

Etude Comparée des Structures Cristallines des Sulfures Contenant Deux Éléments III_A (Scandium, Yttrium et Lanthanides)

D. CARRÉ, J. FLAHAUT, P. KHODADAD, P. LARUELLE, N. RODIER, ET VO VAN TIEN

Laboratoire de Physique, Laboratoire de Chimie Minérale, Laboratoire associé au CNRS, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Universités Paris V et Paris XI, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^{ème}), France

Received October 16, 1972

Description des sulfures mixtes (L, L')_xS, obtenus à 1000°C. Solutions solides de type Gd₂S₃α et Ho₂S₃ δ. Composés définis appartenant aux nouveaux types Er₃ScS₆, CeTmS₃, NdYbS₃ et YScS₃. Comparaison des structures cristallines.

Description des sulfures mixtes (L, L')_xS, avec $1.4 \leq y/x < 1.5$. Solutions solides de type Y₅S₇. Composés type La₁₀Er₉S₂₇. Comparaison des structures.

Dans toutes ces structures les lanthanides légers occupent des sites prismatiques de coordinence 8 (ou 7), les lanthanides lourds (Tm, Yb et Lu) et le scandium des sites octaédriques de coordinence 6. Pour les lanthanides intermédiaires et l'yttrium, la coordinence 7 domine, essentiellement prismatique pour les plus légers, et octaédrique pour les plus lourds.

Description of the intermediate compounds (L, L')_xS₃ obtained at 1000°C: solid solutions of the Gd₂S₃α and Ho₂S₃ δ types, definite compounds of the new types: Er₃ScS₆, CeTmS₃, NdYbS₃ and YScS₃. Comparison of the crystal structures.

Description of the (L, L')_xS₃ intermediate sulfides for which $1.4 \leq y/x < 1.5$. Solid solutions of the Y₅S₇ type, compounds of the La₁₀Er₉S₂₇ type. Comparison of the structures.

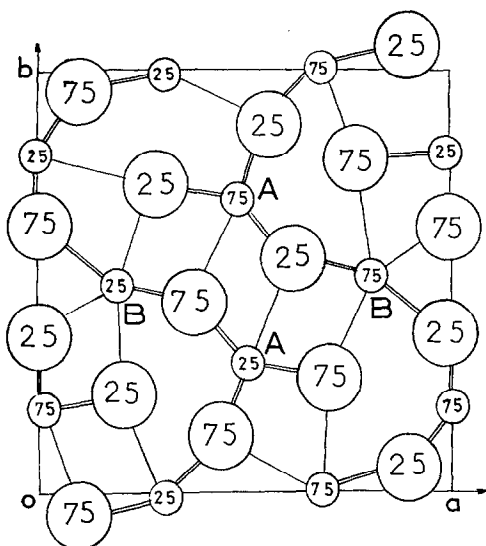
In all these structures, the light lanthanides have 7 or 8 prismatic coordinations, and the heavy lanthanides (Tm, Yb and Lu) and scandium have 6 octahedral coordination. The intermediate lanthanides and the yttrium generally have a 7-coordination, principally prismatic for the lightest and octahedral for the heaviest.

Introduction

Les structures cristallines des sulfures des lanthanides et des éléments assimilés (scandium et yttrium) sont désormais toutes connues. La diversité des édifices cristallins mise en évidence dans ces composés nous avait incités à entreprendre la préparation et l'étude structurale des sulfures mixtes contenant deux des éléments métalliques précédents. En effet, la réunion au sein d'un même réseau cristallin de ces deux éléments métalliques dont les caractères propres, bien que très semblables, diffèrent quelque peu, pouvait entraîner de nouvelles conditions d'édification des structures. De ce fait, l'apparition d'assemblages nouveaux devenait probable. Les résultats obtenus dans ce domaine nous ont apporté effectivement quelques nouveaux types

de structure que nous allons tenter d'insérer dans une description générale des édifices cristallins rencontrés parmi les sulfures de lanthanides, de scandium et d'yttrium.

Dans les structures de leurs sulfures simples L₂S₃—et quand ils existent L₃S₄ et L₅S₇—les lanthanides, l'yttrium et le scandium ont un indice de coordination qui évolue dans le même sens que la dimension du métal. Les lanthanides légers acceptent une coordinence élevée: 8 dans le type Th₃P₄, 7 et 8 dans le type α-Gd₂S₃ où ils occupent un nombre égal de sites 7-coordinés et de sites 8-coordinés. Par contre, le scandium et les deux lanthanides les plus lourds, ytterbium et lutécium, n'acceptent que la coordinence 6 dans les types α-Al₂O₃, Ti₂O₃ et Sc₂S₃. Enfin pour les lanthanides intermédiaires et l'yttrium,



Type U_2S_3

FIG. 1. Structures de U_2S_3 [Zachariasen (13)]. La maille orthorhombique, de paramètres $a = 10.41 \text{ \AA}$; $b = 10.65 \text{ \AA}$; $c = 3.89 \text{ \AA}$, est vue en projection le long de c .

les types $\delta\text{-Ho}_2S_3$ et Y_5S_7 font intervenir à la fois les coordinences 7 et 6.

Cependant, si l'occupation d'un site cristallin par un élément donné est prévisible avec une bonne approximation par la simple considération du nombre de coordinence, la corrélation entre la forme géométrique de l'environnement et la nature de l'élément n'était pas jusqu'ici bien perçue. Par exemple, dans le type structural U_2S_3 (Fig. 1) qui caractérise les séléniures et les tellurures L_2X_3 des lanthanides intermédiaires (1), la coordinence 7 est réalisée de deux façons différentes: l'une est dérivée du prisme triangulaire (atome A), l'autre est dérivée de l'octaèdre (atome B). On pourrait déduire de cet exemple que les lanthanides acceptent indifféremment les deux types d'environnement. Cependant de nombreux indices montrent qu'en réalité les lanthanides ont une préférence pour un environnement bien défini. Ce phénomène est bien mis en évidence dans les composés ternaires contenant deux cations différents du groupe III_A , car les deux éléments ont la possibilité de se répartir suivant leur affinité particulière sur les différents sites.

Nous envisagerons successivement les phases intermédiaires présentes dans les systèmes de sesquisulfures $L_2S_3\text{-}L'_2S_3$ et de sous-sulfures $L_xS_y\text{-}L'_xS_y$, pour lesquels le rapport y/x est compris entre 1.5 et 1.4. L désigne un élément des lanthanides plus léger que L' ; l'yttrium se place, par ses caractères structuraux, entre le dysprosium et l'holmium, et le scandium après le lutécium.

Avant d'aborder cette étude, il est nécessaire de préciser les différents types de *polyèdres de coordination* observés dans les structures que nous allons étudier, et que l'on retrouve dans la plupart des chalcogénures des éléments du groupe III_A .

Les polyèdres formés par le soufre (ou le sélénium et le tellure) autour du métal se rattachent à deux groupes fondamentaux, l'un dérivé du *prisme droit à base triangulaire*, l'autre dérivé de l'*octaèdre* (Figs. 2 et 3).

Partant du prisme droit, l'addition de un, deux ou trois atomes de soufre dans le plan équatorial du prisme, en avant de chacune des faces latérales, donne successivement les coordinences 7, 8 ou 9. La coordinence 9 ainsi réalisée est tout à fait exceptionnelle, et n'est rencontrée jusqu'ici que dans des familles voisines telles que les tellurures LTe_2 de type anti- Fe_2As , ou les séléniures de type $LaCrSe_3$ (14).

Partant de l'octaèdre, dans lequel nous choisirons arbitrairement l'un des plans équatoriaux carrés de 4 atomes (hachuré) et les sommets situés de part et d'autre, le dédoublement de l'un de ces sommets, suivant une direction parallèle à l'une des arêtes du carré, conduit à la coordinence 7. Le dédoublement de l'autre sommet, suivant une direction parallèle à une seconde arête du carré pourrait conduire à une coordinence 8 que nous n'avons jamais rencontrée. La coordinence 7-octaédrique serait identique à la coordinence 7-prismatique si la distance h séparant les deux atomes qui remplacent un sommet de l'octaèdre était égale ou approximativement égale à la longueur g des autres arêtes. En réalité, la distance h est toujours très inférieure à g : dans le cas des sulfures, $h = 3.10\text{-}3.30 \text{ \AA}$, $g = 3.60\text{-}3.90 \text{ \AA}$ —mais elle reste néanmoins toujours très supérieure à la distance qui sépare les deux atomes d'un groupement disulfure ($2.10\text{-}2.30 \text{ \AA}$). De plus, dans toutes les structures qui vont suivre, les orientations de ces deux sortes de polyèdres—octaèdre et prisme—seront fondamentalement différentes.

