $Ce_2O_2$ ) tous les 2 cisaillements (Fig. 1b). Enfin, les atomes de soufre se dédoublent au niveau des plans de cisaillement. Il en résulte un petit écartement des blocs ( $Ce_4O_4S_3$ ) ainsi créés, deux blocs contigus étant distants de 0,90 Å (distance séparant deux atomes de soufre situés au niveau d'un plan de cisaillement, vue en projection sur le plan de base). Il se forme ainsi des rubans de formule  $(Ce_4O_4)S_3$  perpendiculaires au plan 110 de la maille hexagonale initiale.

Un mécanisme identique intervient pour le composé  $Ce_6O_6S_4$  (Fig. 2). La seule dif-

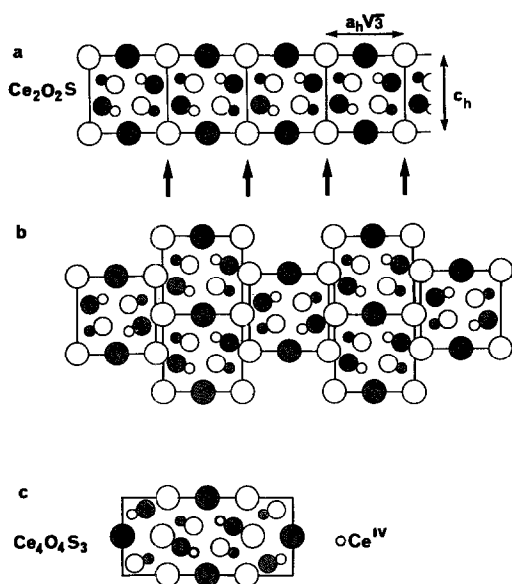


FIG. 1. Formation de la maille type  $Ce_4O_4S_3$  par cisaillement périodique d'un feuillet  $(Ce_2O_2)_n$  de  $Ce_2O_2S$ . (a) Projection du contenu du réseau de  $Ce_2O_2S$  dans le plan 110 d'une série de mailles hexagonales. En blanc, atomes dans le plan 110. En grisé, atomes contenus dans les plans 110 des mailles situées immédiatement en avant et en arrière. (b) Intervention des plans de cisaillement au niveau des sommets des mailles, avec une période  $a_h\sqrt{3}$ . Un retournement des motifs  $(Ce_2O_2)_2$  se produit sous les deux cisaillements. (c) Maille de  $Ce_4O_4S_3$  obtenue.

férence porte sur la période des plans de cisaillement, qui est ici de  $\frac{2}{3}a_h\sqrt{3}$  le long de l'axe  $\langle 110 \rangle$  et fait intervenir 3 motifs  $(Ce_2O_2)$ , de telle façon que des rubans de formule  $(Ce_6O_6)S_4$  soient formés. Deux rubans consécutifs sont distants de  $0,95 \text{ \AA}$  (distance séparant comme précédemment les deux atomes de soufre situés près d'un même plan de cisaillement, en projection dans le plan de base de la maille hexagonale initiale).

Dans les deux structures, deux atomes de cérium tétravalents sont présents dans chaque formule. Ils sont dans le motif situé en bordure des plans de cisaillement. Ainsi, dans le composé  $(Ce_6O_6)S_4$ , le motif  $(Ce_2O_2)$  central ne contient que du cérium trivalent.

Compte tenu de cet arrangement, on peut

envisager l'existence d'autres termes de la série formés de rubans contenant un nombre  $n$  de motifs " $Ce_2O_2$ " plus élevé que dans les deux précédents composés. Les mailles seraient orthorhombiques, de groupe spatial  $Pbam$  pour  $n$  pair et  $Pnam$  pour  $n$  impair, et leurs paramètres seraient  $a \approx c_h$ ,  $b \approx a_h\sqrt{3} \times n + \text{const}$ ,  $c \approx a_h$ , où  $a_h$  et  $c_h$  correspondent aux paramètres de la maille hexagonale de  $Ce_2O_2S$ . Cependant, la présence de cérium tétravalent conduit à une contraction de ces paramètres, et il est préférable d'utiliser, non ceux de  $Ce_2O_2S$ , mais ceux déduits de la maille de  $Ce_4O_4S_3$  à savoir  $c_h = 6,86 \text{ \AA}$ ,  $a_h = 3,96 \text{ \AA}$ , la constante ayant alors une valeur voisine de 0,92.

