



HAL
open science

**Sur une nouvelle famille de combinaisons des terres
rares de formules Ln_2SiS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$ à Nd) et Ln_2GeS_5
($\text{Ln} = \text{La}$)**

Annick Michelet, Guy Perez, Jean Etienne, Monique Darriet-Duale

► **To cite this version:**

Annick Michelet, Guy Perez, Jean Etienne, Monique Darriet-Duale. Sur une nouvelle famille de combinaisons des terres rares de formules Ln_2SiS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$ à Nd) et Ln_2GeS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques, 1970, 271, pp.513-515. hal-00111168

HAL Id: hal-00111168

<https://hal.science/hal-00111168>

Submitted on 3 Nov 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de combinaisons des terres rares de formules Ln_2SiS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$ à Nd) et Ln_2GeS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$). Note (*) de Mlle ANNICK MICHELET, MM. GUY PEREZ, JEAN ÉTIENNE et Mme MONIQUE DARRIET-DUALE, présentée par M. Henri Moureu.*

L'étude des systèmes $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-SiS}_2$ et $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ a montré l'existence d'une nouvelle série de composés de formules Ln_2SiS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$ à Nd) et Ln_2GeS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$ seulement) dont le réseau monoclinique a pour groupe spatial $\text{P } 2_1/b$.

Nous avons jusqu'ici caractérisé, dans les systèmes formés entre les sulfures des terres rares Ln_2S_3 et le sulfure de germanium GeS_2 , les deux familles de combinaisons suivantes :

$\text{Ln}_6\text{Ge}_{2,5}\text{S}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ à Ho et Y) ⁽³⁾, hexagonal de type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$ ⁽⁴⁾;
 $\text{Ln}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Gd) ⁽²⁾, rhomboédrique de structure inconnue.

Parallèlement, nous avons obtenu dans les systèmes correspondants formés par la sulfure de germanium GeS_2 , deux familles isotypes des précédentes :

$\text{Ln}_6\text{Si}_{2,5}\text{S}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Dy et Y) ⁽³⁾;
 $(\text{Ln}_4\text{Si}_3\text{S}_{12})$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ à Cd) ⁽⁴⁾.

Nous présenterons dans cette Note une nouvelle famille correspondant aux formules Ln_2SiS_5 et Ln_2GeS_5 . Ces composés n'existent qu'avec les lanthanides légers : du lanthane au néodyme dans le cas des dérivés du silicium, pour le seul lanthane dans le cas du germanium.

Ils sont préparés suivant les techniques déjà décrites [⁽¹⁾, ⁽²⁾], par union directe du sulfure de lanthanide Ln_2S_3 , de silicium ou de germanium et de soufre élémentaire en ampoule de silice scellée.

De même que pour les familles précédentes, les caractéristiques cristallines de cette nouvelle famille ont été établies à partir du dérivé du germanium pour lequel il est plus aisé d'obtenir des monocristaux par chauffe aux environs de la température de fusion suivie d'un refroidissement lent. Les difficultés rencontrées dans la préparation de monocristaux de dérivés de silicium sont liées, d'une part, à leurs points de fusion plus élevés, et d'autre part, à la forte tension de vapeur du sulfure de silicium qui entraîne une forte dissociation des dérivés ternaires fondus.

Le monocristal de La_2GeS_5 a été étudié par les méthodes de Weissenberg et de précession, avec le rayonnement K_α du molybdène. Le réseau est monoclinique.

Les paramètres déterminés sur ces clichés valent, de façon approchée :

$$a = 7,86 \text{ \AA}; \quad b = 7,63 \text{ \AA}; \quad c = 12,69 \text{ \AA}; \quad \gamma = 101^\circ 40'.$$

TABLEAU I.