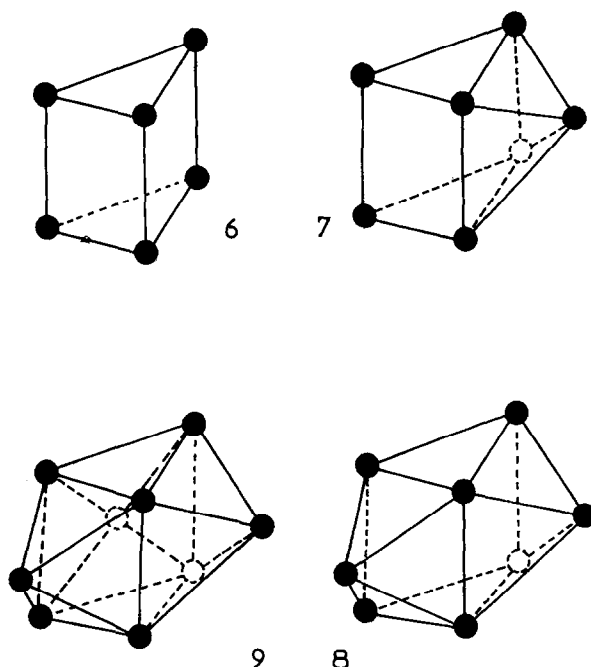


FIG. 2. Polyèdres de coordination dérivés du prisme droit à base triangulaire.

Remarquons, d'autre part, que dans les coordinences 7, 8 ou 9 prismatiques, les distances L-S contenues dans le plan équatorial seront toujours supérieures aux distances L-S existant entre l'atome central L et les six sommets du prisme. A la limite, il devient même difficile de décider si les liaisons correspondantes existent ou non, et dans plusieurs cas, nous hésiterons sur la véritable valeur de la coordinence.

Dans ce mémoire, nous désignerons par 6, 7 ou 8-prismatiques les coordinences 6, 7 ou 8 dérivées du prisme droit à base triangulaire, et par 6 ou 7-octaédriques les coordinences 6 ou 7 dérivées de l'octaèdre.

Sulfures Mixtes Dans Les Systèmes L_2S_3 - L'_2S_3

On sait que les sulfures L_2S_3 des éléments du groupe III_A possèdent 7 types cristallins différents, dont la répartition est donnée, suivant les éléments, dans le Tableau I. En tenant compte du polymorphisme en fonction de la température, nous avons montré par ailleurs qu'à la température de 1000°C à laquelle tous les produits étudiés ici ont été préparés, les variétés stables sont les suivantes:

- type α de La_2S_3 à Dy_2S_3 ,
- type δ de Ho_2S_3 à Tm_2S_3 , et pour Y_2S_3 ,
- type ϵ pour Yb_2S_3 et Lu_2S_3 ,
- type ζ pour Sc_2S_3 .

Ce sont donc les seules variétés que nous aurons à prendre en considération dans ce qui suit.

Les systèmes formés entre les sulfures L_2S_3 et L'_2S_3 de deux éléments différents du groupe III_A, ont été étudiés systématiquement à la température de 1000°C par Vo Van et Khodadad (2-6) pour les lanthanides et l'yttrium, et par

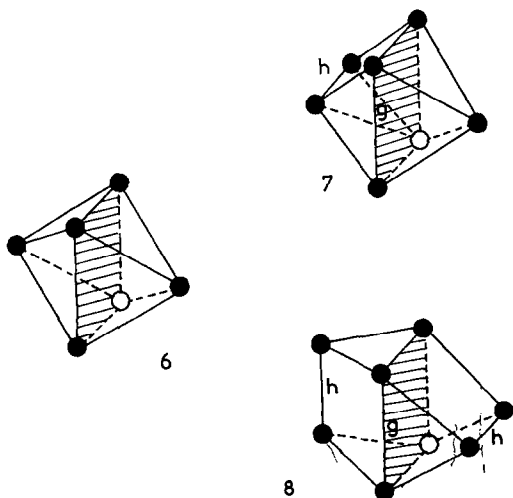


FIG. 3. Polyèdres de coordination dérivés de l'octaèdre.

TABLEAU I
RÉPARTITION DES TYPES CRISTALLINS PARMIS LES SULFURES L_2S_3 DES TERRES RARES ET DU SCANDIUM^a

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	(Y)	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(Sc)

^a En pointillé, phases non stoechiométriques. α : orthorhombique type α - Gd_2S_3 ; β : quadratique type $Pr_{10}S_{14}O$; γ : cubique type Th_3P_4 ; δ : monoclinique type Er_2S_3 ; ϵ : rhomboédrique type Al_2O_3 ; φ : orthorhombique type Sc_2S_3 ; τ : cubique type Tl_2O_3 .

Rodier (7-11) lorsque le scandium intervient. Dans la quasi totalité des systèmes, il apparaît des combinaisons intermédiaires, qui peuvent être divisées en deux groupes:

1. Les *solutions solides*, qui possèdent les types α ou δ des sulfures simples. Elles peuvent s'étendre de façon continue du sulfure L_2S_3 au sulfure L'_2S_3 lorsque ceux-ci ont le même type cristallin, ou avoir une étendue plus limitée lorsque les deux sulfures constituants ont des types différents l'un de l'autre. Dans le tableau 2

on indique uniquement les types cristallins existant *au niveau de la composition $LL'S_3$* . Le symbole *c* indique que la solution solide est continue de L_2S_3 à L'_2S_3 , et le symbole *l* que la solution solide a une étendue limitée, *englobant néanmoins la composition $LL'S_3$* .

2. Les *composés définis* possèdent deux formules générales $LL'S_3$ et LL'_3S_6 .

Les composés $LL'S_3$ existent sous quatre types cristallins, tous originaux, désignés par F, G, H et I dans le Tableau II, et dont les

TABLEAU II
RÉPARTITION DES TYPES CRISTALLINS DANS LES COMBINAISONS $LL'S_3$, À 1000°C^a

L':	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	(Y)	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(Sc)
La	—	α_c	α_c	α_c	α_c	α_c	α_c	G	G	G	G	G	I	I	I
Ce		—	α_c	α_c	α_c	α_c	α_c	α_c	α_l	G	G	G	H	H	I
Pr			—	α_c	α_c	α_c	α_c	α_c	α_l	α_l	G	G	H	H	I
Nd				—	α_c	α_c	α_c	α_c	α_l	α_l	α_l	G	H	H	I
Sm					—	α_c	α_c	α_c	α_l	α_l	α_l	α_l	F	F	I
Gd						—	α_c	α_c	x	x	x	F	F	F	I
Tb							—	α_c	x	x	x	x	F	F	I
Dy								—	δ_c	δ_c	δ_c	δ_c	δ_l	δ_l	I
(Y)									—	δ_c	δ_c	δ_c	δ_l	δ_l	I
Ho										—	δ_c	δ_c	δ_l	δ_l	I
Er											—	δ_c	δ_l	δ_l	I
Tm												—	δ_l	δ_l	—
Yb													—	ϵ_c	—

^a *c* = la composition appartient à un domaine continu entre L_2S_3 et L'_2S_3 ; *l* = la composition appartient à un domaine limité, qui cesse généralement à ce point; *x* = mélange de phases au niveau de la composition $LL'S_3$.

TABLEAU III
COMPOSÉS LL'₃S₆

L	L': Dy	(Y)	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	F	F	F	F	F	F	F
Ce	—	F	F	F	F	F	F
Pr	—	F	F	F	F	F	F
Nd	—	F	F	F	F	F	F
Sm	—	—	—	—	—	F	—
Gd	—	—	—	—	F	F	—
Tb	—	—	—	—	—	F	—

structures ont été établies à partir de monocristaux des composés suivants:

F: type Er₃ScS₆ par Rodier (8, 9);

G: type CeTmS₃ par Rodier (11);

H: type NdYbS₃ par Carré (12);

I: type YScS₃ par Rodier (7-9).

Les combinaisons de formule LL'₃S₆ possèdent également le type F précédent, et ont été obtenues dans de nombreux systèmes par Vo Van et Rodier (10) (Tableau III).