### Préparation des composés $U_2R_{2-n}O_{2n}S_{n+1}$

Les composés  $U_2R_{2-n}O_{2n}S_{n+1}$  ont été synthétisés par union directe des oxy-

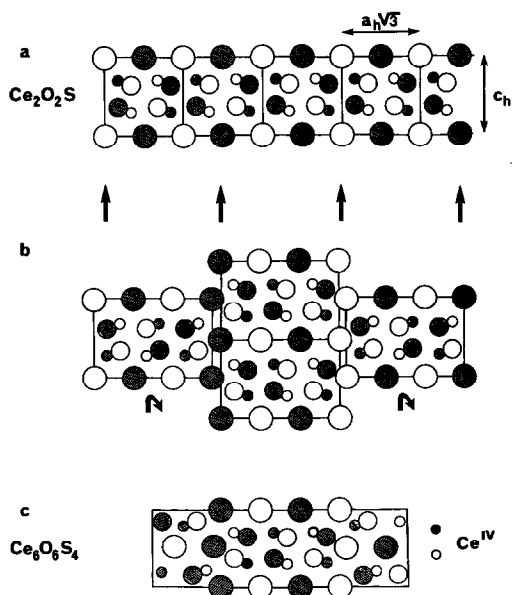


FIG. 2. Formation de la maille type  $Ce_6O_6S_4$  par cisaillement périodique des feuillets  $(Ce_2O_2)_n$  de  $Ce_2O_2S$ . Légende analogue à la Fig. 1, la période de cisaillement étant  $(3\sqrt{3}/2)a_h$ . Les flèches incurvées indiquent le retournement des motifs qui se produit une fois sur deux.

sulfures UOS et  $R_2O_2S$ , à 1400°C, en atmosphère d'argon. L'oxysulfure UOS est obtenu par action d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde  $U_3O_8$  à 1050°C, dans un dispositif à induction, l'oxyde étant contenu dans une nacelle de carbone vitreux. L'emploi d'une nacelle en graphite est à proscrire, car ce matériau réagit partiellement à ces températures avec le sulfure d'hydrogène, donnant du sulfure de carbone et conduisant ainsi à une sulfuration plus profonde de l'oxyde d'uranium, avec formation de faibles quantités de  $US_2$ . Le carbone vitreux, moins réactif, ne donne pas lieu à cette réaction parasite. Les oxysulfures de terres rares (La, Nd, Sm, Gd, Tb) sont obtenus par combinaison des oxydes  $R_2O_3$  et des sulfures  $R_2S_3$ , vers 1300°C en atmosphère d'argon. L'oxysulfure de cérium et celui de praséodyme sont obtenus par action d'un courant de sulfure d'hydrogène sur les oxydes contenus dans des nacelles de carbone vitreux. La température est progressivement augmentée jusqu'à 1050°C, et conservée à cette valeur pendant 10 min.

La préparation intermédiaire des oxysulfures de terres rares n'est toutefois pas nécessaire, et l'on peut effectuer la synthèse des composés  $U_2R_{2-n}O_{2n}S_{n+1}$  à partir du mélange des 3 composés UOS,  $R_2O_3$  et  $R_2S_3$ , par chauffage vers 1400°C en atmosphère d'argon. Ce dernier procédé paraît même préférable dans le cas des éléments les plus lourds des terres rares, du samarium au terbium.

Le premier terme de la série des oxysulfures mixtes  $U_2R_2O_4S_3$  peut également être obtenu par action de 2 molécules d'oxyde  $UO_2$  sur une molécule de sulfure  $R_2S_3$ , à 1400°C sous atmosphère d'argon, ainsi que l'a signalé Marcon (9) pour le dérivé du gadolinium.