θ° .	d .	Intensités relatives.	Indices.	θ° .	d .	Intensités relatives.	Indices.
5,90...	7,49	8	0 1 0	15,88...	2,815	46	$\bar{2}$ 1 3
6,83...	6,47	4	0 $\bar{1}$ 1				0 2 3
8,15...	5,43	4	$\bar{1}$ 1 1				1 2 2
8,95...	4,951	12	1 0 2	16,06...	2,784	28	$\bar{1}$ 2 3
9,16...	4,838	2	0 1 2	16,42...	2,725	50	$\bar{2}$ 2 2
9,55...	4,643	7	1 1 1	17,52...	2,559	37	2 1 3
10,12...	4,384	5	$\bar{1}$ 1 2	17,68...	2,536	56	$\left\{ \begin{array}{l} 1 2 3 \\ 3 0 1 \end{array} \right.$
11,38...	3,904	44	1 1 2	17,88...	2,509	35	0 3 0
11,82...	3,760	75	0 2 0				0 3 1
12,00...	3,705	57	$\left\{ \begin{array}{l} 0 1 3 \\ 2 0 1 \\ 1 0 3 \end{array} \right.$	18,23...	2,462	55	$\left\{ \begin{array}{l} 2 0 4 \\ \bar{2} 2 3 \end{array} \right.$
12,33...	3,607	54	0 2 1				0 1 5
12,80...	3,477	20	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} 1 3 \\ \bar{1} 2 1 \end{array} \right.$	18,53...	2,424	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 2 4 \\ 1 0 5 \\ \bar{2} 1 4 \end{array} \right.$
13,90...	3,206	69	$\left\{ \begin{array}{l} 0 0 4 \\ 1 1 3 \\ 2 1 0 \end{array} \right.$	19,18...	2,344	29	$\bar{1}$ 3 2
14,36...	3,104	11	2 1 1	19,38...	2,321	16	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 3 0 \\ 0 3 2 \end{array} \right.$
14,88...	3,000		$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 2 0 \\ \bar{2} 2 1 \end{array} \right.$	19,70...	2,285	62	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 2 \\ \bar{2} 3 1 \end{array} \right.$
15,21...	2,936	12	0 1 4				
15,61...	2,864	34	$\left\{ \begin{array}{l} 2 0 3 \\ 2 1 2 \end{array} \right.$				

TABLEAU II.

La_2GeS_5 .	La_2SiS_5 .	Ce_2SiS_5 .	Pr_2SiS_5 .	Nd_2SiS_5 .
Paramètre a (Å).				
7,887 \pm 0,004	7,857 \pm 0,004	7,798 \pm 0,004	7,775 \pm 0,004	7,740 \pm 0,004
Paramètre b (Å).				
7,675 \pm 0,004	7,606 \pm 0,004	7,540 \pm 0,004	7,514 \pm 0,004	7,480 \pm 0,004
Paramètre c (Å).				
12,720 \pm 0,004	12,627 \pm 0,004	12,524 \pm 0,004	12,489 \pm 0,004	12,434 \pm 0,004
Paramètre γ .				
101°34 \pm 0,02	101°55 \pm 0,02	101°60 \pm 0,02	101°62 \pm 0,02	101°66 \pm 0,02

Les réflexions observées remplissent les conditions :

$$h k 0, \quad h = 2n,$$

$$0 0 l, \quad l = 2n,$$

ce qui conduit au groupe spatial $P 2_1/b$.

Il est nécessaire de placer quatre masses formulaires par maille pour obtenir l'accord de la masse spécifique ($4,55 \text{ g/cm}^3$) et de la densité mesurée ($4,45 \pm 0,05$). La structure de ce composé est actuellement étudiée par Mazurier, Étienne et Laruelle.

Le tableau I donne l'indexation des diffractogrammes et les intensités déduites de la surface des pics de diffraction.

Les paramètres des composés de cette famille calculés à partir des raies d'indices univoques à l'aide d'un programme des moindres carrés, sont donnés au tableau II.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(¹) G. PEREZ et M. DUALE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 984.

(²) A. MICHELET, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 753.

(³) A. MICHELET et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 326.

(⁴) D. DE SAINT-GINIEZ, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

*(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
et Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie de Paris,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6^e;*

*Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux,
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)*