Etude Structurale des Solutions Solides

Les structures des sulfures qui forment des solutions solides à 1000°C ont plusieurs points communs avec les structures nouvelles des sulfures mixtes LL'S₃. A savoir:

- mailles plates (3.80 à 4.00 Å de hauteur),
- existence de deux ou plusieurs sites métalliques de nature différente.

Bien qu'elles soient connues depuis quelques années nous les décrirons rapidement pour souligner ces caractères.

Type α ou α -Gd₂S₃ [Prewitt et Sleight (15)]

Également décrit par Besançon et Laruelle (16) à propos de α -La₂S₃.

La maille orthorhombique *Pnma* de α -Gd₂S₃ a pour paramètres

$$a = 7.339 \text{ \AA}, \quad b = 15.273 \text{ \AA}, \quad c = 3.932 \text{ \AA}.$$

Elle contient 4 masses formulaires. Les atomes métalliques se partagent en proportions égales les deux types d'environnement: 7-octaédrique et 8-prismatique. La formule cristallographique de cette structure est donc (ABS₃)₄, soit encore (VIII_p)₄(VII_o)₄S₁₂. Ce type structural—qui est

propre aux sulfures des lanthanides légers—est toujours exactement stoechiométrique (Besançon et Laruelle (16), (17)).

Dans les systèmes α -L₂S₃- α -L'₂S₃ pour lesquels existe une solution solide continue, il est probable que les deux métaux se répartissent de façon désordonnée sur les deux sortes de sites.

Par contre, la combinaison d'un sulfure α -L₂S₃ et d'un sulfure δ -L'₂S₃ conduit à la formation d'une solution solide de type α couvrant l'intervalle α -L₂S₃ à LL'S₃ (avec L = Ce à Sm et L' = Ho à Tm et Y). Ces solutions solides limitées sont indiquées par α_i dans le Tableau II. Le fait que le domaine d'homogénéité cesse à la composition LL'S₃ s'explique si l'on admet que les éléments L continuent d'occuper les sites 8-prismatiques qui leur sont habituels, tandis que les atomes L' se localisent exclusivement sur les sites 7-octaédriques.

Notons que cette solution solide étendue de type α n'exclut pas l'existence, à l'autre extrémité du diagramme, d'un domaine restreint de type δ au voisinage des sulfures δ -L'₂S₃.

Type δ ou Ho₂S₃ [White, Yocom et Lerner (18)]

La maille monoclinique *P2₁/m* de Ho₂S₃ a pour paramètres:

$$a = 17.50 \text{ \AA}, \quad b = 4.002 \text{ \AA}, \quad c = 10.15 \text{ \AA}, \quad \beta = 99.4^\circ.$$

Elle contient 4 formules.

Les atomes métalliques ont, en nombre égal, les deux types d'environnement 6 et 7-octaédriques. Dans le coordinence 7-octaédrique, les distances entre les deux atomes de soufre provenant du dédoublement d'un sommet de l'octaèdre ne sont pas très courtes: 3.40 Å, mais ce sont les plus petites de toute la structure. La formule cristallographique de ce type est donc (ABS₃)₄ ou (VII_o)₄(VI_o)₄S₁₂. Ce type est caractéristique des sulfures de lanthanides intermédiaires (Dy à Tm) et de l'yttrium. Des solutions solides continues (δ_c Tableau II) existent dans les systèmes δ -L₂S₃- δ -L'₂S₃ qui font intervenir deux des éléments précédents.

Des solutions solides d'étendues plus restreintes (δ_i Tableau II) apparaissent dans les systèmes δ -L₂S₃- δ -L'₂S₃ lorsque, d'une part L est l'un des éléments précédents, et d'autre part L' est l'ytterbium ou le lutécium. Comme précédemment, la solution solide est alors comprise entre δ -L₂S₃ et la composition LL'S₃ correspondant à la localisation des deux atomes sur leurs sites habituels, 7-octaédriques pour les premiers, 6-octaédriques pour Yb et Lu.

Les caractéristiques structurales des types α et δ permettent d'expliquer pourquoi, au niveau de la composition $LL'S_3$, c'est le type α et non le type δ qui apparaît dans les systèmes pour lesquels $L = \text{Ce à Sm}$ et $L' = \text{Ho à Tm et Y}$. En effet, le type δ ne possède pas de sites 8-prismatiques qui sont les sites préférentiels des lanthanides tels que Ce à Sm , et qui existent dans le type α .

Etude Structurale des Composés Définis

Type F ou Er_3ScS_6 [Rodier (9, 11)]

La maille monoclinique $P2_1/m$ a pour dimensions :

$$a = 10.74 \text{ \AA}, b = 11.04 \text{ \AA}, c = 3.82 \text{ \AA}, \gamma = 108.2^\circ.$$

Elle contient 2 masses formulaires (Fig. 4). Il existe ici trois types différents de sites métalliques. Chaque maille contient deux sites 8-prismatiques A, deux sites 7-octaédriques B et deux séries de deux sites 6-octaédriques C. La formule cristallographique est donc $(\text{ABC}_2\text{S}_6)_2$, soit encore $(\text{VIII}_p)_2(\text{VII}_o)_2(\text{VI}_o')_2(\text{VI}_o'')_2\text{S}_{12}$.

Suivant les couples d'atomes L et L', on peut observer deux formules différentes, $LL'_3\text{S}_6$ et $LL'S_3$.

Composés $LL'_3\text{S}_6$ [Rodier et Vo Van (10)]. Dans ce cas, l'élément L est un lanthanide léger (La à Nd) qui occupe les sites 8-prismatiques A, et l'élément L' est un lanthanide de la seconde moitié de la famille, ou l'yttrium, qui se place dans l'ensemble des sites 7-octaédriques B et 6-octaédriques C (Tableau III). Aux composés précédents s'ajoutent les quatre composés SmYb_3S_6 , GdYb_3S_6 , TbYb_3S_6 et GdTm_3S_6 dont nous ne pouvons prévoir le mécanisme d'occupation des sites. Il sera sans doute nécessaire d'examiner leur structure sur un monocristal.

Soulignons que nous rencontrons dans ce groupe les seuls exemples connus parmi les sulfures de sites 7-octaédriques occupés par de l'ytterbium III ou du lutécium, éléments qui n'acceptent dans la quasi totalité de leurs sulfures que la coordinence 6-octaédrique.

Composés $L_2L'_2\text{S}_6$ (ou $LL'_3\text{S}_3$) (Phases F Tableau II). L'élément L est alors un lanthanide

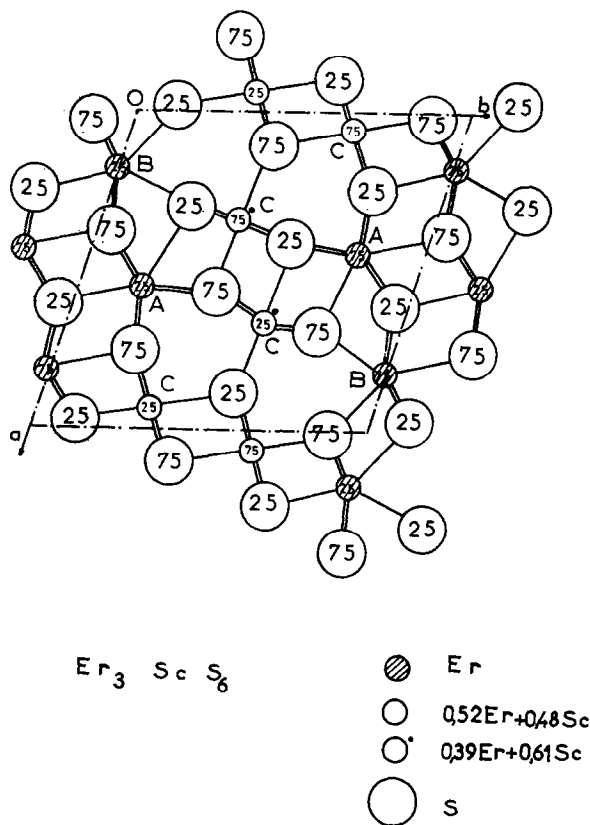
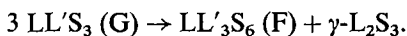


FIG. 4. Maille de Er_3ScS_6 (type F) [Rodier (9, 11)]. Projection le long de c .

intermédiaire (Sm, Gd, Tb) susceptible d'accepter aussi bien la coordinence 8-prismatique que la coordinence 7-octaédrique. L'élément L' est un lanthanide lourd qui accepte exclusivement la coordinence 6-octaédrique, c'est-à-dire Yb et Lu (et dans un cas Tm).