*Composés  $U_2R_2O_4S_3$  (soit  $n = 2$ )*  
( $R = La$  à  $Tb$ )

Les paramètres cristallins de ces phases ont été calculés à partir d'un diagramme

synthétique  $U_2Ce_2O_4S_3$  établis en admettant que l'uranium se substitue, dans  $Ce_4O_4S_3$ , au cérium tétravalent. L'accord entre les intensités calculées et observées est excellent et permet l'identification des réflexions. La contraction lanthanidique se manifeste sur les 3 paramètres en avançant dans la famille des terres rares (Tableau I).

*Composés  $U_2R_4O_6S_4$  (soit  $n = 3$ )*  
( $R = La$  à  $Tb$ )

Les paramètres cristallins ont été calculés à partir de ceux du composé  $Ce_6O_6S_4$ , à l'aide d'un diagramme de diffraction synthétique réalisé pour  $U_2Ce_4O_6S_4$ , et construit en admettant que l'uranium prend la place de  $Ce^{IV}$ . L'accord entre intensités calculées et observées est excellent. Dans ce cas également, la contraction lanthanidique se manifeste sur les trois paramètres, qui décroissent régulièrement avec le rayon ionique de la terre rare (Tableau II).

La comparaison des paramètres de ces composés avec ceux des composés homologues  $U_2R_2O_4S_3$ , montre une légère dilatation des paramètres  $a$  et  $c$  en passant de  $n = 2$  à  $n = 3$  pour une même terre rare. Cette dilatation s'atténue en avançant dans la famille des terres rares et paraît s'annuler au niveau du terbium. Cette dilatation correspond à l'introduction d'un motif ( $R_2O_2$ )

TABLEAU I

PARAMÈTRES DES MAILLES  
ORTHORHOMBIQUES DES COMPOSÉS  
 $U_2R_2O_4S_3$ , APPARTENANT À LA  
FAMILLE  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$  AVEC  $n = 2$

$R$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
La	6,93	14,71	4,025
Ce	6,89	14,67	3,99
Pr	6,86	14,64	3,98
Nd	6,84	14,59	3,97
Sm	6,80	14,50	3,96
Gd	6,77	14,42	3,95
Tb	6,75	14,37	3,95

TABLEAU II  
PARAMÈTRES DES MAILLES  
ORTHORHOMBIQUES DES COMPOSÉS  
 $U_2R_nO_6S_4$ , APPARTENANT À LA  
FAMILLE  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$  AVEC  $n = 3$

R	a (Å)	b (Å)	c (Å)
La	6,95	21,71	4,05
Ce	6,91	21,60	4,02
Pr	6,88	21,50	4,00
Nd	6,86	21,45	3,99
Sm	6,82	21,33	3,96
Gd	6,79	21,25	3,95
Tb	6,75	21,10	3,97

à côté des motifs ( $URO_2$ ) propres à  $n = 2$ . Puisque le rayon atomique des terres rares décroît en avançant dans la famille, il arrive au niveau du terbium que la dimension du motif ( $Tb_2O_2$ ) soit peu différente de celle de ( $UTbO_2$ ) et n'introduise que peu de variations dans les paramètres cristallins.

*Composés  $U_2La_{n-2}O_{2n}S_{n+1}$  avec  $n = 2$  à 6*

Ayant constaté que les variations des paramètres entre les termes successifs d'une même famille  $U_2R_{2-n}O_{2n}S_{n+1}$  s'atténuent en avançant dans la famille des terres rares, et finissent par devenir difficilement appréciables au niveau du terbium, il apparaissait que le lanthane devait être l'élément le plus favorable à la démonstration expérimentale de l'existence de valeurs de  $n$  supérieures à 3.

Nous avons effectivement pu montrer l'existence d'une série complète d'oxy-sulfures  $U_2La_{n-2}O_{2n}S_{n+1}$ , de  $n = 2$  à  $n = 6$ . Pour  $n = 7$  apparaissent sur les diffractogrammes les réflexions caractéristiques de  $La_2O_2S$ .