On notera que le thulium et l'ytterbium peuvent former, dans quelques cas, à la fois des composés $L_2L'S_6$ et des composés LL'_3S_6 (L = Sm, Gd, Tb; L' = Tm et Yb). Il existe alors des domaines d'homogénéité continus de l'un à l'autre de ces composés.

Signalons enfin que ce type structural F est stable à haute température, contrairement au type G qui va suivre. Par exemple, le chauffage à 1400°C des composés $LL'S_3$ de type G donne la réaction suivante, probablement liée à un péritectoïde :



Er_3ScS_6 . Dans le cas particulier de ce composé [Rodier (9)], dont la composition a été établie par voie cristallographique en même temps que la structure, on assiste à un remplissage très particulier des sites. Les sites 8-prismatiques A et 7-octaédriques B sont occupés par l'erbium seul, et les deux séries de sites 6-octaédriques C contiennent des mélanges d'erbium et de scandium: 0.52 Er et 0.48 Sc en moyenne sur la première série C', 0.39 Er et 0.61 Sc en moyenne sur la seconde série C". La composition ainsi établie, $Er_{2.92}Sc_{1.08}S_6$, est peu différente de la formule idéale que l'on a utilisée par simplification. En réalité, il existe un domaine d'homogénéité extrêmement étroit autour de cette composition.

Type G ou $CeTmS_3$ [Rodier (11)]

La maille monoclinique $P2_1/m$ a pour paramètres :

$$a = 11.09 \text{ \AA}, b = 21.42 \text{ \AA}, c = 3.98 \text{ \AA}, \gamma = 102.95^\circ.$$

Elle contient 8 masses formulaires (Fig. 5). Comme dans la structure précédente, trois types de sites métalliques sont présents. Chaque maille contient: 8 sites 7 ou 8-prismatiques A (en réalité, il s'agit toujours d'un environnement de 8 atomes de soufre, mais le huitième atome, situé en position équatoriale, est pour la moitié des sites A suffisamment éloigné de l'atome métallique central pour ne plus appartenir à la sphère de coordination de ce dernier), quatre sites 7-octaédriques B et quatre sites 6-octaédriques C. La formule cristallographique est

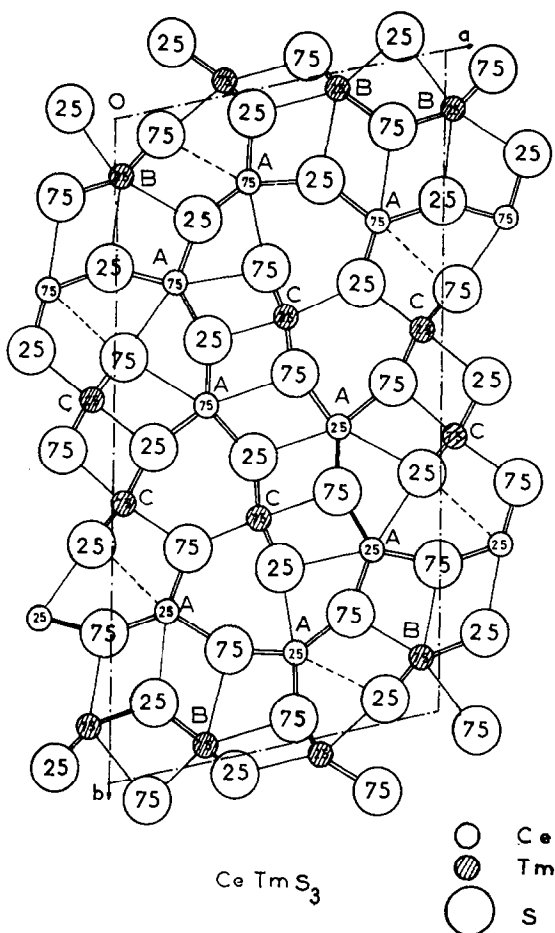


FIG. 5. Maille de $CeTmS_3$ (type G) [Rodier (11)]. Projection le long de c .

donc $(A_2BCX_6)_4$ soit encore $(VIII \text{ ou } VII_p)_8 - (VII_o)_4(VI_o)_4X_{24}$. Cependant, jusqu'ici, il n'a pas été observé de composés autres que ceux ayant la formule générale $LL'S_3$. Dans ces conditions, l'atome L est toujours un lanthanide léger (La à Nd) qui occupe les sites prismatiques, et l'atome L' est toujours un lanthanide intermédiaire (Dy à Tm) ou l'yttrium, qui occupe simultanément les sites octaédriques B et C.

Type H ou $NdYbS_3$ [Carré (12)]

La maille orthorhombique $B22_12$ a pour paramètres :

$$a = 12.54 \text{ \AA}, b = 9.44 \text{ \AA}, c = 3.85 \text{ \AA}.$$

Elle contient 4 masses formulaires (Figs. 6, 8 et 9). Deux types de sites métalliques sont présents en nombre égal: des sites 8-prismatiques, et des

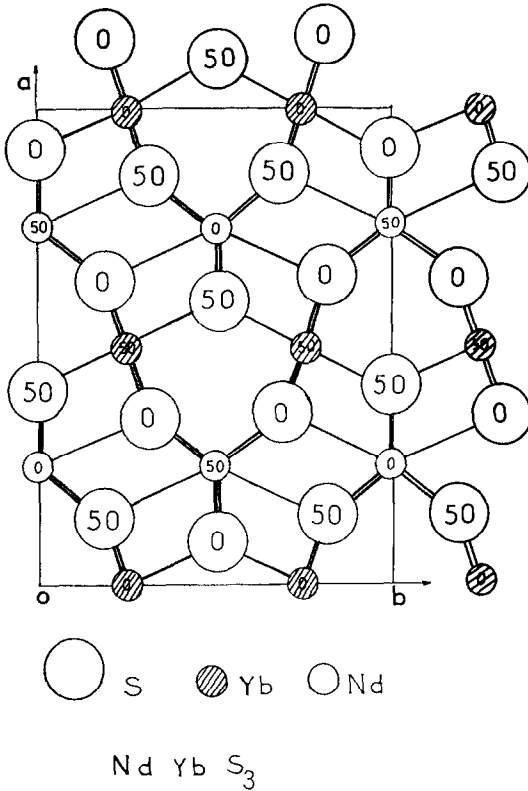


FIG. 6. Maille de NdYbS₃ (type H) [Carré (12)]. Projection le long de *c*.

sites 6-octaédriques réguliers: la formule cristallographique est donc (VIII_p)₄(VI_o)₄S₁₂. La formule générale ne peut être que LL'S₃, L' étant

nécessairement un lanthanide léger (Ce à Nd) et L' un lanthanide de la fin de la famille: Yb et Lu, seuls éléments à exiger un environnement octaédrique régulier.

Type I ou YScS₃ [Rodier (7-9)]

La maille orthorhombique *Pna*2₁ a pour paramètres:

$$a = 7.00 \text{ \AA}, \quad b = 6.36 \text{ \AA}, \quad c = 9.46 \text{ \AA}.$$

C'est la seule, parmi celles nous étudions ici, qui ne soit pas plate. Elle contient 4 masses formulaires (Figs. 7, 8 et 9). Ce type structural est extrêmement voisin du précédent, et les atomes correspondants possèdent des environnements identiques dans les deux cas; sites 8-prismatiques pour les atomes L, sites 6-octaédriques pour les atomes L'. Cette structure concerne donc approximativement les mêmes éléments métalliques que la précédente: dans le cas des sulfures mixtes formés entre deux lanthanides, L' est toujours Yb et Lu comme précédemment, et L est en fait exclusivement le lanthane. Mais lorsque le scandium occupe le site octaédrique, la plupart des lanthanides (La à Er) et l'yttrium peuvent occuper le site prismatique. C'est qu'en réalité, à l'intérieur de chaque prisme, les deux liaisons équatoriales sont plus longues dans le type I que dans le type H, comme le montre le rapport de la longueur des liaisons équatoriales à la longueur moyenne des six autres liaisons du prisme:

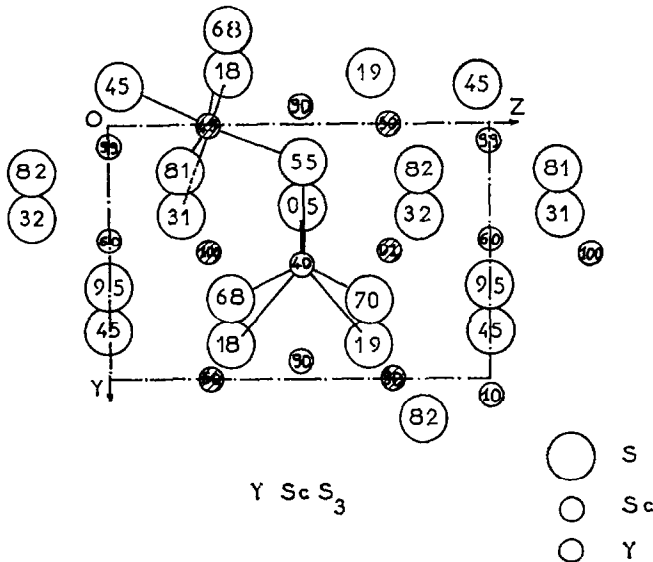


FIG. 7. Maille de YScS₃ (type I) [Rodier (7-9)]. Projection le long de *a*.

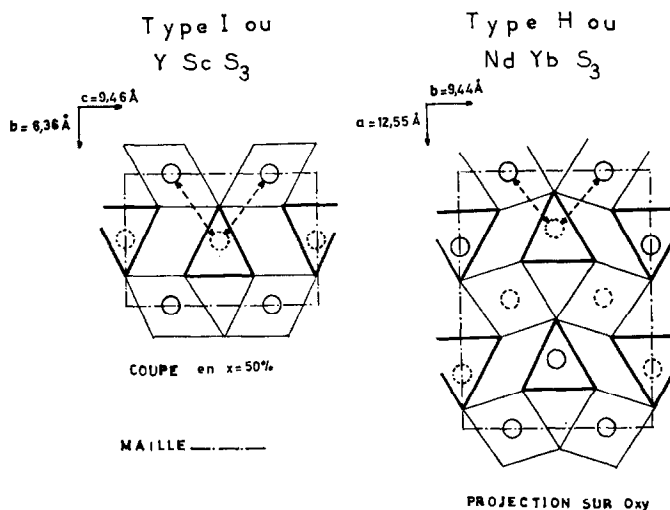


FIG. 8. Comparaison des structures de YScS_3 et NdYbS_3 . Disposition relative des prismes triangulaires et des octaèdres: Les atomes en trait plein sont dans le plan $x = 0.50$ pour YScS_3 et dans le plan de base pour NdYbS_3 . Les atomes en pointillé sont situés de part et d'autre.

ce rapport vaut 1.19–1.22 pour le type I, 1.12 pour le type H. Cette différence est mise en évidence par les flèches en traits pointillés de la Fig. 8, qui symbolisent les liaisons équatoriales. Il en résulte que la coordinence du site prismatique de YScS_3 est certainement inférieure à 8, ce qui lui permet d'accepter les lanthanides intermédiaires et l'yttrium.

La Fig. 8 permet de juger de l'analogie de l'arrangement des prismes le long d'une coupe parallèle à (b, c) pour YScS_3 , et en projection sur (a, b) pour NdYbS_3 . Notons que, perpendiculairement à ce plan, le paramètre a de YScS_3 est approximativement le double du paramètre c de NdYbS_3 . Nous aurons donc dans YScS_3 , de part et d'autre du premier arrangement représenté

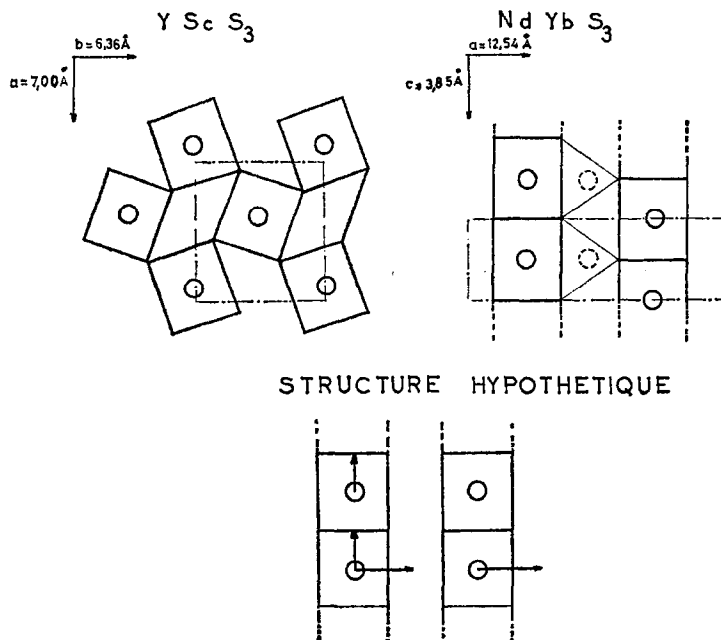


FIG. 9. Comparaison des structures de YScS_3 et de NdYbS_3 avec une structure hypothétique constituée de colonnes parallèles de prismes triangulaires.

par la Fig. 8 (qui correspond au voisinage immédiat de la cote $x = 0.50$) un deuxième arrangement de polyèdres situé au voisinage immédiat de la cote $x = 0$, identique au précédent et décalé de $1/2 b$.

La Fig. 9 montre l'arrangement de ces prismes dans des plans homologues perpendiculaires aux précédents: plan (a, b) pour $YScS_3$, et plan (a, c) pour $YbNdS_3$. Partant d'une structure hypothétique dans laquelle les colonnes de prismes sont au même niveau—ce qui exclut de les réunir par des octaèdres—on passe à la structure de $NdYbS_3$ en décalant une colonne de prismes sur deux d'une altitude égale à une demi-période (suivant les flèches verticales de la structure hypothétique—Fig. 9). De cette façon un même octaèdre assure la liaison entre quatre colonnes voisines. On passe par un processus analogue à la structure de $YScS_3$, en déplaçant un atome d'yttrium sur deux, simultanément dans toutes les colonnes, dans une direction perpendiculaire à la précédente (flèches horizontales de la structure hypothétique Fig. 9). Chaque atome d'yttrium se trouve au centre d'un nouveau prisme, qui assure la liaison entre les prismes non modifiés et crée un arrangement bidimensionnel. Ce transfert d'un prisme sur deux entraîne que la période le long de l'axe des prismes est deux fois plus grande dans $YScS_3$ que dans $NdYbS_3$. De plus, on assiste à un basculement alternatif des prismes de $YScS_3$ d'environ 21° autour de l'axe c qui permet encore à un même octaèdre de réunir quatre prismes voisins, avec une disposition relative très voisine de celle observée dans $YbNdS_3$.

Systèmes $(L, L')_xS_y$ Formés Entre les Sous-Sulfures ($1.40 \leq y/x < 1.50$)

On sait que les lanthanides, l'yttrium et le scandium forment divers sulfures L_xS_y dans lesquels le rapport y/x est compris entre 1.4 et 1.5. L'élément L conserve sa trivalence caractéristique, tandis qu'apparaissent des propriétés métalliques (éclat, conductibilité électrique, stabilité thermique). Dans le cas des lanthanides et de l'yttrium, ces composés possèdent les trois types cristallins Th_3P_4 , Y_5S_7 et $NaCl$.

Comme précédemment, nous distinguerons pour décrire les systèmes $L_xS_y-L'_xS_y$, d'une part les domaines d'homogénéité qui possèdent nécessairement les types cristallins des sulfures simples constituants, d'autre part les composés définis intermédiaires. Deux types de composés

ont été signalés [Vo Van et Khodadad (3), et Vo Van(6)], mais la structure d'un seul des deux est connue; la formule qui lui avait été initialement attribuée, $L_5L'_5S_{14}$, a été modifiée à la suite de la détermination de la structure faite par Carré (12); elle est en réalité $L_{10}L'_9S_{27}$.