Les diffractogrammes des premiers termes de la série sont reproduits Fig. 3. L'indexation des réflexions a été faite pour  $n = 2$  et  $n = 3$ , comme il vient d'être indiqué. Pour  $n = 4$ , la structure cristalline a été imaginée à partir des deux précédentes, en utilisant le mécanisme de cisaillement

périodique précédemment décrit mais avec cette fois une période de  $2a_h\sqrt{3}$ , de façon à faire intervenir 4 motifs ( $Ce_2O_2$ ), l'uranium occupant la place du  $Ce^{IV}$  dans les deux motifs latéraux. Le diffractogramme synthétique correspondant à cette structure, calculé par ordinateur, est identique en tous points au diagramme expérimental, les seules modifications se manifestant sur les intensités des réflexions d'angles de Bragg supérieurs à  $25^\circ$ , qui sont légèrement modifiées. La comparaison des diffractogrammes des 3 phases correspondant à  $n = 2, 3$  et 4 montre une loi simple d'évolution des indices qui est mise en évidence dans la Fig. 3 et que nous avons extrapolée aux termes suivants. Les paramètres ont été calculés par affinement à partir de toutes les réflexions observées (Tableau III). Les lectures des diffractogrammes sont données dans le Tableau IV. Les paramètres  $a$  et  $c$  croissent avec l'augmentation de  $n$ , d'abord rapidement de  $n = 2$  à  $n = 3$  puis ensuite de façon plus lente et régulière. En effet, pour  $n = 2$ , deux blocs ( $ULaO_2$ ) $S_{1,5}$  interviennent dans la maille. A partir de  $n = 3$  s'introduisent, entre les deux blocs précédents,  $n - 2$  blocs ( $La_2O_2$ ) $S$ . Ces blocs, de taille supérieure à celles des précédents, conduisent à une augmentation progressive des paramètres. A la limite, pour  $n$  infini, on aurait une structure type  $La_2O_2S$ , de paramètres équivalents  $a = 6,94$  Å,  $b = 7,01$  Å,  $c = 4,05$  Å. Or ces paramètres, s'ils coïnci-

TABLEAU III  
PARAMÈTRES DES MAILLES ORTHORHOMBIQUES DES  
COMPOSÉS  $U_2La_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ , AVEC  $n = 2$  À 6

n	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$(b_n - b_2)/(n - 2)$
2	6,930	14,71	4,024	—
3	6,953	21,71	4,053	7,00
4	6,963	28,91	4,057	7,10
5	6,977	36,15	4,066	7,15
6	6,987	43,46	4,073	7,19

*Note.* Dans la dernière colonne sont calculées les épaisseurs moyennes (le long de b) des blocs ( $La_2O_2$ ) $S$ .