Etude Structurale des Solutions Solides

Au type Th_3P_4 correspondent les sulfures L_3S_4 des lanthanides légers (La à Dy), qui forment des domaines d'homogénéité continus jusqu'à la composition L_2S_3 , soit $L_{8/3}\square_{1/3}S_4$. Pour la composition L_2S_3 , ce type structural correspond aux variétés stables à haute température (généralement au-dessus de $1100^\circ C$); mais les transformations polymorphiques sont "paresseuses" et le retour aux variétés de basse température ne peut s'observer que par des recuits convenables. Pour la composition L_3S_4 , ce type est stable jusqu'à la température ordinaire. Il en résulte que si les solutions solides de type Th_3P_4 ne sont pas observées à $1000^\circ C$ dans les systèmes $L_2S_3-L'_2S_3$, elles le seront par contre le long des sections $L_3S_4-L'_3S_4$ et également dans une grande portion des surfaces d'homogénéité existant entre les quatre compositions ci-dessus. Signalons encore qu'à $1200^\circ C$ et au-dessus les surfaces d'homogénéité vont jusqu'aux sections $L_2S_3-L'_2S_3$.

Le type Th_3P_4 fait intervenir autour de l'atome L un polyèdre de coordination à huit sommets, en forme de dodécaèdre à faces triangulaires, que l'on ne rencontre pas dans les autres types cristallins des chalcogénures des éléments III_A . Ce type d'environnement ne se rattache pas de façon simple aux polyèdres de coordination habituels de ces éléments, et pour cette raison nous sommes amenés à ne pas en tenir compte dans cette étude comparée.

Type Y_5S_7 [Adolphe (19)]

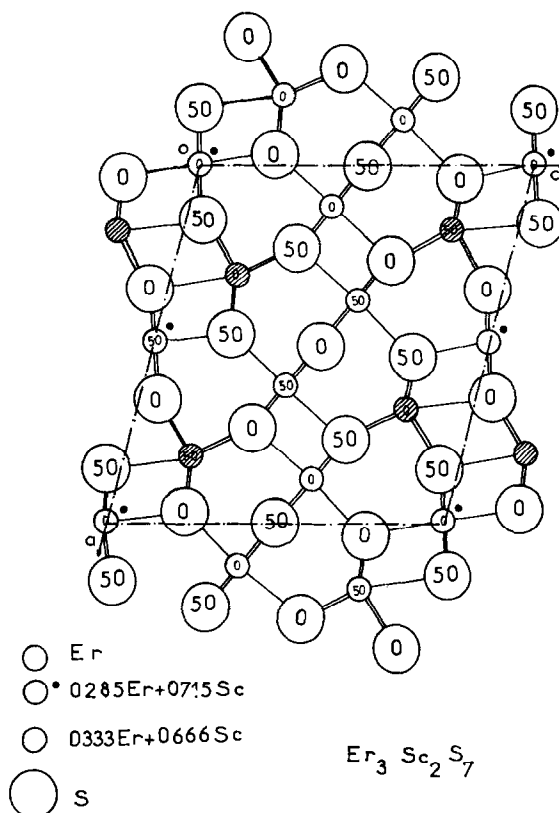
La maille monoclinique $C2/m$ a pour paramètres:

$$a = 12.77 \text{ \AA}, \quad b = 3.803 \text{ \AA},$$

$$c = 11.55 \text{ \AA}, \quad \beta = 104.75^\circ.$$

Elle contient 2 masses formulaires (Fig. 10).

Sur les 10 atomes d'yttrium contenus dans la maille, 4 ont un environnement 7-prismatique et 6 ont un environnement 6-octaédrique. Les sites octaédriques sont de deux sortes; deux d'entre eux, B', sont situés aux sommets de la maille et au centre de la face (a, b) et les quatre autres B'' sont associés par paires à l'intérieur de la maille,

FIG. 10. Maille de $Er_3Sc_2S_7$ de type Y_5S_7 [Rodier (9, 11)]. Projection le long de b .

deux octaèdres voisins mettant en commun une arête. La formule cristallographique est donc $(A_2B_3X_7)_2$ soit encore $(VII_p)_4(VI_o)_2(VI_o^n)_4X_{14}$.

Les composés type $FeHo_4S_7$ ont cette même

structure, les atomes de fer divalent étant répartis avec les atomes d'holmium, de façon désordonnée, sur les seuls sites de coordinence 6 (19, 20).

Les composés L_5S_7 de type Y_5S_7 , n'existent que pour les lanthanides intermédiaires (Tb à Tm) et l'yttrium. Dans les systèmes à deux terres rares, on observe des solutions solides sur les sections $L_5S_7-L'_5S_7$. Lorsque les deux sulfures simples ont individuellement ce type cristallin, le domaine d'homogénéité est continu. Lorsque les types cristallins des sulfures simples sont différents, le domaine d'homogénéité est évidemment plus étroit. Il est probable que dans le second cas, le lanthanide léger se localise de préférence sur le site 7-prismatique et que le lanthanide lourd reste de préférence sur le site octaédrique. Cependant, dans les systèmes $L_5S_7-Er_5S_7$ ($L = La$ à Nd) qui sont les seuls à avoir été étudiés [Vo Van et Khodadad (3)], les domaines sont compris entre Er_5S_7 et la composition LEr_4S_7 , sans que l'on puisse expliquer cette limite par des considérations

TABLEAU IV

VUE GÉNÉRALE DES SITES ET DE LEUR OCCUPATION
(CONTENU DE LA MAILLE)^a

Type Gd_2S_3	$(VII_p)_4(VII_o)_4X_{12}$
Type Ho_2S_3	$(VII_o)_6(VI_o)_6X_{18}$
Type Er_3ScS_6	$(VIII_p)_2(VII_o)_2(VI_o)_4X_{12}$
Type $CeTmS_3$	$(VIII$ ou $VII_p)_8(VII_o)_4(VI_o)_4X_{24}$
Type $NdYbS_3$	$(VIII_p)_4(VI_o)_4X_{12}$
Type $YScS_3$	$(VIII_p)_4(VI_o)_4X_{12}$
Type Y_5S_7	$(VII_p)_4(VI_o)_6X_{14}$
Type $La_{10}Er_9S_{27}$	$(VIII_p)_8(VII_p)_{12}(VII_o)_4(VI_o)_{14}X_{54}$

^a En chiffre romain: coordinence du site. o, p: environnément "octaédrique" ou "prismatique." $()_n$: n = nombre de sites.

structurales. On connaît, de plus, l'exemple de la phase LaEr_4Se_7 qui possède le type Y_5S_7 sans qu'aucun des séléniures constituants n'ait cette structure [Guittard et Lozac'h (21)]. Une étude systématique de l'étendue des domaines pour les différents systèmes de sulfures ou de séléniures n'a pas été faite, et il n'est pas possible de tirer de ces informations isolées une conclusion générale.

Dans le système Er-Sc-S, une phase de ce type a été isolée et sa structure déterminée sur monocristal [Rodier (9, 11)]. Tandis que les sites A heptacoordinés contiennent exclusivement de l'erbium, les sites B octaédriques sont occupés, de façon désordonnée, par un mélange d'erbium et de scandium, en proportion variable avec le site :

Er 0.285 et Sc 0.715 sur les 2 sites B',

Er 0.333 et Sc 0.667 sur les 4 sites B'' (Fig. 10).

La formule globale déterminée par voie cristallographique est alors $\text{Er}_{2,95}\text{Sc}_{2,05}\text{S}_7$, peu différente de la formule définie $\text{Er}_3\text{Sc}_2\text{S}_7$. Cette composition appartient en réalité à un domaine d'homogénéité assez étroit, compris entre $\text{Er}_{2,9}\text{Sc}_{2,1}\text{S}_7$ et $\text{Er}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{S}_7$. Quatre autres combinaisons de ce type ont été isolées, avec $L = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$.

Etude Structurale des Composés Définis

Type D ou $\text{La}_{10}\text{Er}_9\text{S}_{27}$ [Carré (12)]

La maille monoclinique $B2/m$ a pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 29.71 \text{ \AA}, & b &= 21.83 \text{ \AA}, \\ c &= 3.94 \text{ \AA}, & \gamma &= 122.0^\circ. \end{aligned}$$

Elle contient 2 masses formulaires (Fig. 11). Les atomes de lanthane ont tous des environnements prismatiques, 8 de coordination 8 et 12 de coordination 7. Les atomes d'erbium ont tous des environnements octaédriques, 4 de coordination 7 et 14 de coordination 6. La formule cristallographique est donc $(\text{A}_4\text{B}_6\text{C}_2\text{D}_7\text{X}_{27})_2$ ou en précisant le contenu de la maille : $(\text{VIII}_p)_8(\text{VII}_p)_{12}(\text{VII}_o)_4(\text{VI}_o)_{14}\text{X}_{54}$.

Cette structure est particulièrement intéressante, car on y voit que le nombre de coordination ne suffit pas à définir le mode d'occupation des sites, puisque deux sites de même coordination 7 sont occupés par des éléments différents. C'est la géométrie du site qui intervient alors, le site prismatique étant choisi par le lanthanide léger, le site octaédrique par le lanthanide intermédiaire et l'yttrium.

L'inventaire systématique de ce type de combinaison dans les systèmes $L-L'-S$ n'a pas été effectué. On ne connaît actuellement que

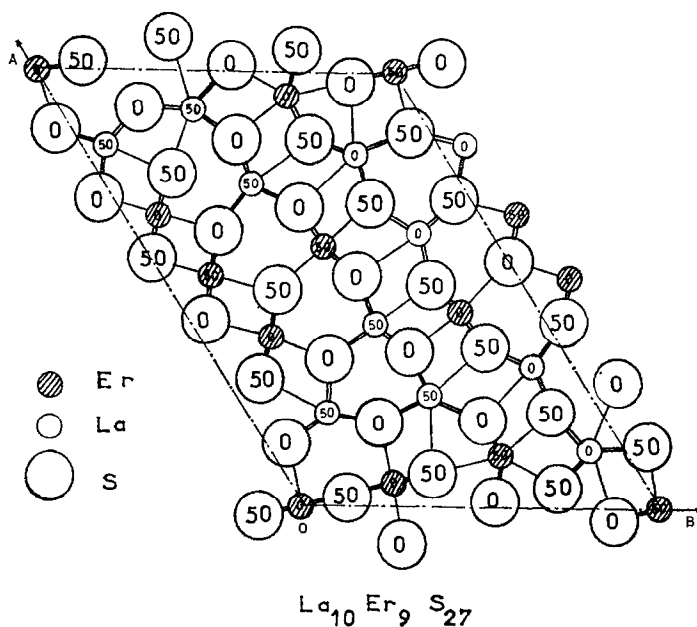


FIG. 11. Maille de $\text{La}_{10}\text{Er}_9\text{S}_{27}$ [Carré (12)]. Projection le long de c .

quatre représentants de ce type, avec $L = \text{La}$ à Nd et $L' = \text{Er}$ [Vo Van et Khodadad (3)].

Type C ou $\text{La}_4\text{Er}_3\text{S}_9$

La structure de ce composé est inconnue. Son type structural ne semble exister, pour la formule $\text{L}_4\text{L}'_3\text{S}_9$, que lorsque L est du lanthane et L' un lanthanide intermédiaire et probablement aussi l'yttrium [Vo Van et Khodadad (3)].

Comparaison des Structures des Sulfures Mixtes

Dans toutes les structures précédentes, les atomes métalliques, dont les nombres de coordination valent 6, 7 ou 8, sont situés à l'intérieur de prismes ou d'octaèdres, ou de polyèdres directement dérivés de ces deux formes primitives (Tableau IV). D'autres structures de sulfures ternaires contenant un élément du groupe III_A et un élément d'un autre groupe sont également connues, dans lesquelles on retrouve des dispositions comparables: citons le type Yb_3S_4 [Chevalier, Laruelle et Flahaut (23)] des composés CaL_2S_4 (27); le type MnY_2S_4 [Chevalier (22)] des composés MgL_2S_4 , MnL_2S_4 et FeL_2S_4 (28) le type CaFe_2O_4 [Decker et Kasper (24)] des composés EuL_2S_4 (29), SmL_2S_4 (30), PbL_2S_4 , SrL_2S_4 , BaL_2S_4 (31), SmSc_2S_4 et YbSc_2S_4 (9); le type $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ [Collin et Laruelle (25)]; le type AgErSe_2 [Julien-Pouzol et Laruelle (26)].

Nous étudierons ici, d'une part, la disposition relative des prismes et des octaèdres, d'autre part, leur remplissage respectif par les divers éléments du groupe III_A.

1. Agencement des prismes et des octaèdres.

Toutes les structures précédentes ont des mailles plates faisant intervenir un paramètre court, de longueur comprise entre 3.8 et 4.0 Å. La seule exception concerne le type YScS_3 , mais nous avons montré que des relations très étroites existent entre cette structure et celle de NdYbS_3 , qui, elle, contient toutes les caractéristiques sur lesquelles nous nous appuierons dans cette étude.

Le petit paramètre est en relation directe avec l'orientation et les dimensions des polyèdres de coordination. Dans tous les exemples ci-dessus, la hauteur des prismes est parallèle à ce petit paramètre, et en définit donc la dimension. De même, tous les octaèdres et les polyèdres qui en dérivent sont tels que le groupe pseudo-carré des 4 atomes de soufre qui constitue le plan équatorial du polyèdre est toujours parallèle à ce petit paramètre.

Il résulte de ceci que les prismes forment à travers le réseau des colonnes triangulaires parallèles au petit paramètre, et que les plans équatoriaux des octaèdres et des polyèdres qui en dérivent réalisent des rubans plans également parallèles à la même direction (la seule exception à ces deux dispositions concerne YScS_3).

Dans la Fig. 12, nous schématisons les dispositions relatives de ces colonnes et de ces rubans (vus en coupe) pour certains des types structuraux étudiés dans ce mémoire et pour quelques types apparentés. Nous admettrons qu'une liaison forte s'établit entre deux prismes voisins ou entre un prisme et un octaèdre voisins lorsqu'ils mettent en commun une arête (qui est alors toujours parallèle au petit paramètre de la maille). Les atomes métalliques qui occupent les centres des polyèdres ainsi réunis se trouvent alors nécessairement à la même cote le long du petit paramètre. Ce sont les polyèdres ainsi

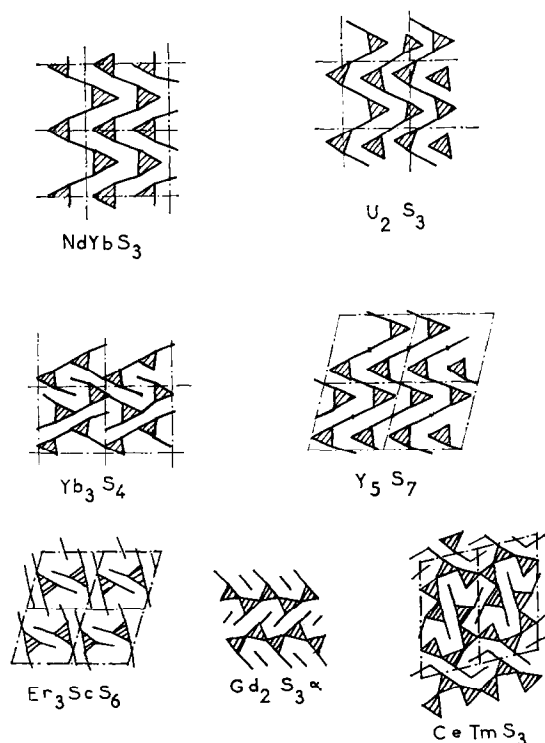


FIG. 12. Représentation schématique de quelques structures vues en coupe perpendiculairement au petit paramètre. La section des colonnes de prismes 6-, 7- ou 8-coordinés est représentée par un triangle hachuré, et la section des rubans correspondant aux plans équatoriaux des octaèdres 6- ou 7-coordinés est représentée par un trait.

réunis qui se trouvent liés les uns aux autres dans la Fig. 12. De ces schémas peuvent être déduits les modes d'association suivants, que nous classerons relativement aux prismes :

a. la structure ne contient *pas de prismes*. Dans le type Ho_2S_3 , les octaèdres sont groupés par paires à l'intérieur desquelles ils mettent en commun une arête parallèle au petit axe.

b. la structure contient des *colonnes de prismes indépendantes les unes des autres*. C'est le cas de Er_3ScS_6 . Chaque arête des prismes est mise en commun avec un octaèdre : 3 rubans d'octaèdres sont ainsi associés à chaque colonne de prismes.

c. la structure contient des *colonnes de prismes non contiguës, mais reliées les unes aux autres par des octaèdres*. Dans les types NdYbS_3 et U_2S_3 , deux colonnes voisines de prismes sont réunies par un ruban d'octaèdres, avec lequel elles mettent leurs arêtes en commun. Il apparaît ainsi parallèlement au petit axe, des couches en

zig-zag formées de l'alternance prisme-octaèdre-prisme-

Dans Yb_3S_4 , une semblable alternance se manifeste encore mais, de plus, la troisième arête de chaque prisme, qui était libre dans les types précédents, est ici partagée par un autre octaèdre.