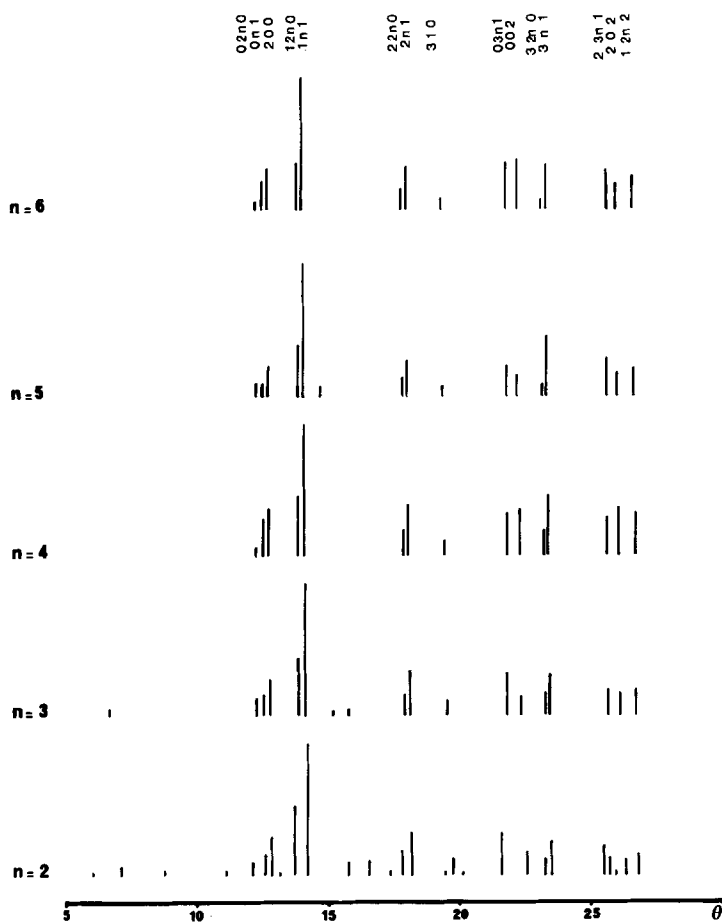


FIG. 3. Schématisation des diffractogrammes des composés  $U_2La_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ . En abscisses angle  $\theta$  des réflexions. En ordonnées: intensités des réflexions.

dent avec ceux observés dans le composé  $n = 3$ , sont inférieurs à ceux des autres composés, l'écart croissant lorsque  $n$  passe de 4 à 6.

Dans le Tableau III, l'épaisseur moyenne des blocs  $(La_2O_2)S$  le long de l'axe  $b$  a été évaluée par la différence  $(b_n - b_2)/(n - 2)$  des paramètres  $b$  des composés  $n$  et  $n = 2$ . De la même façon que les paramètres  $a$  et  $c$ , l'épaisseur moyenne des blocs  $(La_2O_2)S$  croît avec  $n$ ; elle est égale à celle observée dans l'oxysulfure normal  $La_2O_2S$  pour le composé  $n = 3$ , et lui est supérieure dans

les composés suivants. Ainsi, dans les 3 directions de l'espace cristallin, les paramètres sont supérieurs à ceux que l'on pourrait attendre de la présence de groupements d'oxysulfure de lanthane. Il faut voir la raison de cette discordance dans la présence des cisaillements, qui, introduisant une double couche de soufre le long de leurs plans, affaiblissent la cohésion de l'ensemble. On pourrait déduire de l'évolution observée que la série des composés devrait en conséquence cesser d'exister pour des valeurs de  $n$  peu élevées. Nous n'avons pu

TABLEAU IV  
DESCRIPTION DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X DES COMPOSÉS  $U_2La_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$

$n = 2$			$n = 3$			$n = 4$			$n = 5$			$n = 6$		
$\theta$	Int.	$hkl$	$\theta$	Int.	$hkl$	$\theta$	Int.	$hkl$	$\theta$	Int.	$hkl$	$\theta$	Int.	$hkl$
6,00	2	020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7,03	7	110	6,67	5	110	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8,72	3	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11,09	3	130	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12,09	10	040	12,29	13	060	12,27	10	080	12,30	10	0.10.0	12,29	6	0.12.0
12,60	15	021	12,57	15	031	12,56	27	041	12,54	9	051	12,52	22	0.61
12,84	29	200	12,80	27	200	12,78	35	200	12,75	23	200	12,73	30	200
13,14	2	111	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13,71	53	140	13,88	44	160	13,86	45	180	13,88	38	1.10.0	13,86	35	1.12.0
14,17	100	121	14,13	100	131	14,11	100	141	14,10	100	151	14,08	100	161
15,75	10	131	15,20	4	141	—	—	—	14,75	8	161	—	—	—
16,53	10	150	15,78	5	170	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17,35	3	211	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17,79	19	240	17,90	15	260	17,89	19	280	17,87	14	2.10.0	17,85	16	2.12.0
18,16	33	221	18,12	33	231	18,08	38	241	18,05	27	251	18,03	33	261
19,45	3	231	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19,74	13	310	19,53	11	310	19,45	11	310	19,41	8	310	19,37	9	310
20,09	2	{151 250}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21,60	33	061	21,83	28	091	21,83	32	0.12.1	21,84	23	0.15.1	21,81	36	0.18.1
22,53	18	002	22,34	14	002	22,34	35	002	22,27	16	002	22,26	38	002
23,23	13	340	23,28	17	360	23,24	18	380	23,22	9	3.10.0	23,17	8	3.12.0
23,49	26	321	23,45	31	331	23,40	45	341	23,35	45	351	23,34	34	361
25,49	23	261	25,67	19	291	25,65	29	2.12.1	25,64	29	2.15.1	—	—	—
25,70	13	180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25,90	3	042	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26,30	11	202	26,13	16	202	26,10	36	202	26,05	17	202	—	—	—
26,80	17	142	26,74	19	162	26,72	32	182	26,68	21	1.10.2	—	—	—