Dans Y_5S_7 , l'arrangement rappelle celui de NdYbS_3 , mais avec une alternance plus compliquée : -prisme-octaèdre-prisme-octaèdre-octaèdre-prisme-

d. structures dans lesquelles *les colonnes de prismes sont directement associées les unes aux autres*. Dans le type $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ ces colonnes forment des couches parallèles aux axes **a** et **b**, et chaque arête libre des prismes est partagée avec un octaèdre : on a ainsi un "ruban" d'octaèdres à chaque arête libre des "colonnes." Dans le type CeTmS_3 , on a de la même façon des couches de prismes parallèles aux axes **a** et **c**, mais elles sont de plus ramifiées : un prisme sur trois met en commun son arête libre avec un

TABLEAU V

RÉPARTITION DES SITES MÉTALLIQUES DANS LES SULFURES DES ÉLÉMENTS DU GROUPE III_A À 1000°C^a

Types	Formules	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
$\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$	L_2S_3	← 8-p et 7-o →														
	Sol. sol. l } LL'S ₃ }	← 8-p →						← 7-o →				← 7-o →				
$\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$	L_2S_3	← 7-o et 6-o →										← 7-o et 6-o →				
	Sol. sol. l } LL'S ₃ }	← 7-o →						← 6-o →								
$\text{Er}_3\text{ScS}_6(\text{F})$	LL'S ₆	← 8-p →				← 7-o et 6-o →				← 7-o et 6-o →						
	LL'S ₃	← 8-p et 7-p →						← 6-o →								
$\text{CeTmS}_3(\text{G})$	LL'S ₃	← 8-p et 7-o →				← 7-o et 6-o →				← 7-o et 6-o →						
$\text{NdYbS}_3(\text{H})$	LL'S ₃	← 8-p →				← 6-o →										
$\text{YScS}_3(\text{I})$	LL'S ₃	← 8-p →				← 6-o →				← 6-o →						
		← 8-p →												← 8-p 6-o →		
Y_5S_7	L_5S_7	← 7-p et 6-o →						← 7-p et 6-o →								
	Sol. sol. l } LL'S ₇ }	← 8-p et 7-p → ?										← 7-p et 6-o →				
$\text{La}_{10}\text{Er}_9\text{S}_{27}$	$\text{L}_{10}\text{L}'_9\text{S}_{27}$	← 8-p et 7-p →				← 7-o et 6-o → ?		← 7-o et 6-o → ?								

^a Sur une même ligne figurent à gauche les éléments L et à droite les éléments L' qui constituent le composé ternaire.

autre prisme. Enfin, des octaèdres partagent la plupart des arêtes verticales de ces prismes. Dans le type $\text{La}_{10}\text{Er}_9\text{S}_{27}$, les prismes s'associent de façon plus complexe. Des groupes de 5 colonnes de prismes mettent en commun leurs arêtes et s'associent 2 à 2 par l'intermédiaire d'octaèdres avec lesquels ils partagent leurs arêtes. Il se forme ainsi des îlots de 10 colonnes de prismes, dont les bords sont approximativement parallèles aux plans (b, c) et (a, c).

Nous remarquerons pour terminer, que lorsqu'un prisme et un octaèdre ont une arête commune le plan équatorial de l'octaèdre (les rubans vus en coupe Fig. 12) est toujours situé dans le prolongement de l'une des deux faces du prisme qui forment l'arête.

2. *Répartition des atomes métalliques dans les prismes et les octaèdres.* Dans toutes les structures envisagées ici (sauf YScS_3), l'atome métallique est toujours à mi-hauteur des prismes et des plans équatoriaux des octaèdres (relativement au petit paramètre des mailles). Il se trouve donc toujours à la même cote que les atomes de soufre qui constituent les septième et huitième coordinences des prismes. Il est également, dans l'octaèdre et les polyèdres qui en dérivent, à la même altitude le long du petit paramètre que les atomes de soufre situés de part et d'autre du plan équatorial.

Dans toutes ces structures, les prismes sont occupés par les lanthanides légers avec les coordinences 7 et 8, et les octaèdres et les polyèdres de coordinence 7 qui en dérivent sont occupés par les lanthanides lourds ou l'yttrium. De plus, le scandium est toujours au centre d'octaèdres quasi-réguliers.

Bien qu'il ne soit pas possible d'attribuer une frontière précise entre les deux types d'environnement à l'intérieur de la famille des lanthanides, on peut améliorer la description précédente en se reportant au Tableau V. La coordinence 8-prismatique est, dans ces sulfures mixtes, quasi permanente du lanthane au néodyme. La coordinence 6-octaédrique est quasi permanente pour l'ytterbium et le lutécium. Pour les lanthanides intermédiaires, on a du samarium au terbium une prédominance de la coordinence 7-prismatique et du dysprosium au thulium une prédominance de la coordinence 7-octaédrique.

Mais il faut souligner que cette répartition ne peut se manifester que dans des cas favorables. Il s'agit d'un phénomène qui n'est mis en évidence que lorsque deux atomes très analogues sont en présence des deux sortes de sites prismatiques

et octaédriques. S'il n'y a qu'une seule sorte d'atomes (U_2S_3 et $\text{Gd}_2\text{S}_3\alpha$ par exemple), ou si les deux atomes métalliques d'un sulfure ternaire sont très différents l'un de l'autre, le lanthanide peut alors indifféremment occuper les sites prismatiques et octaédriques (à l'exception de l'ytterbium III, du lutécium et du scandium qui ont toujours des environnements de type octaédrique).

Pour empirique que soit cette classification, dont la précarité ne nous échappe pas puisqu'elle ne fait intervenir que les premiers voisins, elle permet d'affirmer que, dans leurs sulfures, la géométrie de coordinence préférentielle des terres rares évolue très régulièrement dans la série.

Références

1. L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD ET M. P. PARDO, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 226 (1965).
2. VO VAN TIEN ET P. KHODADAD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 30 (1968).
3. VO VAN TIEN ET P. KHODADAD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1859 (1968).
4. VO VAN TIEN, D. CARRÉ ET P. KHODADAD, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 271, 1571 (1970).
5. VO VAN ET P. KHODADAD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3454 (1971).
6. VO VAN TIEN, thèse doctorat ès sciences, Paris, 1968.
7. N. RODIER, P. LARUELLE ET J. FLAHAUT, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* 269, 1391 (1969).
8. N. RODIER, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 270, 2127 (1970).
9. N. RODIER, thèse doctorat ès sciences, Paris, 1971.
10. N. RODIER ET VO VAN TIEN, à paraître.
11. N. RODIER, à paraître.
12. D. CARRÉ, thèse doctorat ès sciences, Paris, 1970.
13. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* 2, 293 (1949).
14. NGUYEN HUY DUNG, J. ETIENNE ET P. LARUELLE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2433 (1971).
15. C. T. PREWITT ET A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* 7, 1090 (1968).
16. P. BESANÇON ET P. LARUELLE, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 268, 48 (1969).
17. P. BESANÇON, thèse doctorat ès sciences, Paris, 1971.
18. J. G. WHITE, P. N. YOCOM ET S. LERNER, *Inorg. Chem.* 10, 1872 (1967).
19. C. ADOLPHE, *Ann. Chim.* 10, 271 (1965).
20. C. ADOLPHE ET P. LARUELLE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 91, 219 (1968).
21. M. GUITTARD ET A. M. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 751 (1971).
22. R. CHEVALIER, thèse 3^{ème} cycle, Paris, 1968.
23. R. CHEVALIER, P. LARUELLE ET J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 90, 568 (1967).

24. B. F. DECKER ET J. S. KASPER, *Acta Crystallogr.* **10**, 332 (1957).
25. G. COLLIN ET P. LARUELLE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 113 (1971).
26. M. JULIEN-POUZOL ET P. LARUELLE, à paraître.
27. M. PATRIE ET J. FLAHAUT, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **264**, 395 (1967).
28. M. PATRIE ET R. CHEVALIER, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 1061 (1966).
29. F. HULLIGER ET O. VOGT, *Phys. Lett.* **21**, 138 (1966).
30. VO VAN TIEN ET P. KHODADAD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **30** (1969).
31. M. PATRIE, S. M. GOLABI, J. FLAHAUT ET L. DOMANGE, *C. R. Acad. Sci.* **259**, 4039 (1964).