Note. Les angles de Bragg  $\theta$  correspondent à  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ .

effectivement aller au-delà de  $n = 6$  dans des échantillons massifs et homogènes. Une étude actuellement effectuée par diffraction d'électrons révèle la présence de termes allant jusqu'à  $n = 9$ , dans des échantillons préparés pour la composition nominale  $n = 7$  (Okabe *et al.* (10)).

## Conclusions

Une nouvelle famille d'oxysulfures mix-

tes, présentant des rubans ( $U_2R_{2n-2}O_{2n}$ ) au sein d'une matrice constituée d'atomes de soufre, est présentée ici. Nous avons montré que ces composés peuvent résulter de cisaillements périodiques au sein d'un réseau d'oxysulfure.

Des oxysulfures mixtes ont précédemment été décrits, dans lesquels des cisaillements périodiques de feuillets (LaO) ont été invoqués (3); il s'agit des composés  $(La_4O_3)As_2S_6$ ,  $(La_5O_3)_2In_6S_{17}$  et  $(La_2O)LaGaS_5$ .

Les oxysulfures  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$  se dis-

tinguent des précédents par les faits suivants:

—Le feuillet (*RO*) sur lequel porte les cisaillements périodiques est hexagonal dans  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ , quadratique dans tous les autres cas.

—Le second cation est habituellement extérieur aux feuillets et aux rubans d'oxydes qui s'en déduisent. Les composés  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$  sont le premier exemple de rubans d'oxyde faisant intervenir simultanément les deux cations.

—Jusqu'ici les oxysulfures mixtes, dont les réseaux paraissaient résulter de cisaillements périodiques, ne correspondaient qu'à une unique période de cisaillement, dans chaque série structurale possible. En aucun cas n'avait pu être montrée la possibilité d'autres périodes. Les composés  $U_2R_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$  sont donc le premier exemple de structures successives faisant intervenir diverses périodes de cisaillement à partir d'une même motif de base.

## References

1. P. LARUELLE, *Ann. Chim. (Paris)* **7**, 119 (1982).
2. M. GUITTARD, S. BÉNAZETH, J. DUGUÉ, S. JAULMES, M. PALAZZI, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **51**, 227 (1984).
3. D. CARRÉ, M. GUITTARD, S. JAULMES, A. MAZURIER, M. PALAZZI, M. P. PARDO, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **55**, 287 (1984).
4. M. GUITTARD, T. VOVAN, M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *Z. Anorg. Chem.* **540/541**, 59 (1986).
5. M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, M. GUITTARD, T. VOVAN, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *Acta Crystallogr. Sect. C* **42**, 1109 (1986).
6. M. GUITTARD ET J. DUGUÉ, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **287**, 173 (1978).
7. J. DUGUÉ, D. CARRÉ, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3564 (1978).
8. J. DUGUÉ, D. CARRÉ, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 1550 (1979).
9. J. P. MARCON, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **264**, 1475 (1967).
10. T. OKABE, J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO, S. AMELINCKX, ET M. GUITTARD, *J. Solid State Chem.*, sous presse.